

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

VISCOSIDADE DE COMPOSTOS E MISTURAS GRAXAS:

Determinação Experimental e Desenvolvimento de uma
Metodologia de Predição

Juliana Rabelo
Engenheira de Alimentos

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
Orientador

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

Campinas, outubro de 2005

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

R112v Rabelo, Juliana
Viscosidade de compostos e misturas graxas: determinação experimental e desenvolvimento de uma metodologia de predição / Juliana Rabelo. – Campinas, SP: [s.n.], 2005.

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

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

(cars/fea)

Título em inglês: Viscosity of fatty compounds and mistures: experimental measurement and development of a predictive aproach.

Palavras-chave em inglês (Keywords): Viscosity, Fatty compounds, Triacylglycerols, Vegetable oils

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Antonio José de Almeida Meirelles

Eduardo Caldas Batista

Cíntia Bernardo Gonçalves

Luiz Antonio Viotto

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles

DEA/FEA/UNICAMP

Orientador

Prof. Dr. Luiz Antonio Viotto

DEA/FEA/UNICAMP

Membro titular

Prof. Dr. Eduardo A. C. Batista

DEA/FEA/UNICAMP

Membro titular

Prof. Dra. Cíntia Bernardo Gonçalves

DEA/FZEA/USP

Membro titular

"

R

enda-se como eu me rendi

Mergulhe no que você não conhece, como eu mergulhei

Não se preocupe em entender

Viver ultrapassa todo e qualquer entendimento. "

Clarice Lispector

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para este trabalho. Em especial gostaria de agradecer:

- Ao Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles, pela inteligência, brilhantismo, amizade, e, acima de tudo, pela paciência.
- À minha mãe, pelo amor, por não me deixar fraquejar e pelo controle constante.
- Ao meu pai, por desde a mais tenra idade me dar o sonho de estudar na UNICAMP, e me fazer entender que uma pessoa não deve parar de estudar nunca.
- Ao meu filho Gustavo, por entender carinhosamente todas as tardes e noites em que tive que permanecer distante.
- Ao Julio, pelo seu amor incondicional e constante, pela sua mão sempre presente para que eu pudesse me agarrar.
- Aos membros da banca: Eduardo, Cíntia e Viotto, que foram tão presentes em todo o processo de realização deste projeto e pela preciosa amizade conquistada.
- Acima de todos a Roberta, por acreditar quando todos achavam ser impossível (inclusive eu!), por me proteger como um anjo da guarda, por transformar tudo isso em realidade... e principalmente por mais uma vez provar que a amizade é a mais valiosa de todas as armas. Todas as vezes em que duvidei do caminho, mantive o passo por um único motivo: não decepcionar você.

Sumário

Lista de Símbolos	xi
RESUMO	xiii
SUMMARY	xiv
CAPITULO 1	1
1.1. INTRODUÇÃO	1
1.2. OBJETIVOS	4
CAPITULO 2	5
REVISÃO BIBLIOGRAFICA	5
2.1. ÓLEOS VEGETAIS E ÁCIDOS GRAXOS	5
2.2. obtenção/ PROCESSAMENTO	8
2.2.1.Obtenção e processamento de óleos vegetais e seus derivados	8
Extração do óleo vegetal	9
Refino	9
Desodorização	11
2.3. A VISCOSIDADE E MÉTODOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS	12
2.3.1. Viscosidade	12
2.3.2. Métodos de Predição da Viscosidade e Métodos de Contribuição de Grupos	14
Modelo de SASTRI e RAO (1992)	15
Modelo de JOBACK e REID (1987)	15
Modelo de RABELO et al. (2000)	16
Modelo proposto por CERIANI e MEIRELLES (2004)	17
2.4. MODELAGEM DA VISCOSIDADE	17
2.4.1. Predição da Viscosidade de Compostos Graxos Puros	17
2.4.2. Predição da Densidade de Substâncias Graxas Puras	20
2.4.3. Predição da Viscosidade de Misturas	22
2.4.3.1. Modelos Preditivos Baseados na Fração Molar	22
Regra de Kay [AZIAN et al. 2001]	22
Modelo de KENDALL e MONROE (1917)	23
2.4.3.2.Modelo de CAO et al. (1993)	23
CAPITULO 3	29
DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO	29
3.1. REALIZAÇÃO DAS MEDIDAS EXPERIMENTAIS	29
3.1.1.Tratamento dos dados	30
3.2. OBTENÇÃO E SELEÇÃO DO BANCO DE DADOS	31
3.3. METODOLOGIA PARA AJUSTE DOS PARÂMETROS DO MODELO PARA COMPOSTOS GRAXOS PUROS	32
3.4. METODOLOGIA PARA CÁLCULO DA VISCOSIDADE DE MISTURAS GRAXAS	33
CAPITULO 4	35
RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1.RESULTADOS EXPERIMENTAIS	35

4.2. MODELO DE VISCOSIDADE DOS COMPOSTOS GRAXOS PUROS _____	44
4.2.1. Ajuste dos parâmetros e desvios globais _____	44
4.2.2. Ácidos Graxos Saturados _____	49
4.2.3. Ácidos Graxos Insaturados _____	52
4.2.4. Triacilgliceróis saturados e insaturados _____	55
4.2.5. Álcoois Graxos _____	60
4.2.6. Ésteres Graxos _____	62
4.2.7. Análise Qualitativa do Modelo Desenvolvido para Predição da Viscosidade de Compostos Graxos Puros _____	67
Ácidos Graxos _____	68
Triacilgliceróis _____	70
Álcoois Graxos _____	73
Ésteres Graxos _____	75
Análise Qualitativa do Modelo para Diferentes Classes de Compostos Graxos _____	79
4.3. VISCOSIDADE DAS MISTURAS _____	83
4.3.1. Caracterização das Misturas Estudadas _____	84
Sistemas Binários e Sistemas Multicomponentes _____	84
Sistemas Comerciais _____	86
4.3.2. Estudo Comparativo das Predições das Viscosidades de Misturas Graxas _____	89
Misturas Binárias Simples e Complexas _____	90
Misturas Multicomponentes _____	91
Sistemas Comerciais _____	92
4.3.3 Análise do Modelo Desenvolvido para Predição de Compostos Puros na Predição da Viscosidade de Óleos Vegetais _____	93
CAPÍTULO 5 _____	97
CONCLUSÕES _____	97

Índice de Tabelas

Tabela 2.1.1. Composição em ácidos graxos de óleos vegetais [Firestone, 1999]	8
Tabela 3.2.1. Banco de dados de viscosidade de compostos graxos puros utilizados nos ajustes após critério de seleção.	31
Tabela 3.2.2. Banco de dados de viscosidade de misturas binárias envolvendo compostos graxos utilizados na predição de sistemas multicomponentes.	32
Tabela 4.1.2. Viscosidade cinemática (cSt) para mistura binária de ácido oléico (99%) e trilinoleína (99%) na proporção 1:1.	37
Tabela 4.1.3. Viscosidade cinemática (cSt) para mistura binária de ácido linoléico (99%) e trioleína (99%) na proporção 1:1.	38
Tabela 4.1.4. Viscosidade cinemática (cSt) para mistura binária de ácido linoléico (99%) e trilinoleína (99%) na proporção 1:1.	39
Tabela 4.1.5. Viscosidade cinemática (cSt) para mistura binária de ácido cáprico e ácido oléico (99%) nas proporções 1:3 e 1:1.	40
Tabela 4.1.6. Viscosidade cinemática (cSt) para mistura binária de ácido cáprico (99%) e tricaprilina (99%) nas proporções 1:3, 1:1 e 3:1	41
Tabela 4.1.7. Viscosidade cinemática (cSt) para mistura quaternária de ácido cáprico (1)/ ácido oléico (2)/ tricaprilina (3)/ tripalmitina (4) na proporção 1:1:1:1.	42
Tabela 4.1.8. Viscosidade cinemática (cSt) para mistura binária de Ácido Oléico Riedel-deHäen e Óleo de Canola Purilev na proporção 1:1.	43
Tabela 4.2.1.2. Parâmetros ajustados para a Equação 2.4.1.1.	46
Tabela 4.2.1.3. Parâmetros ajustados para as Equações 2.4.1.2 a 2.4.1.5.	46
Tabela 4.2.1.4. Análise da sensibilidade do modelo	47
Tabela 4.2.1.5. Erros gerados em porcentagem para cada modelo estudado.	48
Tabela 4.2.2.1. Desvios percentuais médios entre a viscosidade dinâmica experimental de ácidos graxos saturados e a viscosidade dinâmica calculada com parâmetros ajustados.	49
Tabela 4.2.2.2. Comparação entre os desvios médios.	50
Tabela 4.2.3.1. Desvios percentuais médios entre a viscosidade dinâmica experimental de ácidos graxos insaturados e a viscosidade dinâmica calculada com parâmetros ajustados.	52
Tabela 4.2.3.2. Comparação entre os desvios médios obtidos para cada modelo.	53
Tabela 4.2.4.1. Desvios percentuais médios entre a viscosidade dinâmica experimental de triacilgliceróis e a viscosidade dinâmica calculada com parâmetros ajustados.	56
Tabela 4.2.4.2. Comparação entre os desvios médios obtidos para cada modelo.	59
Tabela 4.2.6.1. Desvios percentuais médios entre a viscosidade dinâmica experimental de Metil-ésteres graxos e a viscosidade dinâmica calculada com parâmetros ajustados.	62
Tabela 4.2.6.2. Desvios percentuais médios entre a viscosidade dinâmica experimental de Etil-ésteres graxos e Propil – ésteres, e a viscosidade dinâmica calculada com parâmetros ajustados.	63
Tabela 4.3.1.1 Caracterização dos Sistemas Binários	85
Tabela 4.3.1.2. Caracterização dos Sistemas Multicomponentes	85
Tabela 4.3.1.3 Composição do Ácido Oleico Comercial e do Óleo de Canola	86
Tabela 4.3.1.4. Composição estimada em triacilgliceróis para o Óleo de Canola	87
Tabela 4.3.1.5. Composição estimada em triacilgliceróis para o Óleo de Milho Tipo A	87
Tabela 4.3.1.6. Composição estimada em triacilgliceróis para o Óleo de Milho Tipo B	87
Tabela 4.3.1.7. Composição estimada em triacilgliceróis para o Óleo de Coco Tipo A	88
Tabela 4.3.1.8. Composição estimada em triacilgliceróis para o Óleo de Coco Tipo B	88
Tabela 4.3.2.1. Modelos preditivos adotados	89
Tabela 4.3.2.2. Desvios percentuais médios entre as viscosidades cinemática experimental e calculada para misturas binárias.	90
Tabela 4.3.2.3. Desvios percentuais médios entre as viscosidades cinemática experimental e calculada para misturas multicomponentes.	91

Tabela 4.3.2.4. Desvios percentuais médios entre as viscosidades cinemática experimental e calculada para sistemas comerciais. _____	92
Tabela 4.3.3.2. Desvios percentuais médios entre as viscosidades cinemática experimental e calculada para o pseudocomponente representativo de cada óleo vegetal. _____	94

Índice de Figuras

Figura 2.1.1 – Composição de óleos vegetais quanto à presença de insaturações. _____	7
Figura 2.4.1.1. Logaritmo da Viscosidade de Ésteres Isômeros _____	20
Figura 4.1.1. Viscosidade cinemática da mistura ácido oleico/ trioleína _____	36
Figura 4.1.2. Viscosidade cinemática da mistura ácido oleico/ trilinoleína _____	37
Figura 4.1.3. Viscosidade cinemática da mistura ácido linoleico/ trioleína _____	38
Figura 4.1.4. Viscosidade cinemática da mistura ácido linoleico/ trilinoleína _____	39
Figura 4.1.5. Viscosidade cinemática da mistura ácido cáprico/ ácido oleico _____	40
Figura 4.1.6. Viscosidade cinemática da mistura ácido cáprico/ tricaprilina _____	41
Figura 4.1.7. Viscosidade cinemática da mistura ác. cáprico / ác. oleico/ tricaprilina/ tripalmitina _____	42
Figura 4.1.8. Viscosidade cinemática da mistura Ácido Oleico Riedel-deHäen e Óleo de Canola Purilev _____	43
Figura 4.2.2.2. Viscosidade dinâmica de ácidos graxos saturados em função da da temperatura. Pontos experimentais e curvas preditas pelo modelo proposto. _____	51
Figura 4.2.3.2. Viscosidade dinâmica de ácidos graxos insaturados em função da temperatura. Pontos experimentais e curvas preditas pelo modelo proposto. _____	54
Figura 4.2.4.2. Viscosidade dinâmica de triacilgliceróis saturados em função da da temperatura. Pontos experimentais e curvas preditas pelo modelo proposto. _____	57
Figura 4.2.4.3. Logaritmo viscosidade dinâmica de triacilgliceróis insaturados em função do inverso da temperatura. Pontos experimentais e curvas preditas pelo modelo proposto. _____	57
Figura 4.2.4.4. Viscosidade dinâmica de triacilgliceróis insaturados em função da temperatura. Pontos experimentais e curvas preditas pelo modelo proposto. _____	58
Figura 4.2.5.1. Logaritmo da viscosidade dinâmica de álcoois graxos em função do inverso da temperatura. Pontos experimentais e curvas preditas pelo modelo proposto. _____	61
Figura 4.2.5.2. Viscosidade dinâmica de álcoois graxos em função da temperatura. Pontos experimentais e curvas preditas pelo modelo proposto. _____	61
Figura 4.2.6.1. Logaritmo viscosidade dinâmica de metil-ésteres graxos em função do inverso da temperatura. Pontos experimentais e curvas preditas pelo modelo proposto. _____	64
Figura 4.2.6.2. Viscosidade dinâmica de metil-esteres graxos em função da temperatura. Pontos experimentais e curvas preditas pelo modelo proposto. _____	65
Figura 4.2.6.3. Logaritmo viscosidade dinâmica de etil-ésteres graxos em função do inverso da temperatura. Pontos experimentais e curvas preditas pelo modelo proposto. _____	65
Figura 4.2.6.4. Viscosidade dinâmica de etil-esteres graxos em função da temperatura. Pontos experimentais e curvas preditas pelo modelo proposto. _____	66
Figura 4.2.6.6 Viscosidade dinâmica do p-oleato em função da temperatura. Pontos experimentais e curva predita pelo modelo proposto. _____	67
Figura 4.2.7.1. Análise qualitativa do modelo para ácidos graxos saturados. _____	69
Figura 4.2.7.3. Análise qualitativa do modelo para triacilgliceróis saturados _____	71
Figura 4.2.7.4. Análise qualitativa do modelo para triacilgliceróis insaturados. _____	73

LISTA DE SÍMBOLOS

F	Força	N
A	Área entre as placas	m ²
V	Velocidade do fluido	m/s
Y	Distância entre as placas	m
T	Temperatura Absoluta	K
MW	Peso Molecular do Ácido Graxo	gmol
A, B, C	Parâmetros determinados com base nos dados experimentais (equação 2.3.4)	
A ₁ , A ₂ , A ₃ , A ₄ , B ₁ , C ₁ , C ₂ , C ₃	Parâmetros determinados com base nos dados experimentais (equações 2.3.5 a 2.3.7)	
n _c	Número de carbonos	
n _d	Número de duplas ligações	
n _k	Número de grupos k no componente i	
A, B, C, D	Parâmetros ajustados pelo modelo (equação 2.4.1.1)	
M _i	Peso Molecular do componente i	
Q	Termo de correção	
q	Função da temperatura	
N _{cs}	Número de carbonos da fração substituinte	
s ₀ , s ₁	Parâmetros ajustados pelo modelo (equação 2.4.1.5)	
f ₀ , f ₁	Parâmetros de ajuste (equação 2.4.1.4)	
Zra	Parâmetro de Racket	
Tr	Temperatura reduzida	K
Tc	Temperatura crítica	K
Pc	Pressão crítica	Bar
R	Constante dos gases ideais	
Mtag	Peso Molecular do triacilglicerol	gmol
x _i	Fração molar do componente i	
r _i	Parâmetro de volume da molécula i	
R _k	Parâmetro de volume para o grupo k	
Q _k	Parâmetro de área superficial para o grupo k	
M	Peso Molecular da Mistura	gmol
a _{mn}	Parâmetros energético de interação binária entre os grupos m e n	
q _i	Fração de área para a molécula i	
X _k	Fração molar do grupo k	
FOB	Função Objetivo	
N	Número total de pontos experimentais	

Letras gregas

η	Viscosidade dinâmica	Cp
ν	Viscosidade cinemática	cSt
ρ	Densidade do fluido	

η_a, η_b	Parâmetros para a contribuição de cada grupo (equação 2.3.3)
$\alpha, \beta, \gamma, \delta$	Parâmetros de ajuste (Equação 2.4.1.3)
ξ_1	Função do número de carbonos
ξ_2	Descreve a diferença entre ésteres graxos isômeros
ν_{mist}	Viscosidade cinemática da mistura
ν_i	Viscosidade cinemática do componente i
ξ_i^c	Contribuição combinatorial do componente i
ξ_i^R	Contribuição residual do componente i
$\nu_k^{(i)}$	Número de grupos K na molécula i
ϕ_i	Fração de volume do componente i
Ξ_{ki}	Viscosidade residual do grupo k para um componente i quando em uma mistura
$\Xi_{ki}^{(i)}$	Viscosidade residual do grupo k para um componente i quando em uma solução contendo apenas o componente i puro
ψ_{mn}	Parâmetro de interação binária entre os grupos m e n
θ_k	Fração de área do grupo k
θ_{mn}	Composição local dos grupos
η_{exp}	Viscosidade dinâmica experimental
η_{cal}	Viscosidade dinâmica calculada
η^i	Viscosidade dinâmica do componente i
$\Delta\eta\%$	Desvios percentuais médios

Subíndices

abs	Absoluto
c	Crítica
calc, cal	Calculada
exp	Experimental
i	Componente i
(i)	Solução de referência contendo apenas moléculas do tipo (i)
k	Grupo
n	Número
mist	Mistura
R	Reduzida
tag	triacilglicerol

Sobreíndices

C	Combinatorial
R	Residual
E	Expoente da equação 2.4.1.1

Título: "VISCOSIDADE DE COMPOSTOS E MISTURAS GRAXAS: DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL E DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA DE PREDIÇÃO"

Autor: RABELO, J.¹

Orientador: MEIRELLES, A.J.A.²

1. Aluna da Faculdade de Engenharia de Alimentos/ DEA/ UNICAMP (tese de mestrado)

2. Prof. Dr. da Faculdade de Engenharia de Alimentos/ DEA/ UNICAMP

RESUMO

Com o objetivo de prever e descrever a viscosidade de diferentes compostos graxos e suas misturas, este trabalho desenvolveu um procedimento de cálculo baseado em métodos de contribuição de grupos. Um novo modelo para predição da viscosidade de substâncias graxas puras foi desenvolvido, inspirado no modelo proposto por CERIANI e MEIRELLES (2004) para predição da pressão de vapor. O presente trabalho ajustou parâmetros de contribuição de grupos para o modelo proposto, tomando como base dados experimentais de compostos graxos (ácidos graxos, álcoois graxos, ésteres graxos e triacilgliceróis) presentes na literatura.

Utilizando o método MARQUARD, o ajuste dos parâmetros envolveu a minimização de uma função objetivo que representava o somatório dos desvios relativos entre os valores experimentais e calculados de viscosidade dinâmica de compostos graxos puros. Tal processo foi realizado através de programas desenvolvidos no SAS ® e de planilhas eletrônicas em EXCEL, nas quais podiam ser feitas análises ponto a ponto dos ajustes.

O trabalho envolveu ainda a determinação de um conjunto extenso de dados experimentais de viscosidade de misturas graxas, a caracterização química de óleos vegetais utilizados no teste da capacidade preditiva do modelo e teste dos modelos de estimativa de densidade e de viscosidade de misturas com parâmetros disponíveis na literatura. Confirmada a sua eficiência, este modelo será de interesse para o desenvolvimento de processos e projetos de equipamentos industriais, uma vez que dados de viscosidade de compostos graxos são escassos na literatura.

Palavras Chave: Viscosidade, contribuição de grupos, ácidos graxos, triacilgliceróis e óleos vegetais

Title: "VISCOSITY OF FATTY COMPOUNDS AND MIXTURES: EXPERIMENTAL MEASUREMENT AND DEVELOPMENT OF A PREDICTIVE APPROACH"

Author: RABELO, J. & MEIRELLES, A.J.A.*

UNICAMP/ Universidade Estadual de Campinas/FEA/ DEA/ Campinas, SP Brasil

SUMMARY

This work aims to describe and predict the viscosity of different fatty compounds and their mixtures by developing a predictive model based on the concept of group contribution. A new model developed in this work was based in the method suggested by CERIANI e MEIRELLES (2004) for vapor pressure prediction. All the group parameters have been adjusted based on experimental data for fatty acids, fatty alcohols, fatty esters and triacylglycerols.

Using the method of MARQUARD, the adjustment of parameters have minimized an objective function which is based on the sum of the relative deviation between the experimental and calculated values of the dynamic viscosity of fatty compounds. The softwares used for this work was SAS ® and EXCEL.

This work has also determined an extensive experimental data bank of viscosities of fatty compounds mixtures. Some models of densities and viscosities found in the literature have been tested. The method suggested in this work can be a valuable tool for the design of industrial equipments of the oil industry, since such experimental data are relatively scarce in the literature.

Keywords: Viscosity, group contribution, fatty compounds, acylglycerols and vegetable oils

CAPITULO 1

1.1. INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais são elementos importantes na nutrição humana, devido ao seu alto teor energético e a presença de vitaminas, ácidos graxos essenciais e antioxidantes. O óleo bruto é extraído de polpa de frutas ou de sementes oleaginosas.

Os óleos vegetais brutos são compostos predominantemente por triacilgliceróis e, em menor proporção, por mono- e diacilgliceróis, ácidos graxos livres, pigmentos, esteróis, tocoferóis, fosfolipídeos e proteínas. Estes compostos minoritários são normalmente removidos por operações de degomagem, desacidificação, branqueamento e desodorização, etapas designadas pelo termo genérico de refino. O objetivo do processamento é a remoção das impurezas e de compostos indesejáveis, com menor dano possível aos triacilgliceróis e compostos nutracêuticos, como tocoferóis. Do ponto de vista industrial, os ácidos graxos e os triacilgliceróis são produtos oleoquímicos de grande relevância, sendo utilizados de forma direta ou através de seus derivados. Neste contexto, o conhecimento de suas propriedades físicas, como por exemplo a sua viscosidade, calor específico e pressão de vapor, contribui para a otimização de processos, tanto na obtenção quanto na industrialização de óleos vegetais em geral. A determinação experimental de tais propriedades físicas exige equipamentos e pessoas especializadas, sendo os procedimentos necessários geralmente demorados e de custo elevado. Portanto, modelos e equações que sejam capazes de predizê-las são de grande utilidade no projeto e avaliação de equipamentos e processos.

A escassez de dados experimentais revela a necessidade de se obter modelos genéricos para prever as propriedades físicas desta classe de

compostos. Trabalhos disponíveis na literatura utilizam o conceito de contribuição de grupos para a predição da viscosidade de substâncias puras e misturas.

O presente trabalho consiste em aplicar modelos baseados no conceito de contribuição de grupos para descrever e prever a viscosidade de compostos graxos. A viscosidade de compostos puros (ácidos graxos, álcoois, ésteres graxos e triacilgliceróis) foi predita a partir de um método baseado no modelo de CERIANI e MEIRELLES (2004), para a predição da pressão de vapor destes compostos, tendo seus parâmetros ajustados com base nos dados experimentais determinados neste trabalho e disponíveis na literatura. O modelo GC-UNIMOD (CAO *et al.* 1993), baseado no UNIFAC, o modelo proposto por KENDALL e MONROE (1917) e a Regra de Kay, sugerida por AZIAN *et al.* (2001), foram utilizados para a predição da viscosidade de misturas desses compostos

A idéia fundamental do conceito de contribuição de grupos consiste em considerar uma mistura, ou composto qualquer, como um conjunto de grupos funcionais presentes nas moléculas que a constituem. Desta forma, suas propriedades são resultantes do somatório da contribuição de cada um desses grupos e de suas interações, representadas através de parâmetros de contribuição e interação entre os grupos, ajustados com base nos dados experimentais das substâncias de interesse.

Essa generalização, característica do método, nem sempre consegue prever com boa precisão as propriedades experimentais dos compostos, pois considera a influência de determinado grupo sempre igual, independente da molécula a que este pertença. Sendo assim, a restrição da diversidade de compostos no banco de dados experimentais permite geralmente um melhor ajuste dos dados. Este trabalho no entanto, tem como objetivo obter um grupo de parâmetros para descrever a viscosidade de um banco de dados contendo diferentes classes de compostos (ácidos graxos, álcoois graxos, ésteres graxos e

triacilgliceróis), mas todos com a característica comum de serem freqüentes nos processamentos de interesse da indústria de óleos. Essa metodologia aumenta a vantagem genérica de predição do presente modelo, como por exemplo sua extensão para acilgliceróis parciais (mono e di) presentes em óleos vegetais em geral.

1.2. OBJETIVOS

Com base em dados experimentais de viscosidade de compostos graxos, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver um procedimento de cálculo, baseado no conceito de contribuição de grupos, para descrever e prever a viscosidade de compostos graxos e suas misturas, em uma faixa de temperatura de 20 a 90°C, voltando a sua atenção para compostos insaturados e polinsaturados, e misturas (para diferentes composições e concentrações), envolvendo as diferentes classes de compostos presentes no processamento de óleos vegetais.

Este trabalho envolveu ainda a determinação de um conjunto de dados experimentais de viscosidade de misturas graxas, a caracterização química de óleos vegetais a serem utilizados no teste da capacidade preditiva do modelo, o teste dos modelos de estimativa de densidade e viscosidade com parâmetros disponíveis na literatura.

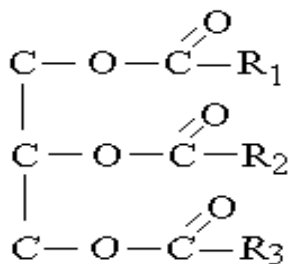
CAPITULO 2

REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1. ÓLEOS VEGETAIS E ÁCIDOS GRAXOS

O panorama mundial da produção de óleos vegetais mostra que o Brasil tem um papel de destaque no setor. O país é responsável por 22% da produção mundial de soja, ocupando o segundo lugar em termos de produção e exportação mundiais deste grão [ABIOVE, 2005], além de ser o segundo maior exportador de óleo de algodão [JONES & KING, 1996]. No ano de 2002, a capacidade instalada de processamento de oleaginosas era de 110.560 toneladas/dia, estando concentrada principalmente na região Sul do país [ABIOVE, 2005].

Os óleos vegetais são substâncias líquidas insolúveis em água, que em seu estado bruto consistem predominantemente de triacilgliceróis e ácidos graxos. O triacilglicerol corresponde à molécula de glicerol esterificada nas três posições. O triacilglicerol é dito simples quando os três ácidos graxos são iguais, e misto, quando diferentes [SWERN, 1964]. Cerca de 96% do seu peso total é constituído por moléculas de ácidos graxos. Por isso, e também por serem a parte reativa da molécula, os ácidos graxos têm grande influência nas propriedades dos triacilgliceróis. A estrutura química dos triacilgliceróis é representada por:



$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3$
Triacilgliceróis simples

$\text{R}_1 \neq \text{R}_2 \neq \text{R}_3$
Triacilgliceróis mistos

Os ácidos graxos são compostos orgânicos constituídos de uma longa cadeia de carbonos, em cuja extremidade está ligado um grupo carboxil (-COOH). O termo ácido graxo refere-se a todos os ácidos carboxílicos alifáticos saturados e insaturados com cadeia carbônica entre C₆ e C₂₄. A qualquer ácido graxo não ligado a uma molécula de glicerol dá-se o nome de ácido graxo livre [BROCKMANN *et al.*, 1987]. Estes compostos são freqüentemente encontrados na forma de glicerídeos (ésteres carboxílicos com glicerol) e sua estrutura química é representada por:



R- cadeia de hidrocarboneto

saturado $\text{R} \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$

poliinsaturado $\text{R} \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-(\text{CH}=\text{CH})_k$

As propriedades químicas, físicas e biológicas dos óleos e gorduras são determinadas pelo tipo de ácido graxo e sua distribuição na molécula do triacilglicerol. Dados experimentais de propriedades físicas de componentes de óleos e gorduras são bastante escassos na literatura, provavelmente devido à pouca comercialização dessas substâncias puras. Muitos deles não são encontrados em suas formas puras, ou apresentam custo muito elevado quando na forma pura.

Em média, os óleos vegetais brutos contêm 5% de material não-glicerídico, formado por diferentes quantidades de ácidos graxos livres, gomas (fosfatídeos), lecitinas, metais (principalmente ferro, cobre, cálcio e magnésio), peróxidos e outros produtos de reações de oxidação, pigmentos, esteróis, tocoferóis, ceras e umidade [O'BRIEN, 1998]. Parte destas impurezas afetam a estabilidade do produto final em termos de cor, sabor e odor e podem gerar problemas durante o processamento, como a formação de espuma e fumaça.

Os ácidos graxos ocorrem naturalmente em óleos vegetais brutos e sua concentração pode aumentar durante o processamento e estocagem. O teor de ácidos graxos livres é uma boa medida da qualidade do óleo bruto, e seu valor

determina o tratamento necessário para neutralizar a sua acidez [O'BRIEN, 1998]. Durante o refino, o teor de ácidos graxos livres é reduzido a 0,3%, limite máximo de acidez, em massa, expresso em ácido oleico, permitido pela Legislação Brasileira [BRASIL, 1992].

A maior fonte de óleos vegetais são sementes oleaginosas como a soja, o algodão, o amendoim, o girassol, o milho e a canola. De algumas polpas de frutas, como o coco, abacate, palma e oliva, pode-se também extrair óleo vegetal [O'BRIEN, 1998]. **A Tabela 2.1.1.** apresenta a composição percentual média em ácidos graxos de alguns óleos [FIRESTONE, 1999].

Como já foi colocado anteriormente, a variabilidade na composição dos óleos vegetais é alta, tanto em ácidos graxos quanto na porção não-glicerídica. Este fator gera diferenças no processamento a ser seguido nas refinarias. Para uma melhor visualização das diferenças de composição destes óleos, a **Figura 2.1.1** traz a composição em ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poliinsaturados de alguns óleos. Como se pode observar, o óleo de coco é altamente saturado, ao contrário dos óleos de soja e algodão, nos quais os ácidos graxos poliinsaturados predominam.

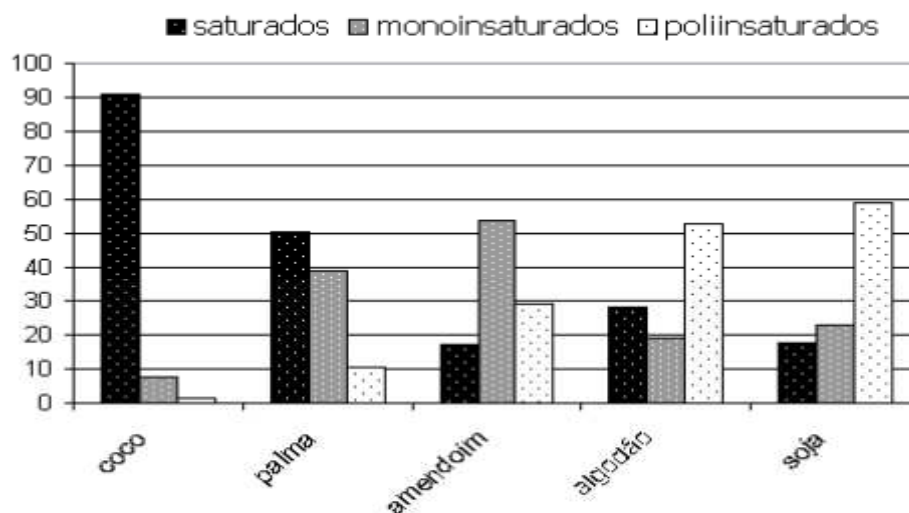


Figura 2.1.1 – Composição de óleos vegetais quanto à presença de insaturações.

Tabela 2.1.1. Composição em ácidos graxos de óleos vegetais [Firestone, 1999]

			M (g/gmol)	Óleos vegetais (% ácidos graxos)			
Ácido graxo				Algodão	Amendoim	Coco	Palma
Capróico	Co	C6:0	116,16	---	---	0-0,6	---
Caprílico	Cp	C8:0	144,22	---	---	4,6-9,4	---
Cáprico	C	C10:0	172,27	---	---	5,5-7,8	---
Láurico	L	C12:0	200,32	0-0,2	0-0,1	45,1-50,3	0,1-1,0
Mirístico	M	C14:0	228,38	0,6-1,0	0-0,1	16,8-20,6	0,9-1,5
Palmitico	P	C16:0	256,43	21,4-26,4	8,3-14,0	7,7-10,2	41,8-46,8
Palmitoleico	Po	C16:1	254,42	0-1,2	0-0,2	---	0,1-0,3
Esteárico	E	C18:0	284,49	2,1-3,3	1,9-4,4	2,3-3,5	4,2-5,1
Oleico	O	C18:1	282,47	14,7-21,7	36,4-67,1	5,4-9,9	37,3-40,8
Linoleico	Li	C18:2	280,45	46,7-58,3	14,0-43,0	0,8-2,1	9,1-11,0
Linolênico	Le	C18:3	278,44	0-0,4	0-0,1	0-0,2	0-0,6
Araquídico	A	C20:0	312,54	0,2-0,5	1,1-1,7	0-0,2	0,2-0,7
Gadoleico	Ga	C20:1	310,53	0-0,1	0,7-1,7	0-0,2	---
Gadolênico	Ge	C20:2	308,51	0-0,1	---	---	---
Behênico	Be	C22:0	340,60	0-0,6	2,1-4,4	---	---
Erúcido	Er	C22:1	338,58	0-0,3	0-0,3	---	---
Docosadienóico	Do	C22:2	336,56	0-0,1	---	---	---
Lignocérico	Lg	C24:0	368,65	0-0,1	1,1-2,2	---	---
Nervônico	Ne	C24:1	366,63	---	0-0,3	---	---

2.2. OBTENÇÃO/ PROCESSAMENTO

2.2.1. Obtenção e processamento de óleos vegetais e seus derivados

Poucos óleos vegetais podem ser consumidos sem terem passado por algum tipo de processamento. Os processos tecnológicos disponíveis para a indústria de óleos vegetais são diversos e permitem mudanças em grande parte de suas propriedades como odor, sabor, cor, estrutura molecular e propriedades termodinâmicas [O'BRIEN, 1998]. A seguir estão discutidas algumas das etapas do processamento de óleos vegetais.

Extração do óleo vegetal

Após as etapas de preparação, as sementes são destinadas ao processo de extração do óleo, que pode ser feito de três maneiras diferentes: prensagem, extração com solvente ou uma combinação das duas. Na extração mecânica, as sementes estão sujeitas a altas temperaturas e pressão que forçam o óleo a sair das células. Em muitos casos, a torta (massa de sementes) resultante contém um certo teor de óleo residual (em geral, de 2 a 3%), que pode ser removido por contato com um solvente. Este processo combinado (extração mecânica + extração com solvente) resulta em um maior rendimento [WILLIAMS & HRON, 1996].

Os solventes devem ser recuperados ao final do processo com o mínimo de perda. O solvente geralmente empregado neste processo é o n-hexano (C_6H_{16}), um hidrocarboneto de petróleo comercialmente chamado de hexana. A maior parte da hexana pode ser removida dos óleos a temperaturas inferiores a 100 °C. Porém, em vista de suas características de inflamabilidade e impacto ambiental, têm-se procurado outros solventes. No entanto, até o presente momento, nenhuma alternativa viável economicamente foi encontrada [ANDERSON, 1996].

O processo de extração é feito com extratores do tipo percolares, nos quais o solvente, colocado em contato direto com as sementes, extrai o óleo. Como resultado tem-se uma mistura de óleo e solvente chamada micela. A recuperação da hexana da micela é feita utilizando-se evaporação e destilação.

Refino

Refino é um termo genérico para as etapas de purificação dos óleos vegetais brutos, e que tem como objetivo remover as impurezas presentes nos

óleos, tais como: ácidos graxos livres, fosfatídeos, pigmentos e traços de metais. Entretanto, nem todas as impurezas são indesejáveis. Os carotenóides e tocoferóis são componentes nutricionalmente importantes e melhoram também a estabilidade oxidativa do óleo. Portanto, sua presença é altamente desejável em óleos e gorduras. O mercado desses produtos nutracêuticos vem aumentando e vários processos têm sido desenvolvidos visando sua preservação no óleo.

A remoção dos ácidos graxos livres (desacidificação) é a mais importante das etapas do processo de purificação de óleos, principalmente devido ao rendimento de óleo neutro nesta etapa, que têm um efeito significativo no custo global final [HAMM, 1992]. A desacidificação de óleos vegetais pode ser realizada por refino químico ou refino físico.

No refino químico, a etapa de desacidificação é efetuada por neutralização com soda cáustica, ocasionando a conversão dos ácidos graxos livres em sabões, que são removidos posteriormente por meio de centrifugação ou decantação [HARTMAN, 1971].

Já o refino físico, consiste na remoção dos ácidos graxos livres por destilação à vácuo com injeção direta de vapor d'água. O método se baseia na diferença considerável entre os pontos de ebulição dos ácidos graxos livres e dos triacilgliceróis à pressão de operação, facilitando a remoção dos primeiros com uma insignificante perda de óleo.

A técnica de desacidificação por extração líquido-líquido tem se mostrado como uma rota alternativa na obtenção de óleos vegetais com teores aceitáveis de ácidos graxos livres. O método consiste na extração dos ácidos graxos livres com álcoois ou outros solventes que tenham uma maior afinidade com os ácidos do que com os triacilgliceróis [BATISTA *et al.*, 1999 a, b]. A razão do potencial deste processo está no fato da perda de óleo neutro no extrato poder ser consideravelmente inferior à perda no refino químico para óleos de acidez

elevada, e também por ser um processo alternativo para óleos aos quais a temperatura normalmente requerida para o refino físico (220 a 270°C) não é aceitável. Além disso, em relação ao refino químico, elimina-se o problema de formação e descarte dos sabões produzidos, e a perda elevada de óleo neutro.

No caso do refino de óleos por destilação com arraste de vapor (refino físico), temperaturas de 240 a 270°C e pressões de 2-4 mm Hg são usadas para atingir a concentração mínima de ácidos graxos livres desejada. Segundo FORMO *et al.* (1979), o grau de insaturação pouco influi na volatilidade dos ácidos, o que dificulta a separação por destilação de ácidos de igual número de carbonos. Como exemplo cita-se o caso dos ácidos oleico e esteárico que industrialmente são muito difíceis de serem separados por destilação devido a proximidade dos seus pontos de ebulição. Nestas situações, é comum transformá-los em ésteres, obtendo assim um aumento na volatilidade relativa e tornando mais amenas as condições de operação do equipamento. O fracionamento de ácidos graxos na forma de ésteres é, portanto, um caminho alternativo e as vezes necessário no processo de separação destes compostos.

Desodorização

O processo de desodorização foi idealizado ao final do século XIX com o objetivo de retirar odores de óleos vegetais, que seriam utilizados como substitutos de gorduras animais em formulações de margarinas [GAVIN, 1978]. Atualmente, a desodorização é um processo quase sempre presente no refino de óleos.

O processo de desodorização está baseado na grande diferença de volatilidade entre o óleo e a maioria das substâncias indesejáveis que afetam o sabor, odor, cor e a estabilidade dos óleos. Nos desodorizadores, o vapor de “stripping” é utilizado para facilitar a mistura de forma que todo o óleo fique

exposto às condições de superfície, onde a vaporização acontece. O tempo requerido é suficiente para que ocorra o branqueamento do óleo por ação térmica. Na prática, para que a diferença entre a pressão de vapor dos triacilgliceróis e dos componentes indesejáveis seja suficientemente grande, a temperatura do óleo deve chegar a valores entre 200 e 275 °C e a pressão do sistema ser menor que 1 kPa (7,5 mmHg) [CARLSON, 1996].

A desodorização é a última etapa do processo de refino do óleo e, por isso, é altamente dependente da qualidade das correntes de entrada. Os principais componentes removidos pela desodorização são os ácidos graxos livres (AGL), cujo teor varia de 0,5 a 5 % em óleos refinados fisicamente, e de 0,1 a 0,5 % em óleos refinados quimicamente. Em casos extremos, o teor de AGL pode chegar a 30 %. Outros componentes removidos ou inativados pelo processo são aldeídos, cetonas, álcoois, esteróis, hidrocarbonetos, diversas substâncias formadas pela degradação térmica de peróxidos e pigmentos, além de compostos odoríferos causados por hidrogenação.

2.3. A VISCOSIDADE E MÉTODOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS

2.3.1. Viscosidade

Considere um fluido contido entre duas placas paralelas de área A e separadas por uma distância Y. Quando uma das placas é movimentada com velocidade V o fluido ganha quantidade de movimento e um perfil de velocidade no fluido é estabelecido. Para que o regime permanente seja atingido, uma força F é necessária e pode ser expressa da seguinte forma:

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{V}{Y} \quad [2.3.1]$$

e a constante de proporcionalidade η é chamada de viscosidade dinâmica do fluido.

Em alguns instrumentos de medida, como, por exemplo, o viscosímetro Cannon-Fenske, o peso do líquido proporciona a força que causa o escoamento e a viscosidade determinada é conhecida como cinemática ν , cuja relação com a viscosidade dinâmica é:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad [2.3.2]$$

onde ρ é a densidade do líquido.

Os óleos devem sua viscosidade relativamente alta às forças intermoleculares de atração entre as longas cadeias das suas moléculas de glicerídeos. Em geral a viscosidade dos óleos decresce com o aumento da insaturação [FORMO *et al.*, 1979].

A viscosidade de óleos e ácidos graxos é amplamente utilizada em projetos de equipamentos e processos industriais. Apresenta importância também em projetos de equipamentos de transferência de calor e dos vários equipamentos empregados no refino e processamento dessas misturas. Trata-se, por exemplo, de um importante parâmetro na eficiência estimada de colunas de destilação para separação de ácidos graxos, na avaliação do desempenho de equipamentos para os refinamentos químicos e físicos de óleos, no projeto de tubulações e equipamentos de bombeamento, nos processos de extração de óleos por solvente ou por prensagem, dentre outros.

Existem poucos dados na literatura referentes à viscosidade de ácidos graxos puros e suas misturas, sendo estes em geral correlacionados em função somente da temperatura. Esta escassez de dados é ainda maior em relação aos ácidos graxos e triacilgliceróis insaturados. Alguns resultados experimentais

podem ser encontrados em FERNANDEZ *et al.* (1976), em NOUREDDINI *et al.* (1992), e em VALERI e MEIRELES (1995, 1997). Esta ausência de dados ressalta a conveniência de se encontrar um modelo matemático preditivo para a viscosidade de tais compostos puros e suas misturas.

2.3.2. Métodos de Predição da Viscosidade e Métodos de Contribuição de Grupos

Os modelos baseados no conceito de contribuição de grupos estimam as propriedades de uma mistura ou substância qualquer tratando-a como uma solução de grupos funcionais das moléculas que as constituem. Sendo assim, cada propriedade física ou química é considerada como a soma das contribuições feita por cada um destes grupos e por suas interações.

As contribuições de grupos são representadas através de parâmetros de contribuição de grupos, ajustados com base em dados experimentais das substâncias de interesse.

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

Modelo de SASTRI e RAO (1992)

SASTRI e RAO (1992) propuseram uma correlação para estimar a viscosidade dinâmica η de compostos, baseada na sua relação com a pressão de vapor. A viscosidade à temperatura normal de ebulição (T_b) é relacionada à estrutura química e com a ajuda de parâmetros adicionais pode ser estendida a temperaturas acima e abaixo da temperatura normal de ebulição. O conhecimento da pressão de vapor dos compostos graxos é fundamental para o desenvolvimento do modelo. Dados experimentais de pressão de vapor para compostos graxos são escassos, constituindo um problema para a aplicação deste modelo no presente trabalho.

Modelo de JOBACK e REID (1987)

JOBACK e REID (1987) propuseram um método simples de contribuição de grupos para prever onze propriedades físicas de substâncias puras, entre elas a viscosidade dinâmica. Este método é baseado no número de vezes que os grupos aparecem na molécula, tendo sido associados dois parâmetros (η_a e η_b) para a contribuição de cada grupo. No caso da viscosidade, o modelo apresenta ainda uma dependência em relação à temperatura (T) e ao peso molecular (MW), sendo representado pela equação:

$$\eta = MW \cdot \exp\{[\sum(\eta_a) - 597,82]/T + \sum(\eta_b) - 11,202\} \quad [2.3.3]$$

onde $\sum$ corresponde à somatória do produto entre o número de vezes que os grupos aparecem na molécula e a sua contribuição.

Todos os modelos baseados no conceito de solução de grupos, ou contribuição de grupos, são necessariamente aproximados, pois admitem que a influência de um determinado grupo "k" qualquer é única, independente da molécula a que ele pertença (álcoois, ésteres, cetonas, ácidos, glicerídeos, etc.).

Com essa generalização nem sempre se consegue prever com boa confiabilidade as propriedades de todas as classes de compostos ou mesmo de compostos específicos dentro de cada classe.

Modelo de RABELO *et al.* (2000)

Inspirado em trabalho anterior desenvolvido no Laboratório de Extração Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio (CRUZ *et al.*, 2000), RABELO *et al.* (2000) sugeriram um modelo empírico para a predição da viscosidade dinâmica de compostos graxos puros. A viscosidade η para cada composto graxo puro é predita em cP (10^{-3} Pa.s) e está relacionada com a temperatura pela seguinte expressão:

$$\ln \eta = A + B/(T-C) \quad [2.3.4]$$

onde T representa a temperatura absoluta, e A, B, C são parâmetros determinados com base nos dados experimentais disponíveis. Cada um dos parâmetros A, B, C, para ácidos graxos ou triacilgliceróis, está relacionado com o número de carbonos e de insaturações presentes em cada molécula:

$$A = (A_1 - A_2)/\{1 + \exp[(n_C - A_3)/A_4]\} + A_2 + A_5 \cdot n_D^2 \quad [2.3.5]$$

$$B = B_1 \quad [2.3.6]$$

$$C = C_1 + C_2 \cdot n_C + C_3 \cdot n_D \quad [2.3.7]$$

onde n_C e n_D correspondem, respectivamente, ao número de carbonos, incluindo o glicerol no caso de triacilgliceróis, e ao número de duplas ligações presentes no composto.

Embora este modelo não seja a rigor um método de contribuição de grupos, ele também tem caráter preditivo para as duas classes de compostos graxos representadas.

Modelo proposto por CERIANI e MEIRELLES (2004)

CERIANI e MEIRELLES (2004) propuseram um modelo baseado no conceito de contribuição de grupos para predição de pressão de vapor, o qual apresenta um mesmo conjunto de parâmetros para uma variada gama de compostos graxos. Este modelo foi investigado e adaptado neste trabalho para predição da viscosidade de compostos graxos puros. A modelagem da viscosidade adotada é comentada no item 2.4. a seguir.

2.4. MODELAGEM DA VISCOSIDADE

2.4.1. Predição da Viscosidade de Compostos Graxos Puros

Inspirado em trabalho anterior desenvolvido no EXTRAE [CERIANI e MEIRELLES, 2004] e buscando um método mais genérico para a predição da viscosidade dinâmica, este trabalho propõe um novo modelo para a predição da viscosidade de compostos graxos puros.

Este modelo se destacou junto aos outros modelos disponíveis na literatura não só pelos bons resultados obtidos, mas também pelo fato de trabalhar com um conjunto único de parâmetros para um banco de dados envolvendo diferentes classes de compostos graxos.

A partir de dois modelos, propostos por BOKIS *et al.* (1999) e por TU (1996), baseados na equação de Clausius-Clapeyron [BOKIS *et al.* 1999], CERIANI e MEIRELLES (2004) sugeriram uma equação preditiva da pressão de vapor. O modelo de BOKIS *et al.* (1999) despertou interesse em vista dos bons resultados apresentados pelos autores para oligômeros, ácidos e álcoois graxos. BOKIS *et al.* (1999) sugeriram a inclusão de um termo de perturbação que descreve a influência do comprimento da cadeia combinada com a presença e frequência dos grupos sobre a pressão de vapor do composto. Já TU (1996)

sugere um efeito adicional devido à presença de algumas estruturas moleculares (duplas ligações, ramificações) e agrupou esta correção no termo Q .

Seguindo as idéias destes autores, este trabalho desenvolveu a equação de correlação da viscosidade dinâmica η (cP) e temperatura T (K) como se segue:

$$\ln \eta_i = \sum_k N_k^{E_k} \cdot \left(A_{1k} + \frac{B_{1k}}{T} - C_{1k} \cdot \ln T - D_{1k} \cdot T \right) + \left[M_i \cdot \sum_k N_k^{E_k} \cdot \left(A_{2k} + \frac{B_{2k}}{T} - C_{2k} \cdot \ln T - D_{2k} \cdot T \right) \right] + Q \quad [2.4.1.1]$$

onde: N_k representa o número de vezes que o grupo K aparece na molécula, o índice E é um parâmetro que representa o tipo de relação (linear ou quadrática) entre cada grupo característico e a viscosidade, M_i é o peso molecular do composto i , e A , B , C e D são os parâmetros ajustados pelo modelo. Q é o termo de correção dado por

$$Q = \xi_1 \cdot q + \xi_2 \quad [2.4.1.2]$$

Na Equação 2.4.1.2, q é função da temperatura, como mostrado abaixo:

$$q = \alpha + \frac{\beta}{T} - \gamma \cdot \ln(T) - \delta \cdot T \quad [2.4.1.3]$$

onde α , β , γ e δ são parâmetros ajustados pelo modelo.

O efeito dos grupos funcionais na viscosidade é corrigido pelo termo Q de acordo com o número total de átomos de carbono N_c na molécula (Equação 2.4.1.4).

$$\xi_1 = f_0 + N_c \cdot f_1 \quad [2.4.1.4]$$

onde f_0 e f_1 são parâmetros de correção para cada classe de compostos.

O termo ξ_2 descreve as diferenças na viscosidade de ésteres isômeros para uma mesma temperatura. É função de N_{cs} (número de carbonos na fração substituinte), como se segue:

$$\xi_2 = s_0 + N_{cs} \cdot s_1 \quad [2.4.1.5]$$

onde s_0 e s_1 são parâmetros de correção estrutural de ésteres graxos ajustados pelo modelo. Sabe-se que ésteres graxos são obtidos através da reação entre álcoois graxos e ácidos carboxílicos, como metanol, etanol, propanol e butanol [NOWECH *et al.*, 1987]. Assim, considere N_{cs} o número de carbonos no ácido carboxílico que reage com o álcool graxo, para formar o éster de cadeia carbônica igual a N_c .

A **Equação 2.4.1.5** foi introduzida para descrever o efeito da porção alcoólica de ésteres graxos. Uma vez que estes compostos são obtidos pela reação entre ácidos graxos e álcoois de cadeia curta (C_1 to C_4) [NOWECK *et al.* 1987], suas moléculas podem ser divididas em duas partes; N_{cs} representa o número de carbonos da fração alcoólica. Da mesma forma que no caso da pressão de vapor [CERIANI e MEIRELLES, 2004], a viscosidade de ésteres isômeros para uma mesma temperatura não é a mesma, como pode ser observado pela **Figura 2.4.1.1**.

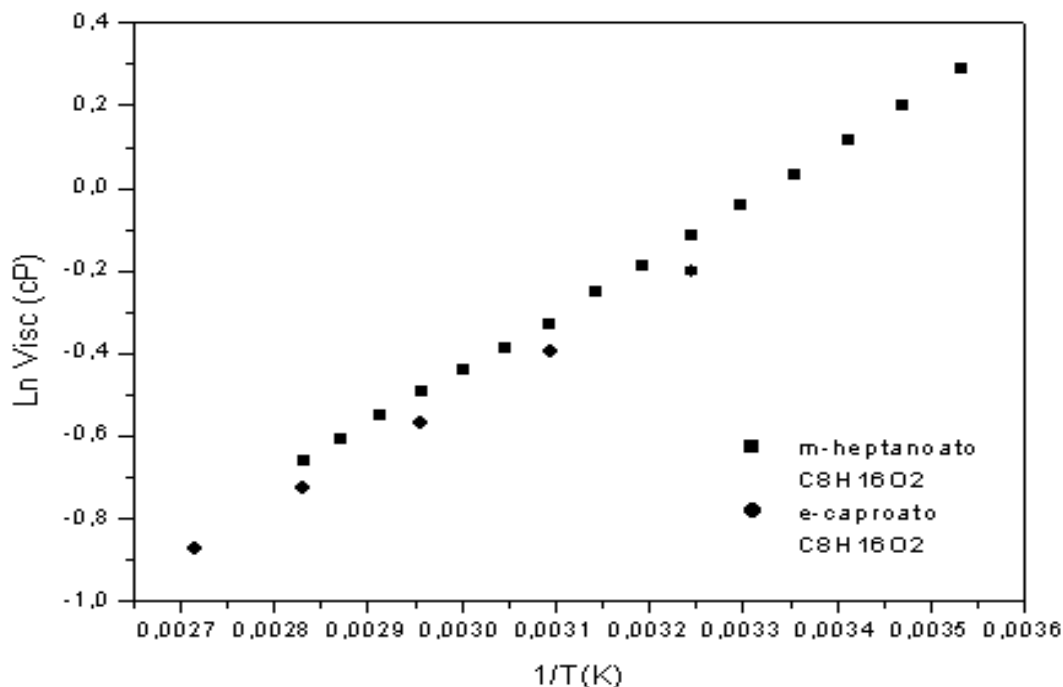


Figura 2.4.1.1. Logaritmo da Viscosidade de Ésteres Isômeros

Todos os compostos graxos encontrados nos processos de separação já discutidos neste capítulo (recuperação de hexana, desodorização e refino, destilação de ácidos e ésteres graxos, produção de álcoois graxos.) podem ser divididos em apenas sete grupos funcionais: CH_3 , CH_2 , COOH , CH= , COO , OH e $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$. Este último grupo descreve a porção glicerólica dos triacilgliceróis. Vale ressaltar que cada dupla ligação corresponde a dois grupos CH= .

2.4.2. Predição da Densidade de Substâncias Graxas Puras

Todos os modelos estudados para a predição da viscosidade de substâncias graxas puras trabalham com a viscosidade dinâmica do fluido. No entanto, os modelos estudados para a predição da viscosidade de misturas binárias e multicomponentes referem-se a viscosidade cinemática. Estas duas viscosidades estão relacionadas entre si através da densidade (**Equação 2.3.2**).

Para a predição da densidade de compostos e misturas graxas empregou-se a abordagem sugerida por HALVORSEN *et al.* (1993). Este modelo se baseia no uso da equação de Rackett modificada para a modelagem da densidade de ácidos graxos, empregando os valores de suas propriedades críticas. A partir da densidade de ácidos graxos é possível prever a densidade de óleos e misturas de triacilgliceróis conhecendo-se a sua composição em ácidos graxos. A equação de Rackett Modificada requer o conhecimento das propriedades críticas e de um parâmetro empírico Z_{RA} , o parâmetro de Rackett. Valores dos parâmetros para diversos ácidos graxos encontram-se tabelados em HALVORSEN *et al.* (1993).

A densidade dos ácidos graxos é definida por:

$$\rho = MW / V_S \quad [2.4.2.1]$$

$$V_S = [(R \cdot T_C / P_C) \cdot Z_{RA}]^{1/[1+(1-T_R)^{2/7}]} \quad [2.4.2.2]$$

$$T_R = T / T_C \quad [2.4.2.3]$$

onde: MW é o peso molecular do ácido graxo, T_R é a temperatura reduzida, T_C é a temperatura crítica, T a temperatura do composto ou mistura, P_C é a pressão crítica e R é a constante dos gases ideais.

Para os triacilgliceróis a equação admite a seguinte forma:

$$\rho = MW / V_S + F_C \quad [2.4.2.4]$$

Para triacilgliceróis cujo peso molecular é maior que 875 g/mol:

$$F_C = 0,0236 + 0,000082 / 875 - MW_{TAG} \quad [2.4.2.5]$$

Para triacilgliceróis cujo peso molecular é menor que 875 g/mol:

$$F_C = 0,0236 + 0,000098 / 875 - MW_{TAG} \quad [2.4.2.6]$$

As temperaturas críticas (T_c) foram calculadas pelo método de FEDORS (JOBACK e REID, 1987) e as pressões críticas pelo método de JOBACK e REID (1987).

Este modelo já foi testado preliminarmente [RABELO *et al.*, 2000], fornecendo um desvio médio de 0,24% para ácidos graxos e 0,80% para triacilgliceróis. O cálculo da densidade e viscosidade cinemática foi necessário no caso das misturas contendo ácidos graxos e triacilgliceróis, para se testar os modelos preditivos de viscosidade de misturas.

2.4.3. Predição da Viscosidade de Misturas

Diferentes modelos foram adotados neste trabalho para prever a viscosidade de misturas simples e multicomponentes. É importante ressaltar que para a aplicação destes modelos preditivos é imprescindível o conhecimento de alguns dados de entrada. Entre estes se destaca a viscosidade cinemática (ν) dos compostos puros presentes na mistura. No entanto, tais dados são escassos na literatura. Por isso a importância de se estabelecer um modelo preditivo eficiente para a viscosidade dos compostos graxos saturados e insaturados puros.

2.4.3.1. Modelos Preditivos Baseados na Fração Molar

Regra de Kay [AZIAN *et al.* 2001]

AZIAN *et al.* (2001) calculou o logaritmo da viscosidade cinemática de uma mistura de triacilgliceróis como função da viscosidade de cada triacilglicerol, de acordo com a relação abaixo, conhecida como Regra de Kay:

$$\nu_{mist} = \sum (x_i \cdot \nu_i) \quad [2.4.3.1.1]$$

onde x_i é a fração molar e ν_i é a viscosidade cinemática de um componente da mistura.

Para a predição da viscosidade de misturas binárias envolvendo apenas triacilgliceróis simples (tripalmitina/ triestearina e trioleína/ triestearina) AZIAN *et al.* (2001) obteve um desvio médio de 2,07%.

Modelo de KENDALL e MONROE (1917)

EITEMAN e GOODRUM (1994) mostraram que a viscosidade cinemática de misturas de triacilgliceróis pode ser calculada usando o modelo empírico de KENDALL e MONROE (1917 e 1917a).

$$(\nu_{mist})^{0,5} = \sum [x_i * ((\nu_i)^{0,5})] \quad [2.4.3.1.2]$$

onde x_i é a fração molar e ν_i é a viscosidade cinemática de um componente da mistura.

2.4.3.2. Modelo de CAO et al. (1993)

O modelo proposto por CAO *et al.* (1993) é baseado no método de contribuição de grupos UNIFAC [FREDENSLUND *et al.*, 1975]. Este modelo, conhecido como GC-UNIMOD, se concentra na contribuição de grupos funcionais como forma de predizer a viscosidade ν de misturas líquidas multicomponentes.

Segundo o GC-UNIMOD, a viscosidade de uma mistura é resultado de duas contribuições, uma combinatorial e outra residual. A contribuição combinatorial está ligada à diferença de tamanho entre as moléculas presentes na mistura. Assim, apenas as propriedades das substâncias puras são consideradas nesta contribuição. Já a contribuição residual está associada a parâmetros de interação energética binária entre os grupos funcionais presentes

na mistura. Para os cálculos são normalmente utilizados parâmetros do UNIFAC para equilíbrio líquido-vapor (UNIFAC-VLE), apresentados em HANSEN *et al.* (1991) e em TORRES (1996), tendo sido estes últimos ajustados a dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para misturas de ácidos graxos.

Para as classes de compostos das misturas estudadas neste trabalho as moléculas foram divididas nos seguintes grupos funcionais: CH₃, CH₂, CH, CH=CH, COOH (grupo característico dos ácidos graxos), CH₂COO e CHCOO (grupos característicos dos triacilgliceróis). Note-se que no caso do modelo UNIFAC o grupo referente à dupla ligação inclui os dois átomos de carbono participantes da ligação.

Segue abaixo uma apresentação das equações matemáticas correspondentes ao modelo GC-UNIMOD adotado. A **Equação 2.4.3.2.1.** indica as duas contribuições para cálculo da viscosidade cinemática da mistura, ξ_i^C , a contribuição combinatorial e ξ_i^R , a contribuição residual do componente i:

$$\ln(v) = \sum_{i=1}^n \left[\xi_i^C + \xi_i^R \right] \quad [2.4.3.2.1]$$

onde $n = 1, 2, \dots, n$ corresponde ao número de componentes da mistura.

Parte Combinatorial

As equações abaixo correspondem ao cálculo da contribuição combinatorial na viscosidade da mistura.

$$\xi_i^C = \phi_i \ln \left(v_i \frac{M_i}{M} \right) + 2\phi_i \ln \left(\frac{x_i}{\phi_i} \right) \quad [2.4.3.2.2]$$

$$r_i = \sum_{\text{todos os grupos } k} v_k^{(i)} R_k \quad [2.4.3.2.3]$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^n x_j r_j} \quad [2.4.3.2.4]$$

onde $M_{i,}$, M , r_i , x_i , R_k , $v_k^{(i)}$, v_i e ϕ_i são: peso molecular do componente i , peso molecular da mistura, parâmetro de volume da molécula i , fração molar do componente i , parâmetro de volume do grupo k , número de grupos k na molécula i , viscosidade cinemática do componente i e fração de volume do componente i . Valores para o parâmetro de volume R_k dos grupos podem ser calculados a partir do volume de grupo de Van der Waals, encontrados em BONDÍ (1968). Os valores de R_k podem ser encontrados em FREDENSLUND e SORENSEN (1994).

Parte Residual

As equações abaixo correspondem ao cálculo da contribuição residual na viscosidade da mistura.

$$\xi_i^R = \sum_{\text{todos os grupos } k} v_k^{(i)} \left[\Xi_{ki} - \Xi_{ki}^{(i)} \right] \quad [2.4.3.2.5]$$

$$\Xi_{mi} = -\frac{Q_m}{R_m} N_{mi}^{vis} \phi_i \sum_{\text{todos os grupos } k} \theta_{km} \ln(\Psi_{km}) \quad [2.4.3.2.6]$$

Ξ_{ki} e $\Xi_{ki}^{(i)}$ correspondem respectivamente à viscosidade residual do grupo k para componente i quando em uma mistura e à viscosidade residual do

grupo k no componente i quando em uma solução contendo apenas o componente i puro. Este último termo $(\Xi_{ki}^{(i)})$ é necessário para obter a normalização, de forma que a viscosidade da mistura ν torne-se igual à do componente puro i quando x_i tender a 1. As equações abaixo definem os passos para os cálculo destes termos.

$$\Psi_{mn} = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right) \quad [2.4.3.2.7]$$

$$\theta_m = \frac{X_m Q_m}{\sum_{\substack{\text{todos os} \\ \text{grupos } k}} X_k Q_k} \quad [2.4.3.2.8]$$

$$\theta_{mn} = \frac{\theta_m \Psi_{mn}}{\sum_{\substack{\text{todos os} \\ \text{grupos } k}} \theta_k \Psi_{kn}} \quad [2.4.3.2.9]$$

$$X_m = \frac{\sum_i^n v_m^{(i)} x_i}{\sum_i^n \sum_{\substack{\text{todos os} \\ \text{grupos } k}} v_k^{(i)} x_i} \quad [2.4.3.2.10]$$

$$q_i = \sum_{\substack{\text{todos os} \\ \text{grupos } k}} v_k^{(i)} Q_k \quad [2.4.3.2.11]$$

$$N_{ki}^{\text{vis}} = Q_k \left(\frac{q_i - r_i}{2} - \frac{1 - r_i}{z} \right) \quad \text{e} \quad z=10 \quad [2.4.3.2.12]$$

onde a_{mn} , q_i , Q_k , e Ψ_{mn} , correspondem ao parâmetro energético de interação binária entre os grupos m e n ; à fração de área para molécula i ; parâmetro de área superficial para o grupo k e ao parâmetro de interação binária

entre os grupos m e n ; e X_k , θ_k e θ_{mn} correspondem à fração molar do grupo k , fração de área do grupo k e composição local dos grupos. Há dois parâmetros de interação energética binária para cada par de grupos, sendo $a_{mn} \neq a_{nm}$. Como já dito, tais parâmetros podem ser considerados iguais aos do equilíbrio líquido – vapor do modelo UNIFAC, encontrados em FREDENSLUND e SORENSEN (1994), ou alternativamente obtidos por ajuste a um banco representativo de dados experimentais. Os parâmetros de área Q_k para cada grupo k podem ser encontrados em FREDENSLUND e SORENSEN (1994).

CAPITULO 3

DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

3.1. REALIZAÇÃO DAS MEDIDAS EXPERIMENTAIS

Como primeira etapa do trabalho procurou-se realizar uma série de medidas experimentais contendo misturas com compostos graxos saturados e insaturados, de estruturas bem diferentes. As misturas foram obtidas por gravimetria em balança analítica. Cada experimento foi realizado a diversas temperaturas, do ponto de fusão da mistura até 90 °C.

Os resultados encontrados foram incorporados aos bancos de dados, e posteriormente utilizados para testar os diferentes modelos matemáticos adotados. A escolha das misturas a serem determinadas experimentalmente foi permeada pela necessidade de se obter dados de misturas envolvendo diferentes compostos, aumentando assim a generalidade dos testes dos modelos preditivos adotados.

As medidas experimentais foram realizadas empregando-se viscosímetros capilares Cannon Fenske (EXTRA E – Laboratório de Extração Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio). Neste tipo de viscosímetro é necessário o uso de no mínimo 10 gramas de amostra. O viscosímetro permaneceu totalmente imerso no banho termostático Cole Parker, a fim de atingir um bom controle de temperatura em todo o líquido. As repetições foram realizadas pelo menos em triplicata. A viscosidade do fluido depende diretamente do tempo de escoamento no viscosímetro. Para se obter a viscosidade cinemática do líquido em centistokes multiplica-se o tempo obtido em segundos pela constante característica do viscosímetro utilizado.

As viscosidades cinemática das seguintes misturas, em diferentes proporções, foram determinadas:

Sistemas Binários Simples:

- Ácido Oléico (99%) e Trioleína (99%) na proporção 1:1.
- Ácido Oléico (99%) e Trilinoleína (99%) na proporção 1:1.
- Ácido Linoléico (99%) e Trioleína (99%) na proporção 1:1.
- Ácido Linoléico (99%) e Trilinoleína (99%) na proporção 1:1.
- Ácido Cáprico (99%) e Ácido Oléico (99%) nas proporções 1:1 e 1:3.
- Ácido Cáprico (99%) e Tricaprilina (99%) nas proporções 1:3. 1:1 e 3:1.

Sistemas Multicomponentes:

- Ácido Oléico Riedel-deHäen e Óleo de Canola Purilev na proporção 1:1.
- Ácido Cáprico (99%), Ácido Oléico (99%), Tricaprilina (99%) e Tripalmitina (99%) na proporção 1:1:1:1.

3.1.1.Tratamento dos dados

1) Foram calculados os desvios padrões e os coeficientes de variação para cada conjunto de medidas realizadas na mesma temperatura e composição.

2) Os dados foram tabelados e apresentados na forma de gráficos de ν versus T e $\ln \nu$ versus $1/T$, procurando checar o comportamento esperado da viscosidade em função da temperatura e das características dos componentes da mistura. Por exemplo, o gráfico de $\ln \nu$ versus $1/T$ devem apresentar um comportamento próximo do linear, com a viscosidade diminuindo com o aumento da temperatura.

3) Os procedimentos 1 e 2 permitiram selecionar dados com maior desvio padrão e/ou comportamento diferente do esperado para eventual repetição da

medida e confirmação do resultado.

3.2. OBTENÇÃO E SELEÇÃO DO BANCO DE DADOS

Como segunda etapa deste trabalho, procurou-se agrupar o maior número possível de dados experimentais de compostos graxos puros de interesse neste trabalho, os quais representam um total de 673 pontos experimentais de viscosidade distribuídos entre ácidos graxos, álcoois graxos, triacilgliceróis e ésteres graxos. Sua distribuição e fonte bibliográfica encontram-se apresentadas abaixo na **Tabela 3.2.1.**

Tabela 3.2.1. Banco de dados de viscosidade de compostos graxos puros utilizados nos ajustes após critério de seleção.

Classe dos compostos	AGS/AGIS	Ésteres	Álcoois	TAG
Referências	10,11,19,20,22,25, 27,42,45,56	2,3,13,32,37,40, 51	22,27,42,50	7,10,45,55,56
Faixa de Temperatura (°C)	20-121,1	10-96	15-100	20-170
Total de pontos	281	195	97	100

Foi agrupado também um conjunto de 288 pontos experimentais referentes a viscosidade de misturas binárias e multicomponentes envolvendo ácidos graxos e triacilgliceróis. Sua distribuição e fonte bibliográfica encontram-se apresentada abaixo na **Tabela 3.2.2.**

Tabela 3.2.2. Banco de dados de viscosidade de misturas binárias envolvendo compostos graxos utilizados na predição de sistemas multicomponentes.

Classe dos compostos	Misturas Binárias	Misturas Multicomponentes			
		Mistura binária	Mistura ternária	Misturas Quaternárias	Óleos vegetais
Referências	56	Este trabalho	46	46	45,46
	Este trabalho	Este trabalho		Este trabalho	
Faixa de Temperatura	20-90°C	20-90°C	30-90°C	45-90°C	20-110°C
Total de pontos	206	8	7	12	55

Como a determinação experimental destas propriedades é difícil, erros de medida tornam-se bastante comuns. Além disso, como alguns compostos apresentam pontos de ebulição muito próximos é difícil consegui-los separadamente puros.

Por outro lado, um bom ajuste de parâmetros de qualquer modelo preditivo depende também da confiabilidade dos dados experimentais. Por se tratar de dados de diferentes autores, alguns deles muito antigos, constatou-se, em certos casos, conflito expressivo dos valores experimentais medidos. Assim, foram excluídos do banco de dados pontos que se mostraram muito distantes da tendência predominante do conjunto. Estes dados foram excluídos do ajuste, mas estão representados nos resultados preditos para efeito de comparação.

3.3. METODOLOGIA PARA AJUSTE DOS PARÂMETROS DO MODELO PARA COMPOSTOS GRAXOS PUROS

Na utilização do modelo desenvolvido neste trabalho para a predição da viscosidade de compostos graxos puros, inspirado no modelo proposto por CERIANI e MEIRELLES (2004), um total de 68 parâmetros foram ajustados. Todo

o procedimento de ajuste foi realizado no software SAS®, utilizando o método de regressão de MARQUARDT (1963) e minimizando a seguinte função objetivo:

$$FOB = \sum_{i=1}^n \left[\frac{|\ln(\eta_{\text{exp}}) - \ln(\eta_{\text{cal}})|}{\ln(\eta_{\text{exp}})} \right]_i \quad [3.3.1]$$

Partindo de valores dos parâmetros encontrados na bibliografia [CERIANI e MEIRELLES, 2004], um primeiro ajuste dos parâmetros foi realizado em planilhas eletrônicas através do software EXCEL, utilizando o método qNewton. Este ajuste em planilhas foi importante para a obtenção de uma estimativa inicial dos parâmetros, pois a convergência dos programas depende destes valores.

É importante salientar que o processo de ajuste contou com um número acentuado de etapas de idas e vindas entre o programa do SAS ® e as planilhas, onde eram ajustados parcialmente os parâmetros. Durante este processo era verificado o ajuste ponto a ponto e o comportamento da viscosidade predita. Todo o processo de ajuste foi iniciado pelo banco de dados de triacilgliceróis e seus grupos característicos, seguido pela adição de outras classes de compostos e seus grupos representativos. O termo de correção Q (**Equação 2.4.1.2.**) foi ajustado como recurso final.

Os valores de parâmetros resultantes deste processo de ajuste encontram-se, juntamente com os resultados finais obtidos para a viscosidade, apresentados e discutidos no capítulo a seguir.

3.4. METODOLOGIA PARA CÁLCULO DA VISCOSIDADE DE MISTURAS GRAXAS

Na predição da viscosidade cinemática de misturas binárias, misturas multicomponentes e sistemas comerciais três modelos preditivos foram adotados: o modelo proposto por CAO *et al.* (1993), utilizando parâmetros

disponíveis na literatura em HANSEN *et al.* (1991); a regra de Kay, sugerida por AZIAN *et al.* (2001); e o modelo proposto por KENDALL e MONROE (1917). Foi realizado um estudo comparativo entre estes três modelos e os desvios encontrados em trabalho anterior [RABELO *et al.*, 2000].

O cálculo dos desvios percentuais médios foi realizado pela seguinte equação:

$$(\Delta \eta \%)_i = \frac{1}{N} \sum_j^N \left[\left| \eta^{i_{calc}} - \eta^{i_{exp}} \right| \cdot \frac{100}{\eta^{i_{exp}}} \right]_j \quad [3.4.1]$$

onde η^i é a viscosidade da mistura i , N é o número total de pontos experimentais, e o subíndices “calc” e “exp” referem-se aos valores calculados e experimentais, respectivamente.

Os resultados finais obtidos, bem como a caracterização das misturas e dos sistemas analisados são apresentados e discutidos no capítulo a seguir.

CAPITULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1.RESULTADOS EXPERIMENTAIS

As medidas experimentais da viscosidade cinemática de sistemas binários simples e sistemas multicomponentes foram realizadas como descrito no **ítem 3.1.**

Praticamente todos os resultados experimentais obtidos forneceram um desvio padrão da ordem de grandeza de 10^{-3} . O menor desvio padrão obtido foi de 0,0023 cSt para a mistura Ácido Cáprico/ Ácido Oléico (1:3) a 70°C. Apenas duas temperaturas apresentaram desvio padrão da ordem de grandeza de 10^{-2} : a mistura Ácido Cáprico/ Ácido Oléico (1:3) a 30°C, com $S_x = 0,02321$ cSt, e a mistura Ácido Cáprico (99%), Ácido Oléico (99%), Tricaprilina (99%) e Tripalmitina (99%) a 80°C, com $S_x = 0,0973$ cSt. Sendo assim, optou-se por exibir os resultados com três casas decimais de precisão.

O coeficiente de variação das medidas experimentais variou de um mínimo de 0,34% a um máximo de 1,6%, indicando a boa reprodutibilidade dos dados experimentais obtidos. Com base no coeficiente de variação pode-se afirmar que a incerteza incidente sobre os cálculos experimentais não ultrapassou o valor de 1,6%.

As **Tabelas 4.1.1 a 4.1.8** e as **Figuras 4.1.1 a 4.1.8** apresentam os resultados experimentais. De um ponto de vista qualitativo, pode-se notar o bom comportamento dos dados, com uma baixa dispersão em torno da tendência de queda do valor da viscosidade com a temperatura e, no caso das misturas feitas em diferentes proporções (**Tabela e Figura 4.1.5, Tabela e Figura 4.1.6**), o aumento da viscosidade com o aumento da concentração do composto de cadeia

carbônica maior.

Tabela 4.1.1. Viscosidade cinemática (cSt) para mistura binária de ácido oléico (99%) e trioleína (99%) na proporção 1:1.

TEMPERATURA (°C)	VISCOSIDADE (cSt)
20	67,769
30	44,866
40	31,298
50	22,780
60	16,177
70	12,605
80	10,012
90	8,218

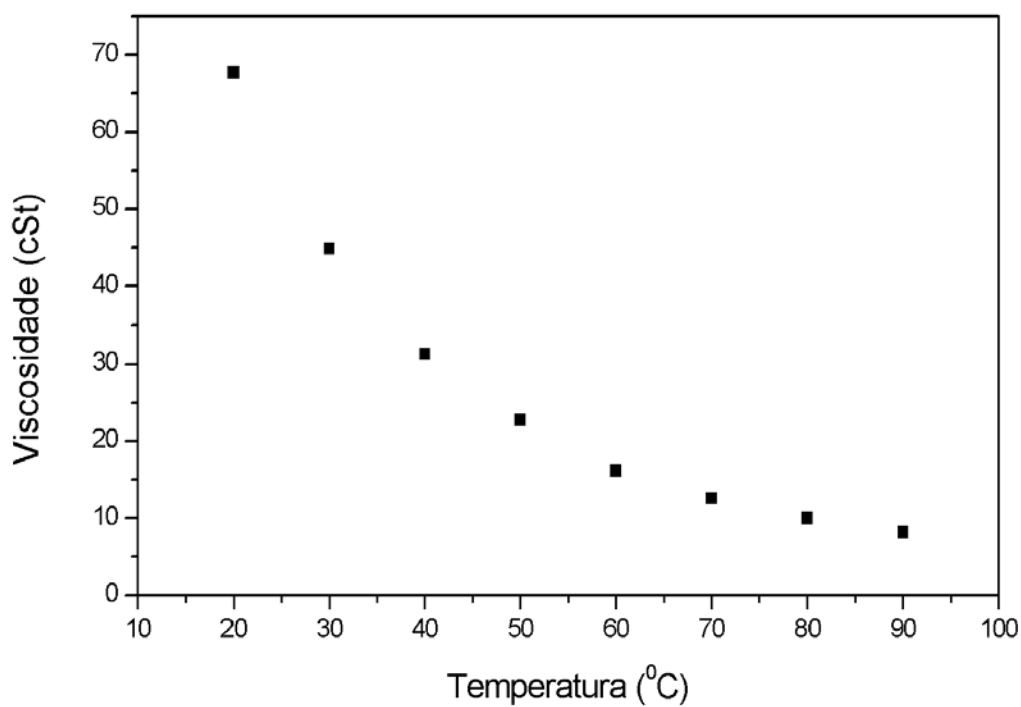


Figura 4.1.1. Viscosidade cinemática da mistura ácido oléico/ trioleína

Tabela 4.1.2. Viscosidade cinemática (cSt) para mistura binária de ácido oléico (99%) e trilinoleína (99%) na proporção 1:1.

TEMPERATURA (°C)	VISCOSIDADE (cSt)
20	41,394
30	28,184
40	20,651
50	14,784
60	11,476
70	9,316
80	7,615
90	6,378

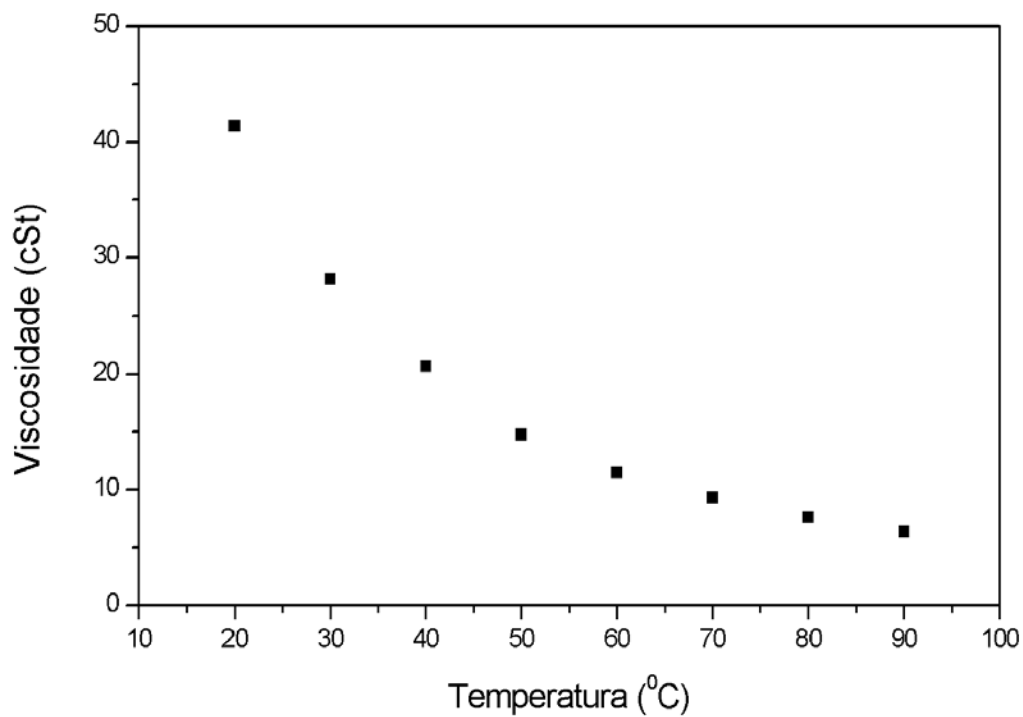


Figura 4.1.2. Viscosidade cinemática da mistura ácido oléico/ trilinoleína

Tabela 4.1.3. Viscosidade cinemática (cSt) para mistura binária de ácido linoléico (99%) e trioleína (99%) na proporção 1:1.

TEMPERATURA (°C)	VISCOSIDADE (cSt)
30	29,598
40	21,246
50	15,883
60	12,289
70	9,756
80	7,906
90	6,519

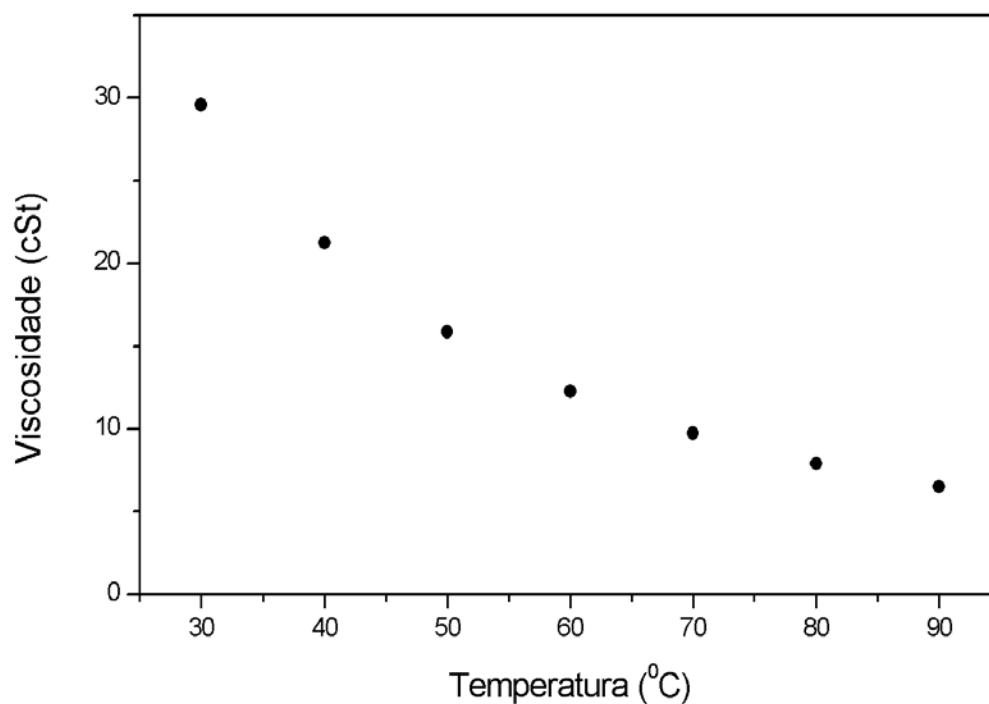


Figura 4.1.3. Viscosidade cinemática da mistura ácido linoléico/ trioleína

Tabela 4.1.4. Viscosidade cinemática (cSt) para mistura binária de ácido linoléico (99%) e trilinoleína (99%) na proporção 1:1.

TEMPERATURA (°C)	VISCOSIDADE (cSt)
30	25,522
40	18,496
50	13,148
60	9,962
70	7,977
80	6,830
90	5,691

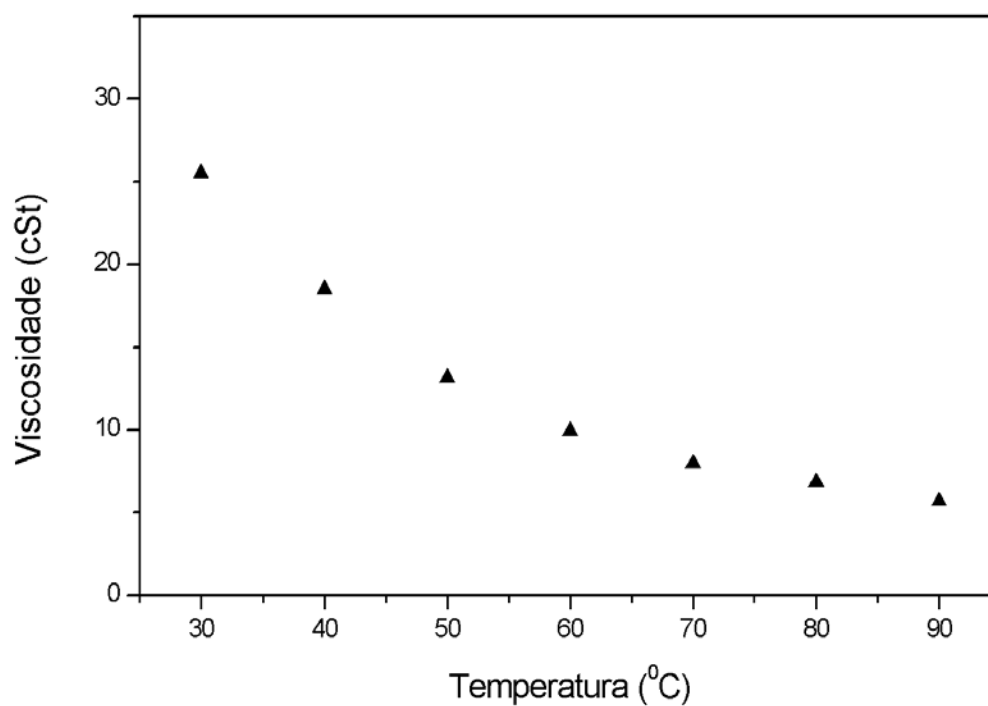


Figura 4.1.4. Viscosidade cinemática da mistura ácido linoléico/ trilinoleína

Tabela 4.1.5. Viscosidade cinemática (cSt) para mistura binária de ácido cáprico e ácido oléico (99%) nas proporções 1:3 e 1:1.

TEMPERATURA (°C)	VISCOSIDADE (cSt) PROPORÇÃO (1:3)	VISCOSIDADE (cSt) PROPORÇÃO (1:1)
30	19,896	14,508
40	14,458	10,752
50	10,941	8,253
60	8,519	6,389
70	6,834	5,166
80	5,630	4,272
90	4,687	3,359

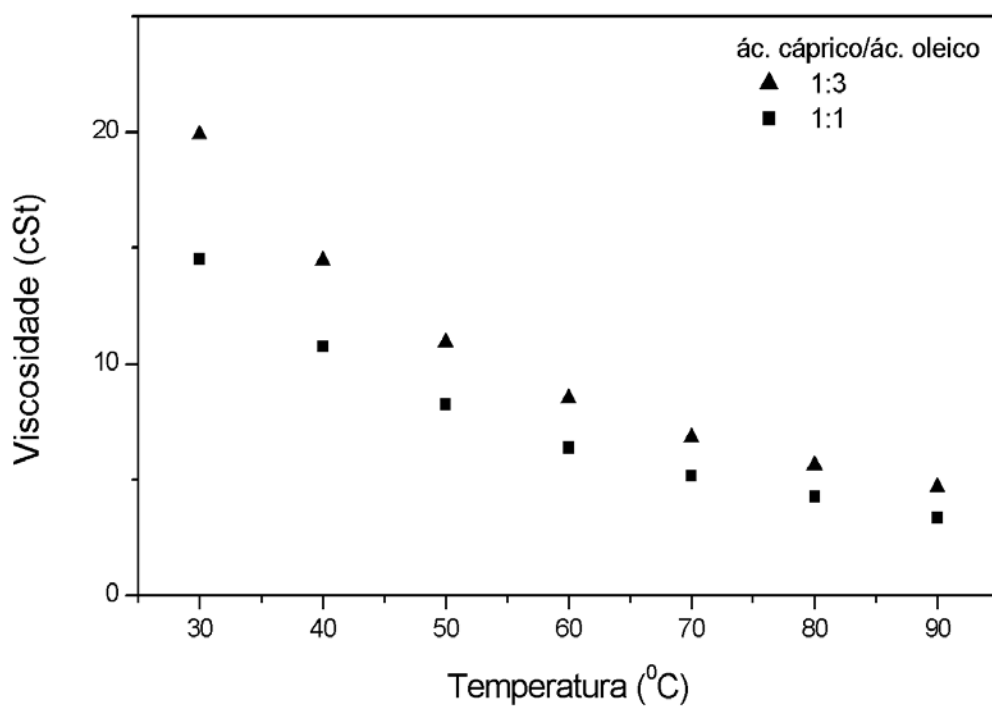


Figura 4.1.5. Viscosidade cinemática da mistura ácido cáprico/ ácido oléico

Tabela 4.1.6. Viscosidade cinemática (cSt) para mistura binária de ácido cáprico (99%) e tricaprilina (99%) nas proporções 1:3, 1:1 e 3:1

TEMPERATURA (°C)	VISCOSIDADE (cSt) PROPORÇÃO (1:3)	VISCOSIDADE (cSt) PROPORÇÃO (1:1)	VISCOSIDADE (cSt) PROPORÇÃO (3:1)
30	14,770	12,907	-
35	-	-	8,980
40	10,540	9,456	7,827
50	7,888	7,159	6,093
60	6,150	5,658	4,899
70	5,120	4,569	3,988
80	4,134	3,877	3,238
90	3,529	3,182	2,583

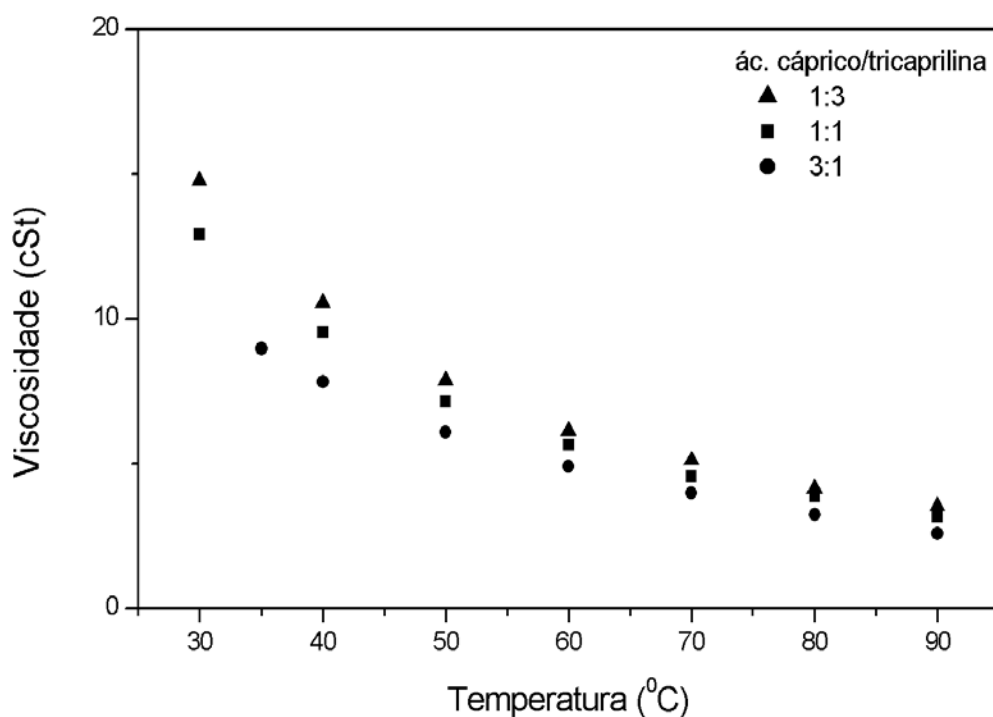


Figura 4.1.6. Viscosidade cinemática da mistura ácido cáprico/ tricaprilina

Tabela 4.1.7. Viscosidade cinemática (cSt) para mistura quaternária de ácido cáprico (1)/ ácido oléico (2)/ tricaprilina (3)/ tripalmitina (4) na proporção 1:1:1:1.

TEMPERATURA (°C)	VISCOSIDADE (cSt)
70	7,371
75	6,637
80	6,001
85	5,521
90	5,123

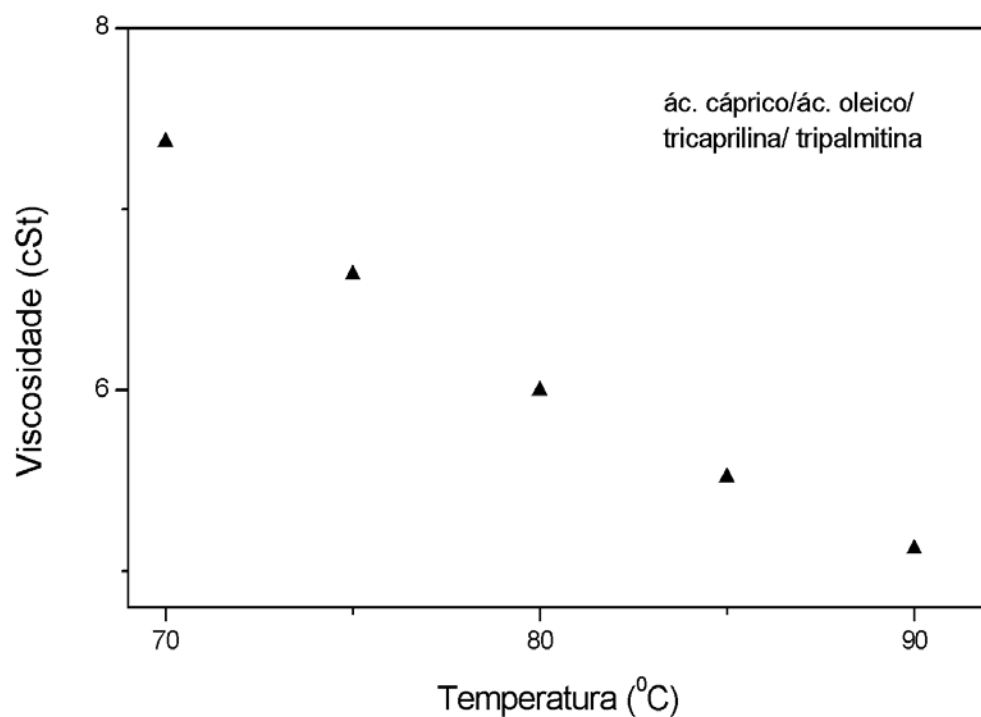


Figura 4.1.7. Viscosidade cinemática da mistura ác. cáprico / ác. oléico/ tricaprilina/ tripalmitina

Tabela 4.1.8. Viscosidade cinemática (cSt) para mistura binária de Ácido Oléico Riedel-deHäen e Óleo de Canola Purilev na proporção 1:1.

TEMPERATURA (°C)	VISCOSIDADE (cSt)
20	49,643
30	33,436
40	23,772
50	20,578
60	15,517
70	12,117
80	9,696
90	7,923

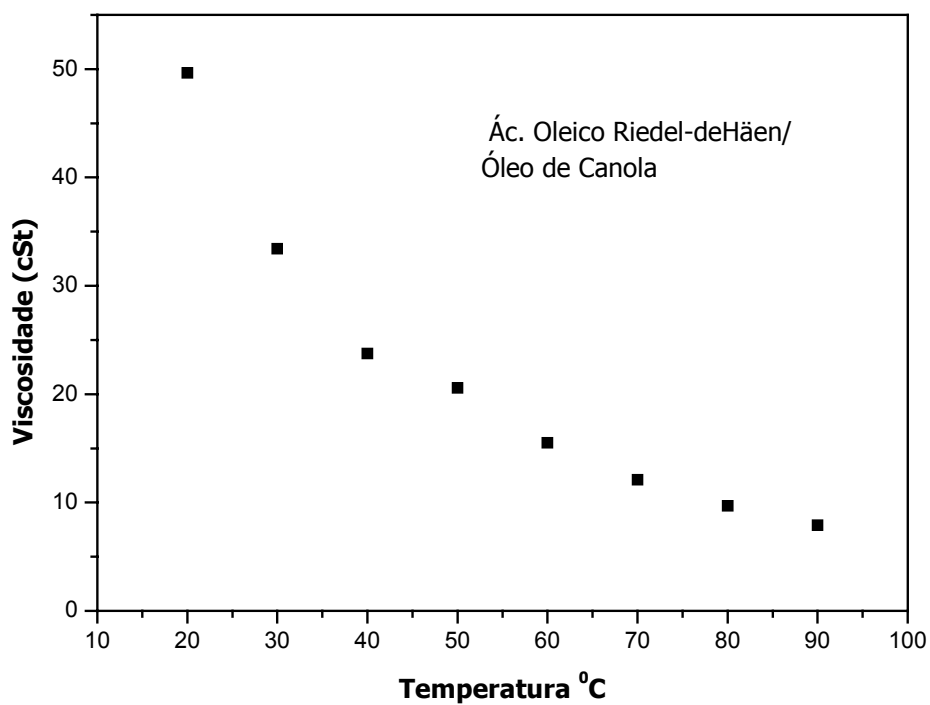


Figura 4.1.8. Viscosidade cinemática da mistura Ácido Oléico Riedel-deHäen e Óleo de Canola Purilev

4.2. MODELO DE VISCOSIDADE DOS COMPOSTOS GRAXOS PUROS

Os resultados de viscosidade dinâmica para compostos graxos puros são a seguir representados através de tabelas que mostram os desvios percentuais médios (ou desvios relativos) obtidos para cada substância, a faixa de temperatura abrangida, o número de pontos acima da média e os pontos de maior desvio.

O cálculo dos desvios percentuais médios foi realizado pela seguinte equação:

$$(\Delta \eta \%)_i = \frac{1}{N} \sum_j^N \left[\left| \eta^{i_{calc}} - \eta^{i_{exp}} \right| \cdot \frac{100}{\eta^{i_{exp}}} \right]_j \quad [4.2.1]$$

onde η^i é a viscosidade do componente i , N é o número total de pontos experimentais, e o subíndices "calc" e "exp" referem-se aos valores calculados e experimentais, respectivamente.

Para melhor visualização do ajuste, são apresentados os gráficos $\ln \text{Visc (cP)}$ versus $1/T(K)$, nos quais são representados os pontos experimentais e as curvas calculadas para cada classe de compostos.

Os resultados aqui obtidos são ainda comparados com o modelo desenvolvido em trabalho anterior [RABELO *et al.*, 2000].

4.2.1. Ajuste dos parâmetros e desvios globais

Para a utilização do modelo preditivo de viscosidade dinâmica desenvolvido por este trabalho, todos os compostos puros de interesse podem ser divididos em apenas sete grupos funcionais: CH_3 , CH_2 , COOH , CH= , COO , OH e $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$. Este último descreve a porção glicerólica dos triacilgliceróis. Vale ressaltar que cada dupla ligação corresponde a dois grupos CH= .

De forma a descrever as diferenças entre ésteres isômeros (metílicos, etílicos e propílicos), aspectos já discutido anteriormente, inclui-se o fator Q na equação proposta para esta classe de compostos.

Buscando minimizar os desvios obtidos e descrever com mais eficiência os compostos graxos insaturados, uma vez que esta é a classe mais representativa dentro da composição dos óleos vegetais, este projeto fez uma análise criteriosa da relação entre a viscosidade dinâmica dos compostos e a presença de insaturações na molécula. Foi possível perceber, através das inúmeras tentativas de ajustar a equação, que, ao contrário dos outros grupos característicos, a insaturação não apresenta uma relação linear com a viscosidade. Inspirado no trabalho anterior [RABELO *et al.*, 2000] foi atribuída uma dependência quadrática ao número de insaturações presentes na molécula. Esta dependência está representada pelo expoente E presente na **Equação 2.4.1.1**. Seu valor corresponde a 1 para todos os grupos funcionais, com exceção do grupo referente à dupla ligação, na qual assume valor 2.

Na **Tabela 4.2.1.1** estão colocados os erros gerados para o banco de dados experimentais deste projeto. As **Tabelas 4.2.1.2. e 4.2.1.3** trazem os parâmetros para a versão final da equação preditiva da viscosidade dinâmica de compostos graxos.

Tabela 4.2.1.1. Erros gerados em porcentagem para a versão final da **Equação 2.4.1.1.**

CLASSE DE COMPOSTOS	TOTAL DE PONTOS	ERRO (%)
Ácidos graxos saturados	206	6,65
Ácidos graxos insaturados	75	4,77
Total Ácidos graxos	281	6,20
Ésteres graxos	195	4,66
Metílicos	118	3,51
Etílicos	54	6,84
Propílicos	3	10,70
Triacilgliceróis	100	3,72
Álcoois graxos	97	3,96
Total	673	5,00

Tabela 4.2.1.2. Parâmetros ajustados para a **Equação 2.4.1.1.**

GRUPO K	A _{1K}	B _{1K}	C _{1K}	D _{1K}	A _{2K}	B _{2K}	C _{2K}	D _{2K}	E*
CH ₃	-0,2579	210,6	0,2275	-0,00389	0,000423	-0,0466	-0,00037	0,000006	1
CH ₂	-0,1300	70,688	-0,0271	0,000449	0,000018	-0,0175	0,000038	-0,000001	1
COOH	14,0170	-2477,4	-0,8944	0,0375	-0,0435	17,2293	0,0108	-0,00018	1
CH=	0,0986	-74,5296	-0,0803	0,0011	0,000244	0,0582	0,000131	-0,000001	2
COO	-8,6357	2483,6	0,0092	-0,00012	0,00856	0,0317	-0,00023	0,000004	1
OH	-828,4	25192,1	-140,8	0,2041	1,0924	-32,5558	0,1852	-0,00026324	1
CH ₂ -CH-CH ₂	1997,2	-56979,1	343,1	-0,5253	-2,8045	81,12	-0,4768	0,00069	1

*Os valores do expoente E não foram ajustados, mas fixados nos valores indicados na acima

Tabela 4.2.1.3. Parâmetros ajustados para as **Equações 2.4.1.2 a 2.4.1.5.**

Composto	f ₀	f ₁	s ₀	s ₁
Ésteres	-4850,3	358,2	0,2306	-0,0484
Triacilgliceróis	10,6089	-2,6595	-	-
Ácidos graxos	-	-	-	-
Álcoois	-4798,2	575,5	-	-
q	α	β	γ	δ
	-0,3159	9,3920	-0,0540	0,0001

Uma etapa fundamental a ser realizada após o ajuste de um modelo a pontos experimentais é a análise da sensibilidade do modelo. Esta análise indica o comportamento do modelo em função de pequenas variações na variável

independente, no caso a temperatura. Esta variação pode estar associada, por exemplo, à precisão do equipamento no qual estes pontos foram medidos. Parte dos dados disponíveis é proveniente de trabalhos antigos e por isso tomou-se o cuidado de variar a temperatura em mais ou menos um grau. Os resultados obtidos revelaram que a equação desenvolvida tem um comportamento estável, gerando variações no desvio total de 0,44% para temperaturas elevadas em 1°C e de 0,33% para temperaturas reduzidas em 1°C. Ao analisar individualmente os desvios obtidos, observa-se que a maior diferença encontrada foi de 2,21% - para os ácidos graxos insaturados, e que a menor diferença encontrada foi de 0,08% para o total de ácidos graxos (**Tabela 4.2.1.4**).

Tabela 4.2.1.4. Análise da sensibilidade do modelo

CLASSE DE COMPOSTOS	ERRO (%) + 1°C	ERRO (%)	ERRO (%) - 1°C
Ácidos graxos saturados	7,73	6,65	5,80
Ácidos graxos insaturados	4,38	4,77	6,98
Total Ácidos graxos	6,83	6,20	6,12
Ésteres graxos	4,96	4,66	4,78
Metílicos	4,29	3,51	3,16
Etílicos	6,11	6,84	8,01
Propílicos	10,82	10,70	10,60
Triacilgliceróis	4,10	3,72	4,12
Álcoois graxos	4,05	3,96	5,80
Total	5,44	5,00	5,33

Ao comparar o modelo sugerido neste trabalho com o modelo proposto por RABELO *et al.* (2000), **Tabela 4.2.1.5.**, observa-se que o modelo aqui adotado fornece desvios muito próximos ao do trabalho anterior para parte significativa dos compostos analisados, porém mais elevados para os ácidos graxos saturados. A principal razão para este aumento é o fato do modelo estudado ganhar em generalidade quando comparado ao modelo proposto no trabalho anterior. Este projeto optou por um modelo mais genérico, que fosse capaz de prever as viscosidades de praticamente todos os compostos graxos envolvidos nas etapas de processamento dos óleos vegetais e na indústria

oleoquímica em geral (ácidos graxos, álcoois graxos, ésteres graxos e triacilgliceróis), podendo ainda ser estendido e utilizado na predição de mono e diacilgliceróis, cujos dados experimentais são ausentes. A vantagem de poder ser utilizado na predição da viscosidade de outras classes de compostos graxos é característica deste novo modelo, não caracterizando o modelo anterior de RABELO *et al.* (2000).

Tabela 4.2.1.5. Erros gerados em porcentagem para cada modelo estudado.

		Classe de Compostos					Total
		AGS	AGIS	TAG	Ésteres	Álcoois	
Modelo desenvolvido neste trabalho		6,65	4,77	3,72	4,66	3,96	5,00
Modelo de RABELO <i>et al.</i> (2000)		2,65	4,06	5,31	—	—	3,57

No modelo proposto por RABELO *et al.*(2000), foram adotados dois conjuntos distintos de parâmetros para a equação preditiva, tendo sido estes ajustados exclusivamente para os ácidos graxos e depois para triacilgliceróis. Aumentando a especificidade do método foi possível obter desvios menores.

Neste trabalho, tendo como objetivo obter um modelo capaz de prever a viscosidade de diferentes compostos com um conjunto único de parâmetros, o ajuste foi iniciado pela classe dos triacilgliceróis (compostos predominantes em óleos vegetais). Numa segunda etapa, foram ajustados os parâmetros para o grupo característico de cada classe de compostos (COOH, por exemplo, no caso dos ácidos graxos), visando reduzir os desvios para cada classe. Em função da sequência selecionada para o ajuste, a influência do grupo CH₂ foi definida principalmente pelos triacilgliceróis. Como os ácidos graxos e triacilgliceróis apresentam quantidades muito diferentes deste grupo funcional é esperado que haja um aumento do erro percentual da primeira classe de compostos.

Pode-se perceber também, ainda analisando a **Tabela 4.2.1.5.**, que para os ácidos graxos insaturados, a diferença de desvio entre o modelo aqui

proposto e o apresentado em RABELO *et al.* (2000) é bem menor do que a apresentada pelos ácidos graxos saturados, em virtude do fato da dupla ligação (grupo funcional CH=) apresentar uma influência mais próxima no caso de ácidos graxos e triacilgliceróis insaturados, diferentemente do que ocorre para o grupo CH₂.

Como forma de demonstrar os resultados obtidos pelo ajuste, serão discutidos, a seguir, os dados experimentais e preditos para cada uma das classes de compostos estudadas.

4.2.2. Ácidos Graxos Saturados

Ao observar a **Tabela 4.2.2.1**, percebe-se que a maior parte do desvio está relacionada aos ácidos graxos de cadeia curta (C6:0, C7:0, C8:0). Juntos, eles apresentam um desvio médio de 10,89 %. Os ácidos graxos de cadeia curta têm importância menor no caso de óleos vegetais e ácidos graxos comerciais devido à sua baixa incidência nessas misturas. Ainda por este motivo, o banco de dados disponível na literatura para estes compostos é bem reduzido quando comparado a outros ácidos graxos saturados de cadeia longa.

Tabela 4.2.2.1. Desvios percentuais médios entre a viscosidade dinâmica experimental de ácidos graxos saturados e a viscosidade dinâmica calculada com parâmetros ajustados.

Ácido graxo	Faixa de Temperatura (°C)	No.de pontos experimentais	Desvio médio (%)	No. Pontos acima da média	Temperatura de maior desvio (%)
C 6:0	20 -75	3	15,31	1	75 (16,78)
C 7:0	20-100	6	10,62	2	50 (17,21)
C 8:0	20-100	18	10,25	5	75 (21,96)
C 9:0	20-100	22	5,30	7	20 (13,03)
C 10:0	35-110	31	4,35	12	110 (11,00)
C 12:0	50-110	35	8,67	15	50 (14,04)
C 14:0	56-110	26	8,75	12	70 (20,36)
C 16:0	65-110	34	6,15	15	110 (11,30)
C 18:0	67,5-121,1	31	2,70	9	75 (6,58)

No caso dos compostos C6:0, C7:0, C8:0 é importante notar que além do número de pontos experimentais ser pequeno, nesta classe de compostos não só a possibilidade de ocorrerem erros experimentais é maior, devido ao menor valor das viscosidades medidas, como também, pelo mesmo motivo, os erros relativos são maiores. Portanto, como o modelo apresentou-se satisfatório para os demais compostos desta classe, os resultados aqui apresentados indicam que o modelo se adequou à correlação dos dados experimentais destes compostos.

Na **Tabela 4.2.2.2.** são comparados os resultados deste trabalho com os resultados de viscosidade dinâmica calculados para o modelo proposto por RABELO *et al.*, 2000. O banco de dados experimentais utilizado foi o mesmo citado em capítulo anterior.

Nas **Figuras 4.2.2.1. e 4.2.2.2.** são apresentados os gráficos com as curvas experimentais dos dados de viscosidade dinâmica para ácidos graxos saturados, além das curvas ajustadas pelo modelo aqui proposto. Como se pode observar o modelo descreve com grande proximidade os dados experimentais.

Tabela 4.2.2.2. Comparação entre os desvios médios.

Ácido graxo	Modelo deste trabalho (desvio%)*	Modelo RABELO <i>et al.</i> (2000) (desvio%)*
C 6:0	15,31	7,41
C 7:0	10,62	5,24
C 8:0	10,25	4,42
C 9:0	5,30	2,77
C 10:0	4,35	2,71
C 12:0	8,67	1,57
C 14:0	8,75	2,23
C 16:0	6,15	2,53
C 18:0	2,70	2,57

* calculado conforme a equação 4.2.1.

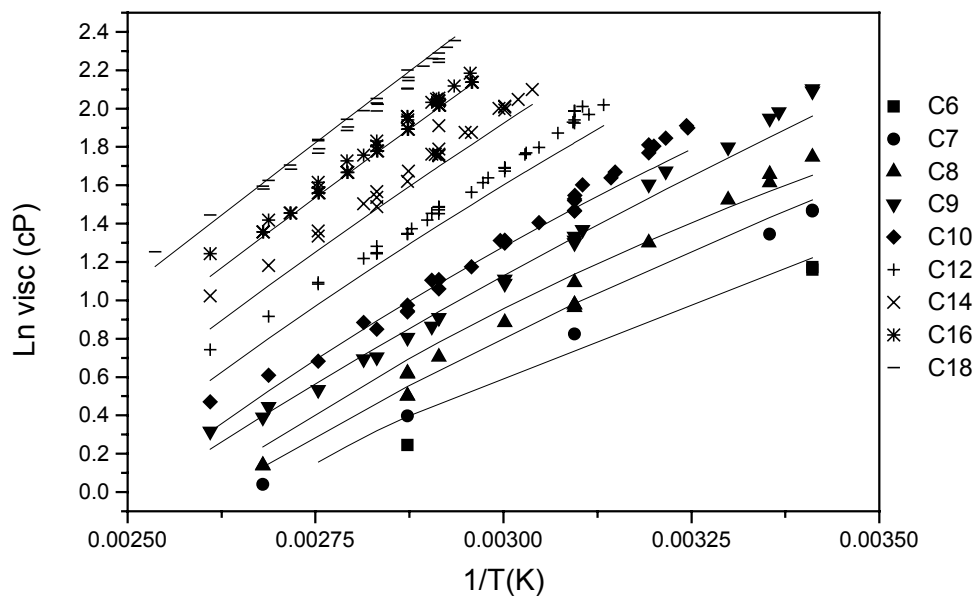


Figura 4.2.2.1. Logaritmo da viscosidade dinâmica de ácidos graxos saturados em função do inverso da temperatura. Pontos experimentais e curvas preditas pelo modelo proposto.

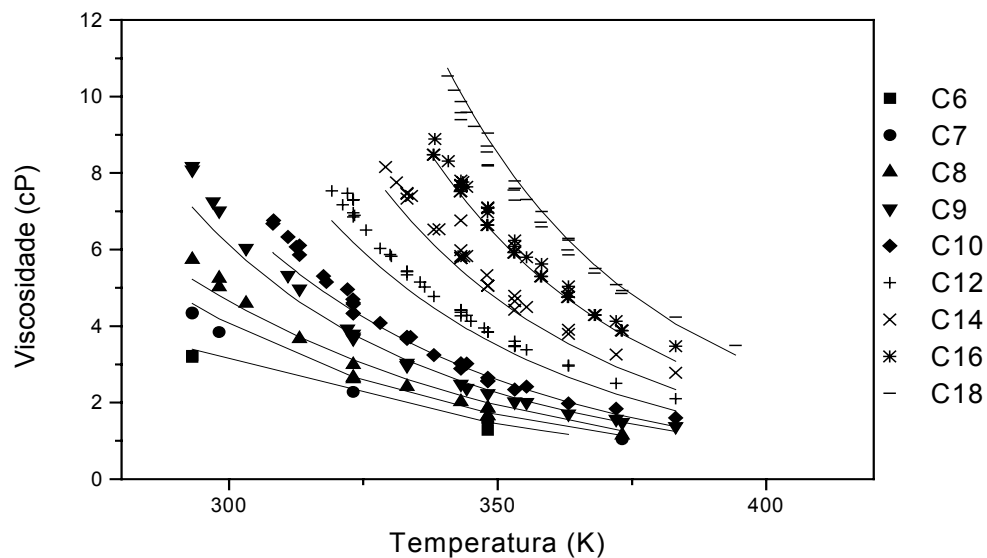


Figura 4.2.2.2. Viscosidade dinâmica de ácidos graxos saturados em função da temperatura. Pontos experimentais e curvas preditas pelo modelo proposto.

Comparando os resultados obtidos com o modelo proposto por RABELO et al. (2000), observa-se que o modelo adotado neste trabalho fornece desvios mais elevados. A principal razão para este aumento já foi discutida no tópico 4.1.1., está relacionada ao aumento na generalidade do método proposto.

Pode-se observar também, ainda com relação a **Tabela 4.2.2.2.**, que os ácidos graxos saturados que apresentaram menor desvio são aqueles de maior cadeia carbônica (como o C18:0), sendo portanto os mais próximos aos triacilgliceróis em número de grupos CH_2 .

4.2.3. Ácidos Graxos Insaturados

Conforme **Tabela 4.2.3.1.**, os ácidos graxos insaturados apresentam desvios satisfatórios. A maior parte do erro está concentrada no ácido linolênico (C18:3), principalmente nas temperaturas mais altas. Para os compostos com mais de uma insaturação há uma escassez de dados experimentais na literatura, talvez pelo preço elevado e pela dificuldade de se conseguir tais compostos puros. Provavelmente, se um número maior de pontos experimentais fosse determinado para tal classe de compostos, a curva calculada pelo modelo representasse melhor o comportamento experimental.

Tabela 4.2.3.1. Desvios percentuais médios entre a viscosidade dinâmica experimental de ácidos graxos insaturados e a viscosidade dinâmica calculada com parâmetros ajustados.

Ácido graxo	Faixa de Temperatura (°C)	No de pontos experimentais	Desvio médio *(%)	No. Pontos acima da média	Temperatura de maior desvio (%)
C 18:1	20-100	55	3,30	16	60 (10,92)
C 18:2	30-90	7	5,27	2	30 (9,03)
C 18:3	20-60	5	14,96	4	60 (23,61)
C 22:1	37,8-110	7	11,10	5	37,8 (18,43)

* calculado conforme a equação 4.2.1.

As **Figuras 4.2.3.1.** e **4.2.3.2** permitem confirmar que o modelo descreve de forma satisfatória os dados experimentais de ácidos graxos insaturados. A **Tabela 4.2.3.2** apresenta uma comparação entre os desvios do presente trabalho e o modelo anterior proposto por RABELO *et al.* (2000).

Tabela 4.2.3.2. Comparação entre os desvios médios obtidos para cada modelo.

Ácido graxo	Modelo deste trabalho (desvio%)*	Modelo RABELO et al. (2000) (desvio%)*
C 18:1	3,30	2,42
C 18:2	5,27	2,19
C 18:3	14,96	23,34
C 22:1	11,10	4,18

* calculado conforme a equação 4.2.1.

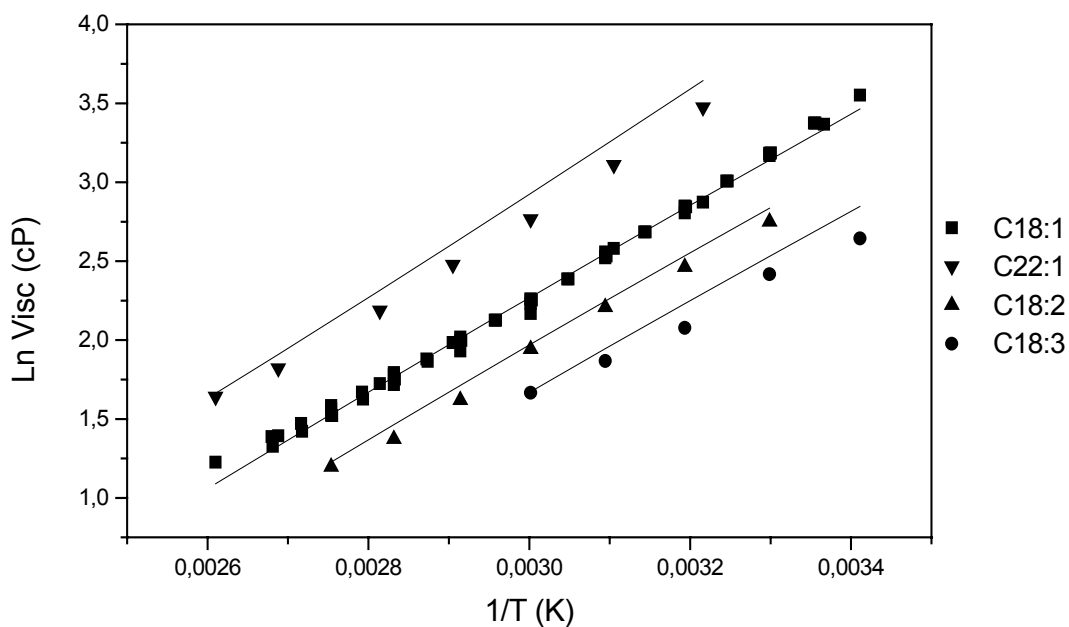


Figura 4.2.3.1. Logaritmo da viscosidade dinâmica de ácidos graxos insaturados em função do inverso da temperatura. Pontos experimentais e curvas preditas pelo modelo proposto.

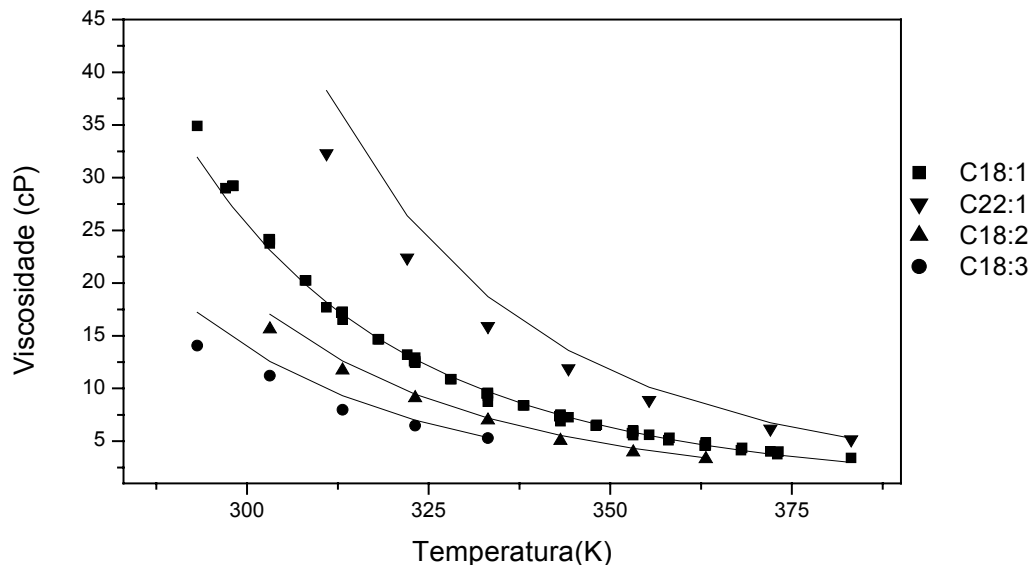


Figura 4.2.3.2. Viscosidade dinâmica de ácidos graxos insaturados em função da temperatura. Pontos experimentais e curvas preditas pelo modelo proposto.

Comparando os resultados obtidos com o modelo proposto por RABELO *et al.* (2000), observa-se que o modelo adotado neste trabalho fornece desvios ligeiramente mais elevados. Já foi discutido que a principal razão deste fato está na diferença de generalidade dos dois modelos. Essa característica fica evidenciada pelo composto C 18:3, o ácido linolênico. Este ácido graxo polinsaturado não estava presente no banco de dados utilizado por RABELO *et al.* (2000) para o ajuste dos parâmetros, apresentando agora o maior desvio percentual quando submetido à equação proposta por aquele modelo. Já o modelo atual, mais genérico, fornece um desvio aceitável para o composto.

4.2.4. Triacilgliceróis saturados e insaturados

Ao observar a **Tabela 4.2.4.1.** percebe-se que, de uma maneira geral, o modelo proposto se comportou muito bem para a predição dos triacilgliceróis. A maior parte do desvio está relacionada aos triacilgliceróis saturados de cadeia curta (tricaproína e tricaprina). Juntos, eles apresentam um desvio médio de 24,09%. Os triacilgliceróis de cadeia curta, assim como os ácidos graxos com essa característica, têm importância menor no caso de óleos vegetais devido à sua baixa incidência nesses sistemas complexos. Ainda por este motivo, seu banco de dados disponível na literatura é bem reduzido quando comparado a outros triacilgliceróis saturados de cadeia longa. Um destes compostos apresenta apenas um ponto experimental disponível para a realização do ajuste, ficando difícil encontrar uma curva de tendência para este composto. O outro composto, a tricaprina, apresenta dados experimentais com uma tendência muito diferente dos outros compostos presentes no banco analisado, como pode ser observado na **Figura 4.2.4.1.**, o que pode indicar a ocorrência de erro nas medidas experimentais.

Ainda com relação à **Tabela 4.2.4.1.**, pode-se perceber que o modelo comportou-se muito bem para a predição da viscosidade de triacilgliceróis insaturados. Isso é muito importante, pois a maioria dos óleos vegetais é rica em triacilgliceróis mistos e insaturados. Mesmo quando aplicado a compostos com alto nível de insaturação, como no caso da trilinolenina (57:9), o modelo se comportou de maneira muito satisfatória.

Nas **Figuras 4.2.4.1., 4.2.4.2., 4.2.4.3 e 4.2.4.4** são apresentados os gráficos com as curvas experimentais dos dados de viscosidade dinâmica para triacilgliceróis, além das curvas ajustadas pelo modelo aqui proposto. Como se pode observar, o modelo descreve com grande proximidade os dados experimentais.

Tabela 4.2.4.1. Desvios percentuais médios entre a viscosidade dinâmica experimental de triacilgliceróis e a viscosidade dinâmica calculada com parâmetros ajustados.

Triacilglicerol	NC: ND*	Faixa de Temperatura (°C)	No.de pontos experi- mentais	Desvio médio (%)	No. Pontos acima da média	Temperatura de maior desvio (%)
Triacilgliceróis Saturados						
Tricaproína	21:0	70	1	37,29	-	-
Tricaprilina	27:0	30-90	7	1,56	3	90 (4,92)
Tricaprina	33:0	45-85	5	17,85	2	45 (48,38)
Trilaurina	39:0	60-170	18	1,67	7	85 (4,16)
Trimiristina	45:0	60-150	15	1,80	5	85 (4,60)
Tripalmitina	51:0	70-150	17	3,39	5	80 (6,88)
Triestearina	57:0	70-150	14	3,20	6	85 (9,04)
Triacilgliceróis Insaturados						
Trioleína	57:3	20-90	8	2,16	4	20 (5,92)
Trilinoleína	57:6	40-90	6	3,32	2	80 (6,87)
Trilinolenina	57:9	20-60	5	4,39	3	60 (7,87)

*NC = número de carbonos. ND = numero de duplas ligações

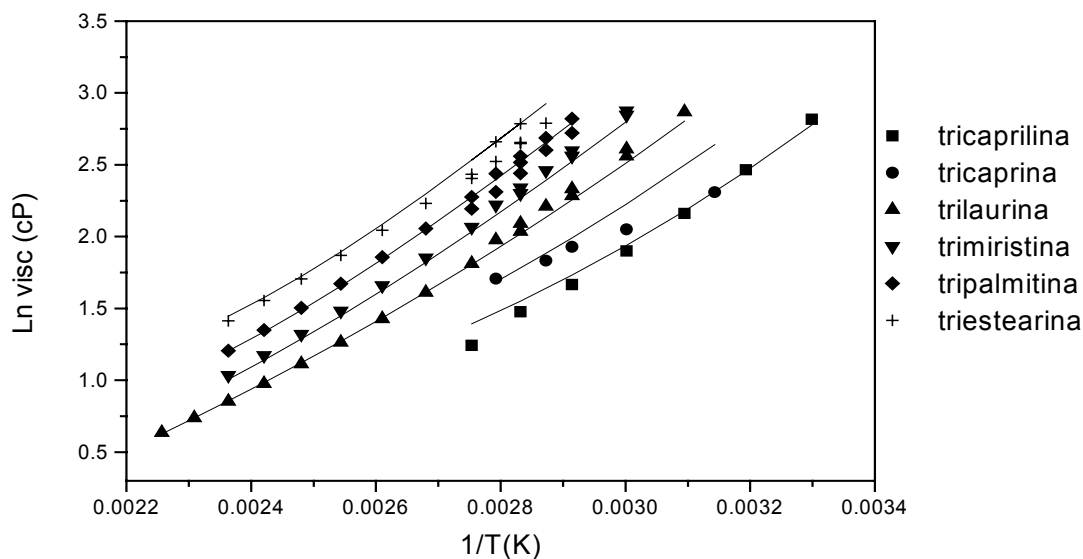


Figura 4.2.4.1. Logaritmo viscosidade dinâmica de triacilgliceróis saturados em função do inverso da temperatura. Pontos experimentais e curvas previstas pelo modelo proposto.

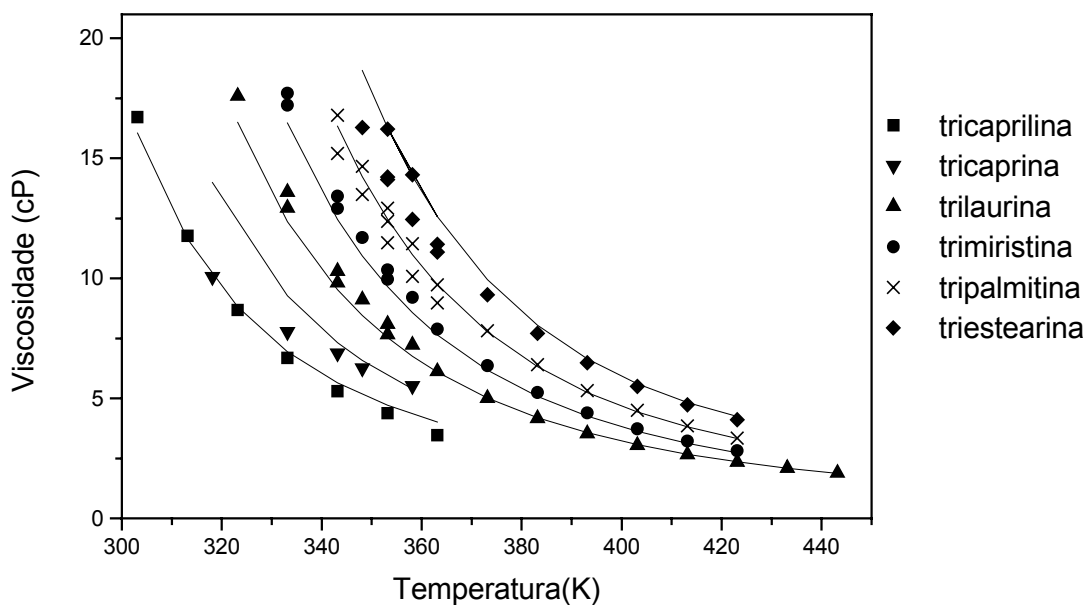


Figura 4.2.4.2. Viscosidade dinâmica de triacilgliceróis saturados em função da temperatura. Pontos experimentais e curvas preditas pelo modelo proposto.

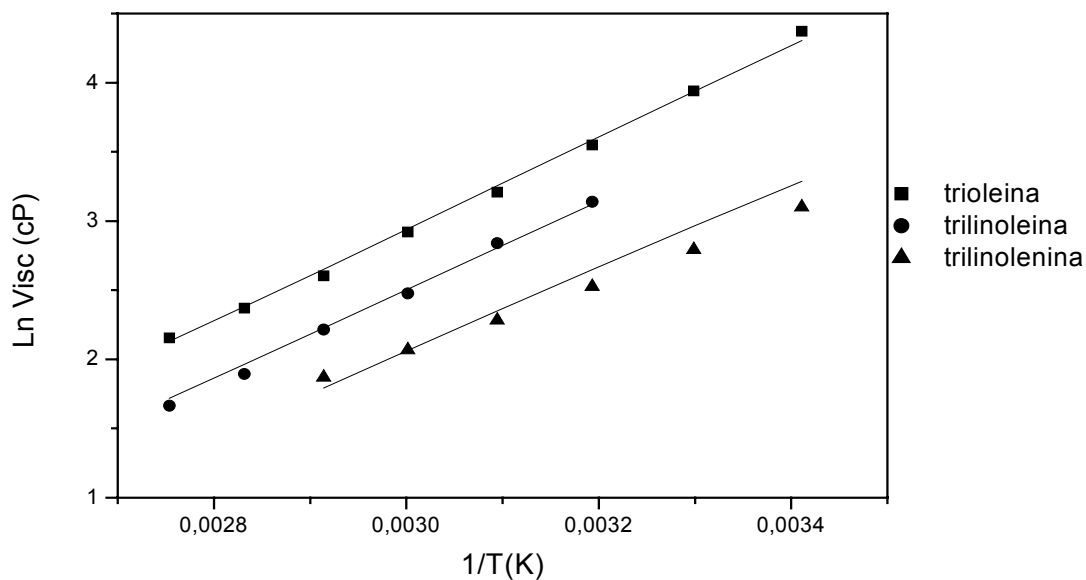


Figura 4.2.4.3. Logaritmo viscosidade dinâmica de triacilgliceróis insaturados em função do inverso da temperatura. Pontos experimentais e curvas preditas pelo modelo proposto.

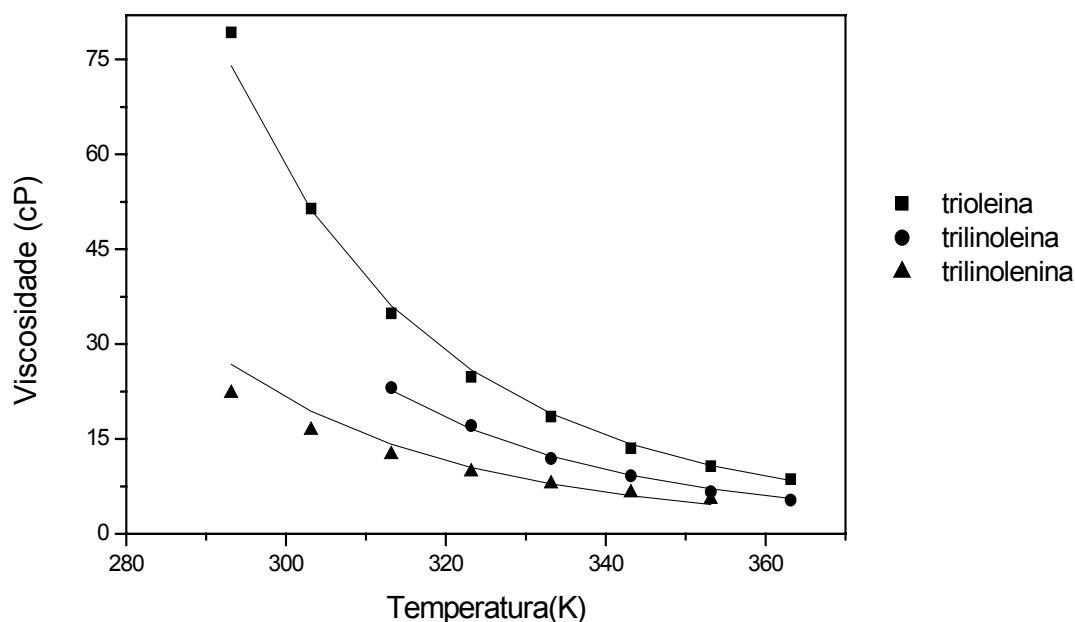


Figura 4.2.4.4. Viscosidade dinâmica de triacilgliceróis insaturados em função da temperatura. Pontos experimentais e curvas preditas pelo modelo proposto.

Na **Tabela 4.2.4.2.** são comparados os resultados deste trabalho com os resultados de viscosidade dinâmica calculados pelo modelo proposto por RABELO *et al.* (2000).

Observa-se que o modelo adotado neste trabalho fornece desvios muito próximos aos encontrados com o modelo proposto por RABELO *et al.* (2000), apresentando uma melhora nos desvios médios encontrados para a maioria dos compostos estudados. Merece ainda destaque, a melhora do modelo aqui proposto principalmente em relação a predição da viscosidade dos triacilgliceróis insaturados.

Pode-se observar, ainda com relação a **Tabela 4.2.4.2,** que os triacilgliceróis saturados que apresentaram maior desvio nos dois métodos são aqueles de baixa cadeia carbônica (tricaproína e tricaprina). Isto parece indicar a

dificuldade destes modelos no ajuste e predição da viscosidade para cadeias muito pequenas.

Tabela 4.2.4.2. Comparação entre os desvios médios obtidos para cada modelo.

Triacilglicerol	Modelo deste trabalho (desvio %)	Modelo RABELO et al. (2000) (desvio %)
<i>Triacilgliceróis Saturados</i>		
Tricaproína	37,29	35,10
Tricaprilina	1,56	1,81
Tricaprina	17,85	20,27
Trilaurina	1,67	3,20
Trimiristina	1,80	1,52
Tripalmitina	3,39	4,93
Triestearina	3,20	7,64
DESVIO GLOBAL:	3,87	5,46
<i>Triacilgliceróis Insaturados</i>		
Trioleína	2,16	1,81
Trilinoleína	3,32	6,02
Trilinolenina	6,56	7,51
DESVIO GLOBAL:	3,81	5,95

Vale a pena ressaltar ainda, que a predição da triestearina apresentou uma melhora significativa em relação ao modelo anterior. Apesar da triestearina apresentar o mesmo número de carbonos ($N_c = 57$) que os compostos insaturados estudados (trioleína, trilinoleína e trilinolenina), eles tem grande diferença com relação ao grupo CH_2 , devido a rapidez com que o número de carbonos referente à dupla ligação cresce nos compostos insaturados. Ao constataremos a dependência não linear da dupla ligação na predição da viscosidade foi possível diferenciar melhor estes compostos, obtendo a melhora descrita.

4.2.5. Álcoois Graxos

Conforme **Tabela 4.2.5.1** apresentada a seguir, os álcoois graxos apresentam desvios muito satisfatórios, mostrando a boa capacidade do modelo proposto para correlacionar os dados experimentais. A maior parte do erro está concentrada no C14:0. Este é também um dos compostos com menor número de pontos experimentais disponíveis para o ajuste. É importante destacar que não foram encontrados modelos na literatura para a predição da viscosidade de álcoois graxos puros, tanto isoladamente quanto associados a ácidos graxos e/ou triacilgliceróis. As **Figuras 4.2.5.1** e **4.2.5.2** permitem a comparação dos dados experimentais e das curvas calculadas pelo modelo, confirmando os bons resultados obtidos para esta classe de compostos.

Tabela 4.2.5.1. Desvios percentuais médios entre a viscosidade dinâmica experimental de álcoois graxos e a viscosidade dinâmica calculada com parâmetros ajustados.

Álcool graxo	Faixa de Temperatura (°C)	No.de pontos experimentais	Desvio médio (%)	No. Pontos acima da média	Temperatura de maior desvio (%)
C 6:0	20-100	25	4,26	13	30 (7,31)
C 7:0	25-100	7	3,64	3	50 (8,91)
C 8:0	20-100	21	2,65	5	80 (7,45)
C 9:0	15-50	5	1,52	2	25 (5,59)
C 10:0	15-80	19	3,76	5	25 (11,00)
C 12:0	25-80	12	5,39	5	80 (10,57)
C 14:0	45-80	8	6,55	5	45 (16,68)

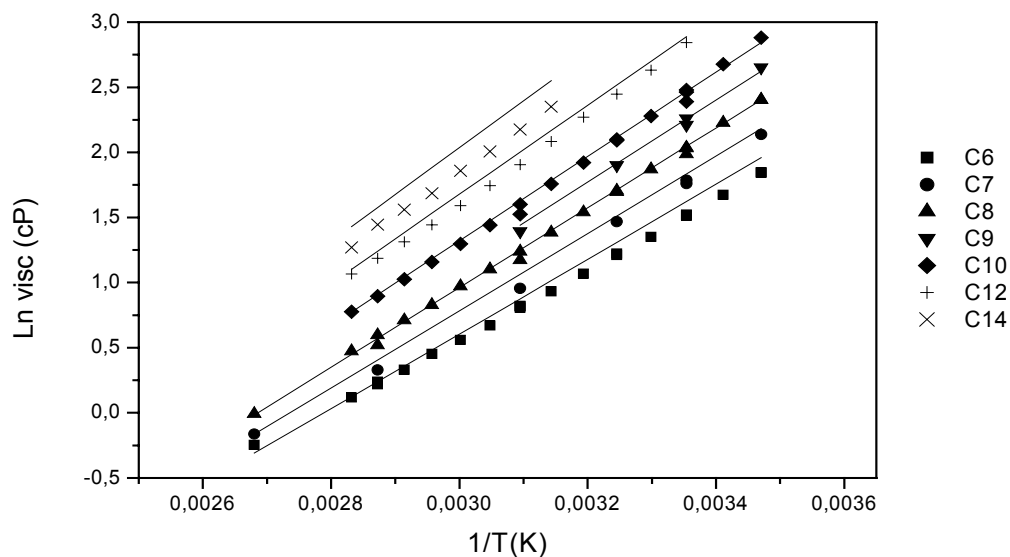


Figura 4.2.5.1. Logaritmo da viscosidade dinâmica de álcoois graxos em função do inverso da temperatura. Pontos experimentais e curvas preditas pelo modelo proposto.

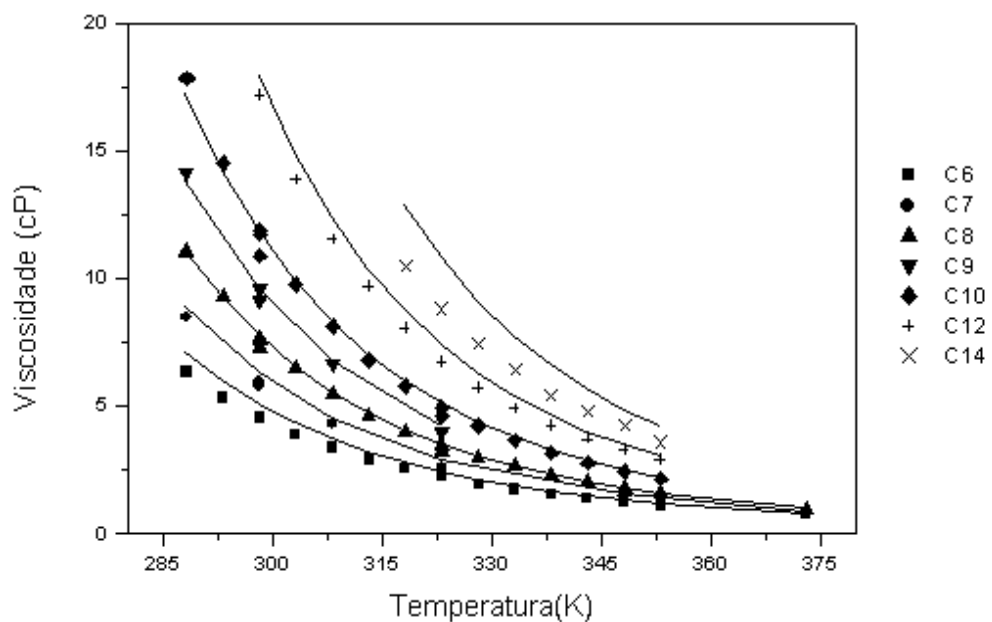


Figura 4.2.5.2. Viscosidade dinâmica de álcoois graxos em função da temperatura. Pontos experimentais e curvas preditas pelo modelo proposto.

4.2.6. Ésteres Graxos

Os ésteres graxos apresentaram desvios satisfatórios com o emprego do modelo desenvolvido neste trabalho, conforme **Tabela 4.2.6.1.** e **Tabela 4.2.6.2.** apresentadas a seguir. Os ésteres graxos são também um dos compostos graxos mais freqüentes na literatura (total de 175 pontos experimentais). É importante destacar ainda que não foram encontrados modelos na literatura para a predição da viscosidade de ésteres graxos puros, tanto isoladamente quanto associados a ácidos graxos e/ ou triacilgliceróis.

Analisando as **Tabelas 4.2.6.1 e 4.2.6.2.** percebe-se que a maior parte dos desvios mais elevados está concentrada nos ésteres graxos (metil, etil e propil) insaturados. Para entender tal comportamento, deve-se ressaltar que os parâmetros de interação relacionados à dupla ligação foram ajustados para os triacilgliceróis e posteriormente estendidos para o restante dos compostos presentes no banco. A dupla ligação possivelmente apresenta influência diferente para as duas classes de compostos. Além disso, pontos experimentais de ésteres graxos insaturados são escassos na literatura.

Tabela 4.2.6.1. Desvios percentuais médios entre a viscosidade dinâmica experimental de Metil- ésteres graxos e a viscosidade dinâmica calculada com parâmetros ajustados.

M-ester	Faixa de Temperatura (°C)	No.de pontos experimentais	Desvio médio (%)	No. Pts acima da média	Temperatura de maior desvio (%)
M - caproato	10-80	23	3,76	8	10 (14,23)
M -heptanoato	10-80	15	3,17	5	10 (9,71)
M - caprilato	15-80	21	2,82	9	45 (2,00)
M - caprato	10-80	21	3,39	10	40 (8,64)
M - laurato	10-80	23	2,01	8	25 (14,92)
M - miristato	20-70	7	3,35	3	40 (6,74)
M - estearato	40-75	6	9,74	3	40 (18,85)
M - oleato	30-90	3	10,25	1	30 (18,32)

Tabela 4.2.6.2. Desvios percentuais médios entre a viscosidade dinâmica experimental de Etil- ésteres graxos e Propil – ésteres, e a viscosidade dinâmica calculada com parâmetros ajustados.

E-éster	Faixa de Temperatura (°C)	No.de pontos experimentais	Desvio médio (%)	No. Pontos acima da média	Temperatura de maior desvio (%)
E- caproato	35-95	5	3,95	3	95 (9,66)
E-heptanoato	25	1	4,40	-	-
E-nonanoato	25	1	3,87	-	-
E- caprilato	25-95	8	1,78	2	25 (8,26)
E- caprato	25-95	7	3,24	2	25 (9,85)
E - laurato	25-95	7	4,31	2	25 (6,86)
E -miristato	35-95	7	5,83	4	50 (5,15)
E-palmitato	35-95	7	9,51	4	25 (22,810)
E-estearato	35-90	6	12,78	5	75 (9,78)
E - oleato	25-90	4	21,04	2	25 (41,74)
P - oleato	30-90	3	10,70	1	90 (13,32)

Mesmo observando tal comportamento nos ésteres insaturados, a predição da viscosidade para os ésteres graxos funcionou a contento, especialmente para os m-ésteres, no caso dos quais se obteve um desvio global de 3,51%. Este resultado é interessante, uma vez que tais compostos são a base estrutural do biodiesel. O conhecimento da viscosidade é um dos parâmetros mais importantes para a utilização do biodiesel [ALLEN *et al.*, 1998]. O biodiesel vem se destacando, como um possível substituto para os combustíveis derivados do petróleo, como o diesel. O biodiesel é geralmente classificado como éster metílico graxo, sendo derivado da transesterificação de gorduras e óleos com metanol [ALLEN *et al.*, 1998]. GRABOSKI e McCORMICK (1998) realizaram um estudo extenso sobre a utilização do biodiesel em motores de ignição. Levando-se em consideração o poder e a eficiência, o biodiesel mostrou-se uma alternativa viável em relação aos derivados do petróleo. No entanto, existe uma certa variação nos valores de poder e eficiência do biodiesel encontrados. Tais variações podem estar associadas à alterações na viscosidade do fluido, uma vez que a viscosidade afeta significativamente o processo de atomização, que é o

estágio inicial da combustão numa máquina do motor a diesel. Sendo assim a obtenção de desvios satisfatórios para os m-ésteres aumenta a aplicabilidade do modelo desenvolvido, podendo se tornar uma importante ferramenta preditiva em processos que envolvam o biodiesel.

No caso do Brasil, o desenvolvimento do biodiesel está relacionado à reação de esterificação do etanol, gerando ésteres etílicos de ácidos graxos. Também no caso destes compostos, o modelo apresentou bons resultados, podendo se tornar uma ferramenta útil no desenvolvimento de processos associados à produção brasileira de biodiesel.

Nas **Figuras 4.2.6.1 a 4.2.6.6**, apresentam-se os dados experimentais e os valores calculados pelo modelo, confirmando os bons resultados já discutidos.

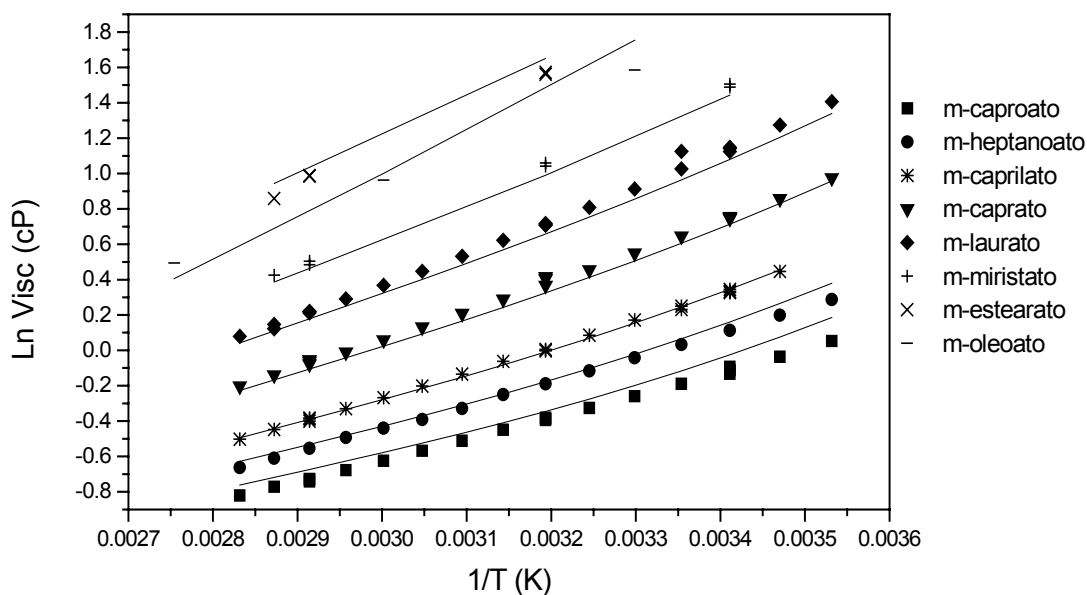


Figura 4.2.6.1. Logaritmo viscosidade dinâmica de metil-ésteres graxos em função do inverso da temperatura. Pontos experimentais e curvas preditas pelo modelo proposto.

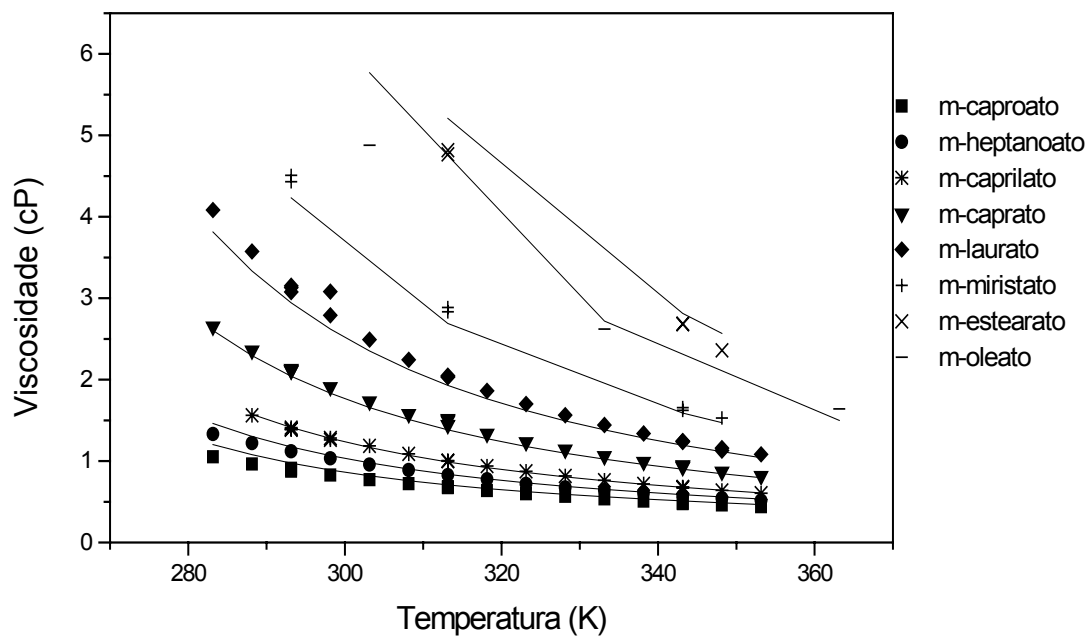


Figura 4.2.6.2. Viscosidade dinâmica de metil-ésteres graxos em função da temperatura. Pontos experimentais e curvas preditas pelo modelo proposto.

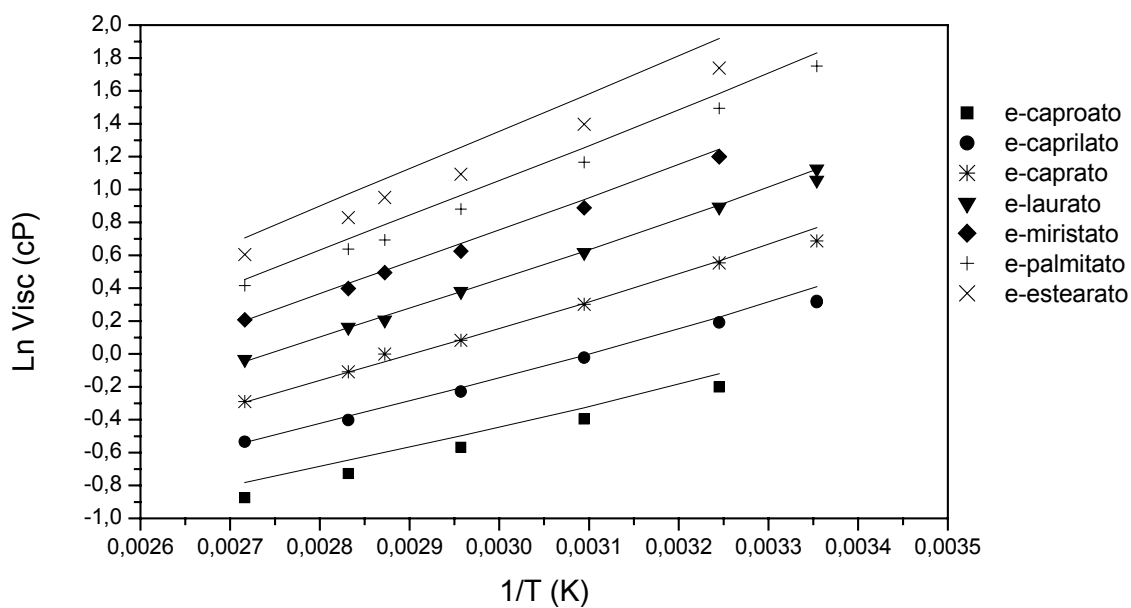


Figura 4.2.6.3. Logaritmo viscosidade dinâmica de etil-ésteres graxos em função do inverso da temperatura. Pontos experimentais e curvas preditas pelo modelo proposto.

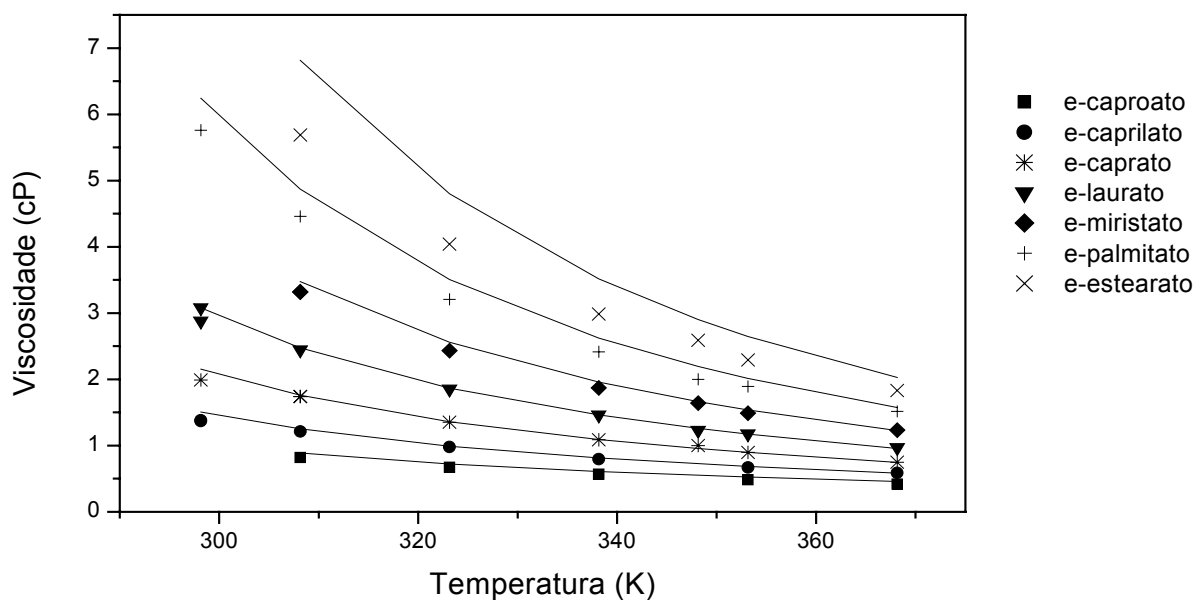


Figura 4.2.6.4. Viscosidade dinâmica de etil-ésteres graxos em função da temperatura. Pontos experimentais e curvas preditas pelo modelo proposto.

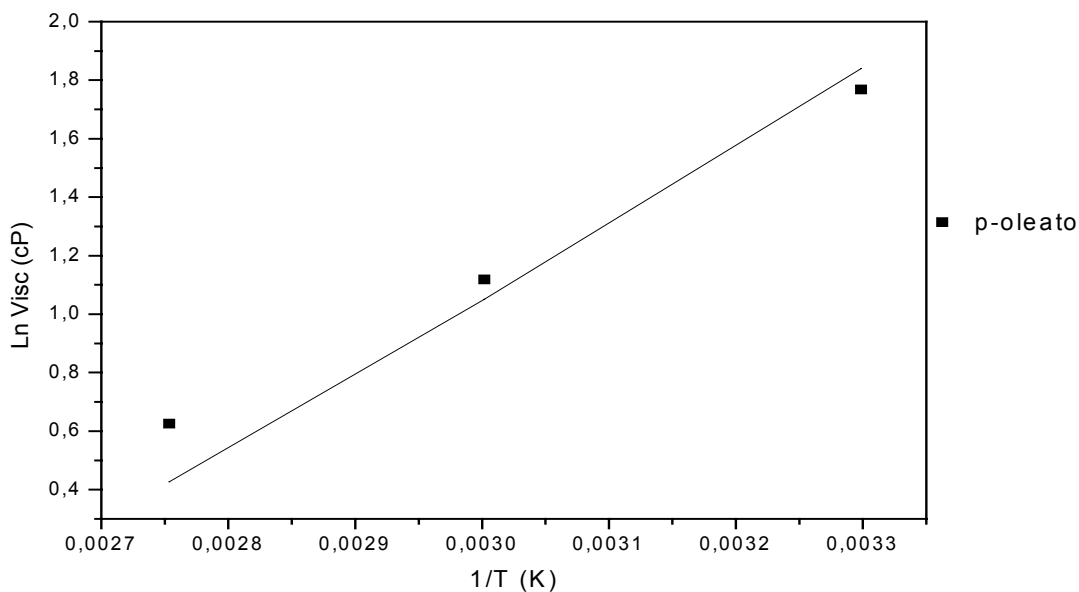


Figura 4.2.6.5 Logaritmo viscosidade dinâmica de p-oleato em função da temperatura. Pontos experimentais e curva predita pelo modelo proposto.

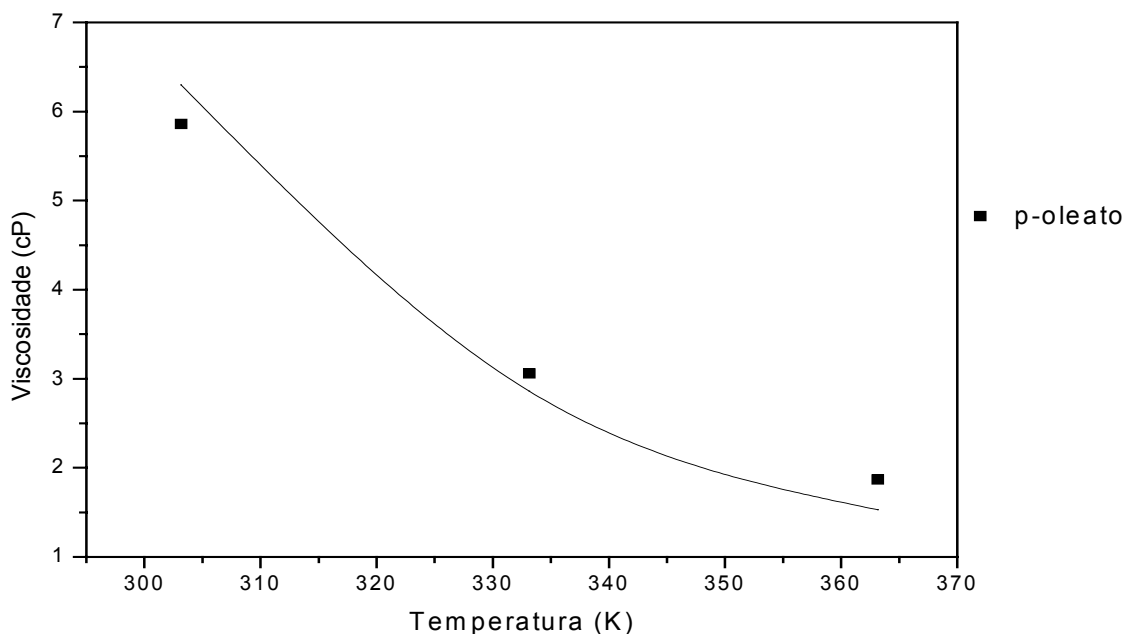


Figura 4.2.6.6 Viscosidade dinâmica do p-oleato em função da temperatura. Pontos experimentais e curva predita pelo modelo proposto.

4.2.7. Análise Qualitativa do Modelo Desenvolvido para Predição da Viscosidade de Compostos Graxos Puros

O modelo matemático sugerido por este trabalho para a predição da viscosidade de compostos graxos puros foi submetido a uma análise qualitativa. O objetivo dessa análise é constatar se o modelo é capaz de prever corretamente, do ponto de vista qualitativo, a viscosidade dos compostos estudados na faixa de temperatura em que ocorrem as etapas de processamento dos óleos vegetais. A extrapolação da temperatura de predição foi realizada entre -30°C ($1/T(\text{K})=0,0041$) e 300°C ($1/T(\text{K})=0,0017$).

Com o objetivo de facilitar a visualização dos resultados obtidos as substâncias graxas estudadas são discutidas individualmente nos itens a seguir. Para todos os compostos estudados, o modelo desenvolvido neste trabalho apresentou o comportamento esperado numa ampla faixa de temperatura. Tal

análise amplia a confiabilidade do modelo, que demonstrou ser uma boa ferramenta preditiva para a viscosidade de compostos graxos puros.

Ácidos Graxos

Foi constatado que o modelo se comporta muito bem dentro da faixa de temperatura extrapolada. Especialmente para os ácidos graxos de cadeia mais longa, sejam eles saturados ou insaturados, a viscosidade apresenta o comportamento esperado: o gráfico de $\ln \eta$ versus $1/T$ deve apresentar um comportamento próximo do linear, com a viscosidade diminuindo com o aumento da temperatura. Não foi constatada a existência de pontos de máximos ou mínimos dentro da faixa de extrapolação adotada, ou pontos de inversão da curva, apesar da predição estar muito além da faixa na qual estão contidos os pontos experimentais analisados (20-121°C).

Embora não descrevendo com grande sucesso os dados de viscosidade de ácidos graxos, pois forneceu desvios ligeiramente superiores aos apresentados em RABELO *et al.* (2000) (**Tabela 4.2.2.2 e 4.2.3.2**), o modelo proposto neste trabalho representou qualitativamente o comportamento destes compostos.

As **figuras 4.2.7.1. e 4.2.7.2.** apresentam os resultados obtidos para a extrapolação da predição da viscosidade de ácidos graxos saturados e insaturados.

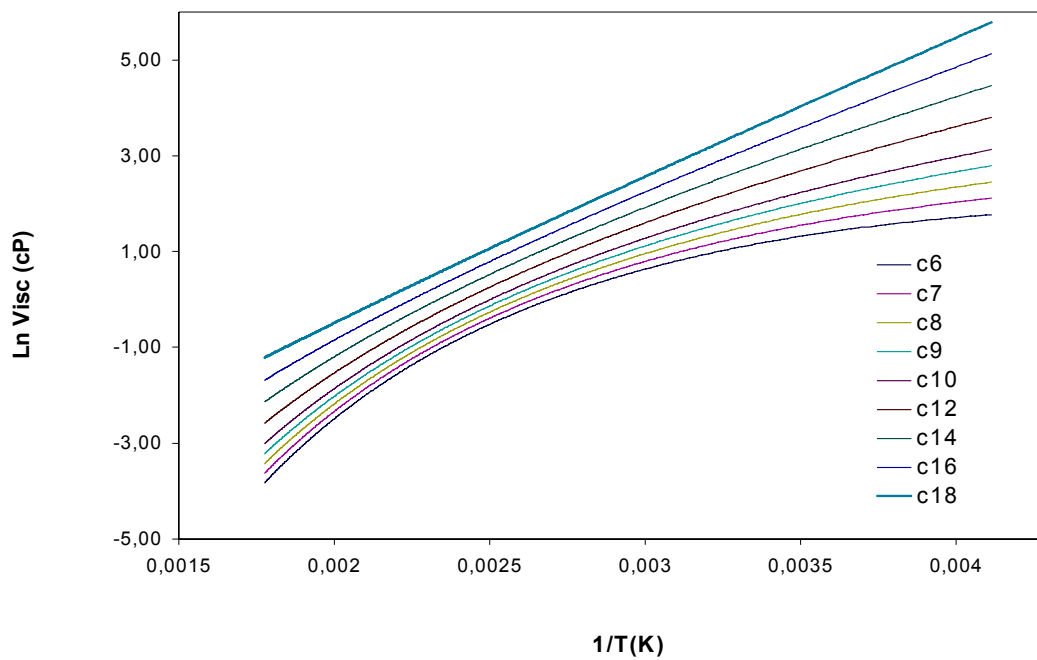


Figura 4.2.7.1. Análise qualitativa do modelo para ácidos graxos saturados.

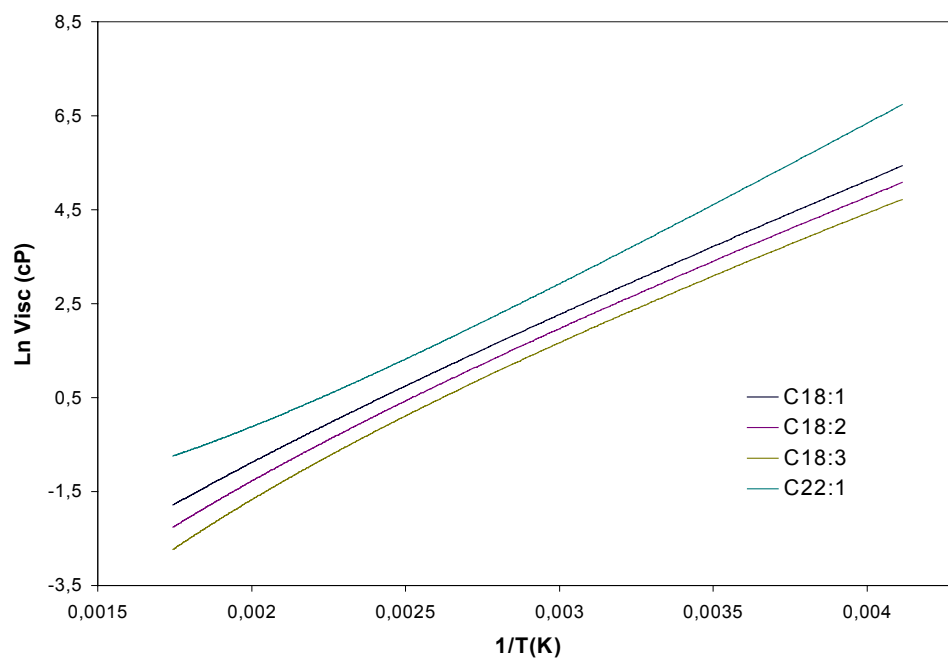


Figura 4.2.7.2. Análise qualitativa do modelo para ácidos graxos insaturados.

Triacilgliceróis

Também para os triacilgliceróis foi constatado que o modelo se comporta bem dentro da faixa de temperatura extrapolada, com a viscosidade predita apresentando o comportamento esperado: próximo do linear e diminuindo com o aumento da temperatura, exceto para temperaturas muito elevadas (superiores a 170 °C, e $1/T(K)$ inferior a 0,00225). Não se observou pontos de máximo ou mínimo dentro da faixa de extrapolação adotada. A tricaproína foi o único composto que apresentou uma mudança no comportamento da curva. Este comportamento pode ser justificado por este ser o triacilglicerol com menor número de pontos experimentais, apenas um, além de ter apresentado um dos maiores desvios médios entre os triacilgliceróis saturados. Ao analisar a **Figura 4.2.7.3**, percebemos também que esta mudança só acontece na extrapolação da viscosidade a temperaturas elevadas – acima de 170 °C.

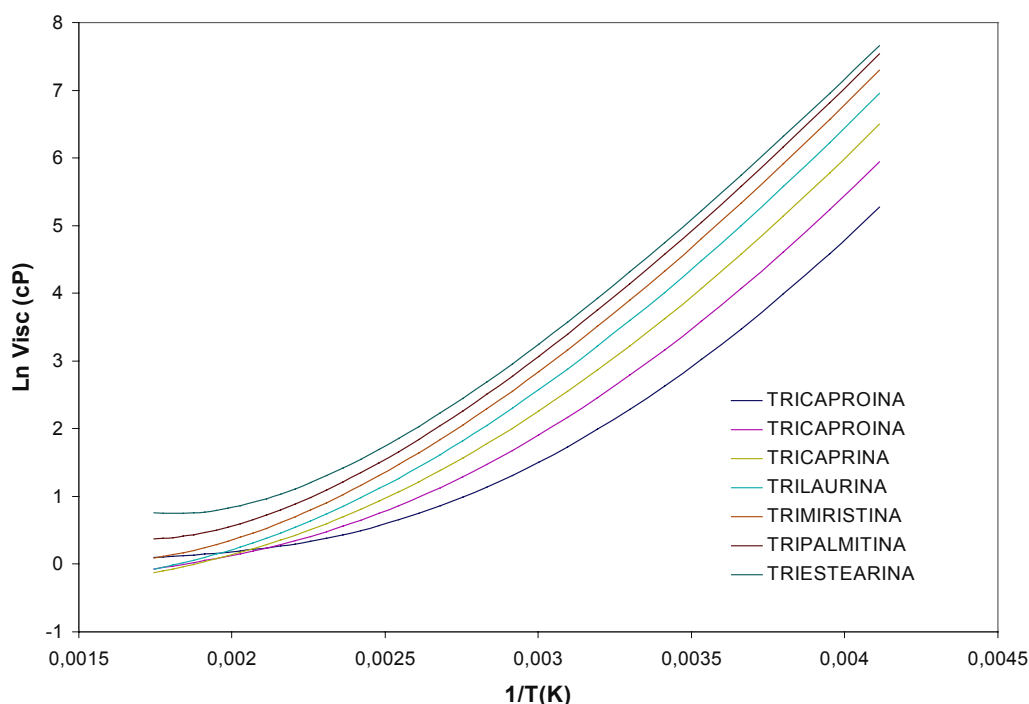


Figura 4.2.7.3. Análise qualitativa do modelo para triacilgliceróis saturados

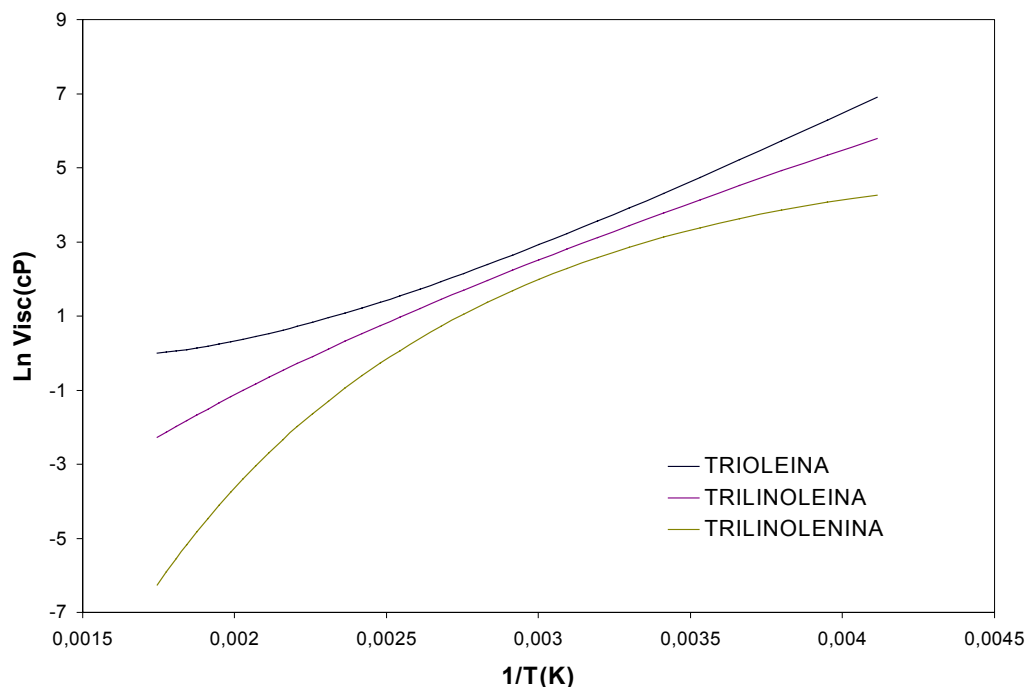


Figura 4.2.7.4. Análise qualitativa do modelo para triacilgliceróis insaturados.

Álcoois Graxos

Observando a **Figura 4.2.7.5.** conclui-se que para todos os álcoois graxos a viscosidade apresenta o comportamento esperado: o gráfico de $\ln \eta$ versus $1/T$ bem próximo do linear, com a viscosidade diminuindo com o aumento da temperatura. Não foram constatados pontos de máximos ou mínimos dentro da faixa de extrapolação adotada, ou pontos de inversão da curva, apesar da predição estar muito além da faixa na qual estão contidos os pontos experimentais analisados (15-100°C). Sendo assim, conclui-se que o modelo se comporta muito bem qualitativamente dentro da faixa de temperatura extrapolada, confirmando a sua capacidade preditiva e ampliando a faixa de aplicação do modelo para álcoois graxos.

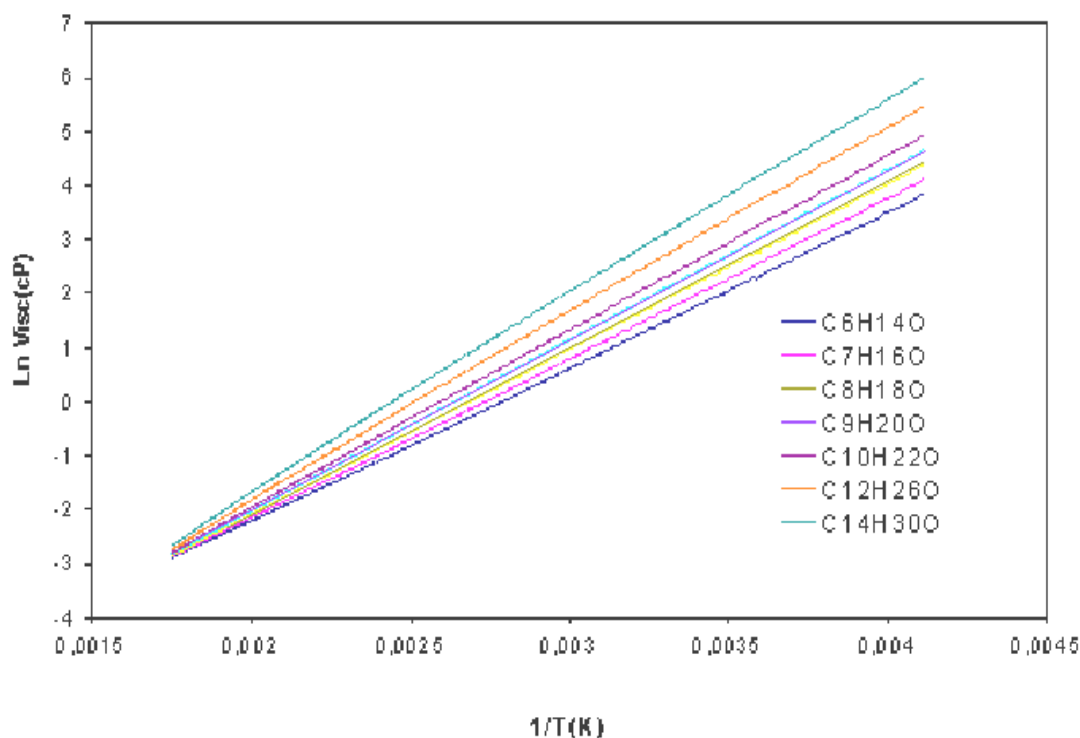


Figura 4.2.7.5. Análise qualitativa do modelo para álcoois graxos.

Ésteres Graxos

As **Figuras 4.2.7.6 e 4.2.7.7** trazem os resultados obtidos nos testes qualitativos para os m-ésteres e e-ésteres estudados. Para os ésteres graxos à altas temperaturas, as curvas não apresentaram um comportamento lógico pois, ainda que não existam pontos de máximo ou mínimo, as curvas apresentam um ponto nítido de inversão. Assim, para temperaturas acima de 170°C ($1/T(K)$ inferior a 0,00225), todos os compostos invertem de posição e a viscosidade passa a diminuir com o aumento da cadeia, um comportamento obviamente incoerente.

Ao analisar-se os pontos experimentais percebe-se que entre os compostos graxos estudados, os ésteres são os que apresentam a faixa de

temperatura experimental mais estreita, juntamente com os álcoois, sendo a maior temperatura disponível no banco de dados igual a 95°C. Mesmo com o ponto de inversão observado, o modelo funcionou como esperado para um extrapolação de quase 100°C, podendo ser utilizado com confiança numa ampla faixa de temperatura. Mas para temperaturas acima de 170°C o presente modelo deve ser evitado no caso dos ésteres graxos.

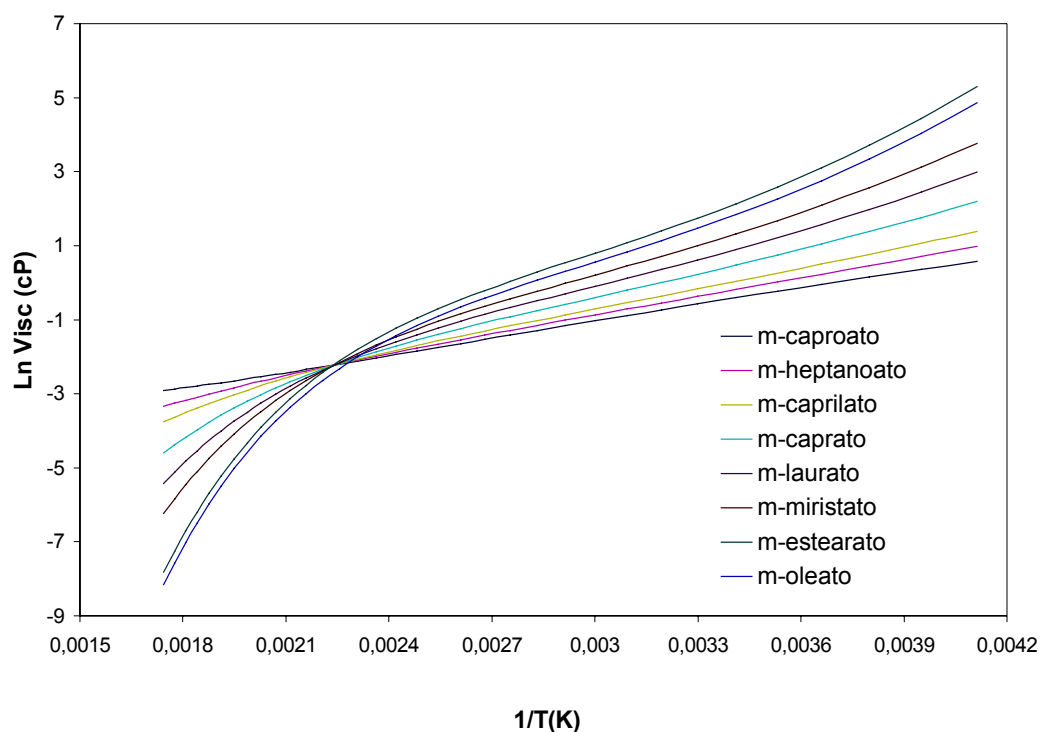


Figura 4.2.7.6. Análise qualitativa do modelo para os m-ésteres.

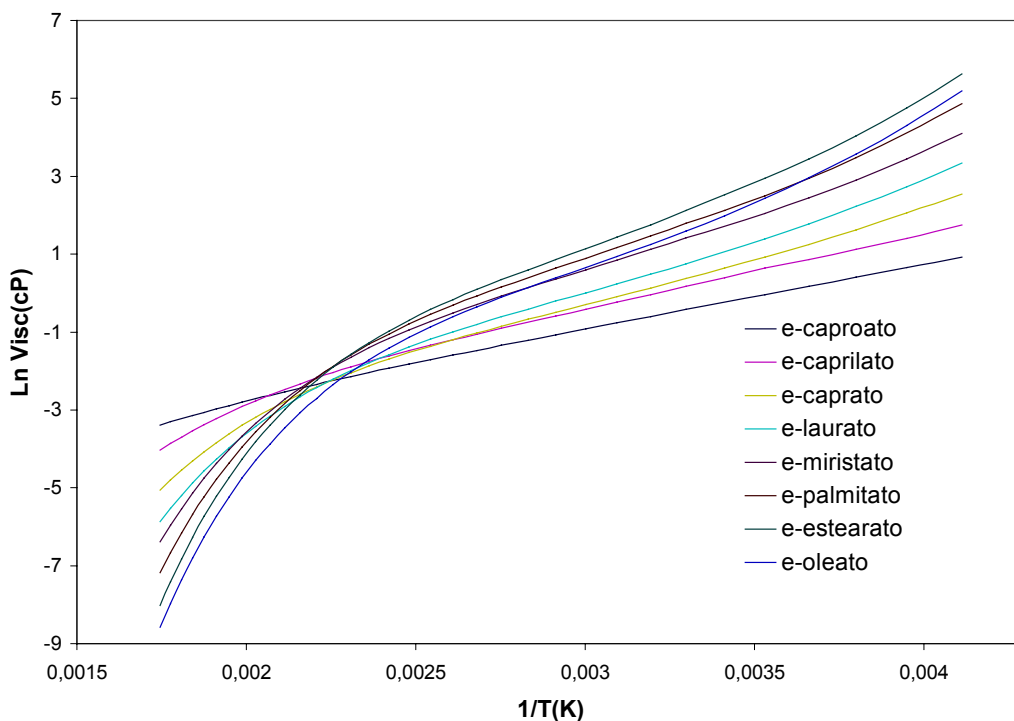


Figura 4.2.7.7. Análise qualitativa do modelo para os e-ésteres.

Análise Qualitativa do Modelo para Diferentes Classes de Compostos Graxos

Ainda buscando verificar a confiabilidade do modelo desenvolvido neste trabalho um último teste qualitativo foi realizado, analisando como um único tipo de derivado graxo se comporta dentro das classes graxas estudadas. A mesma extrapolação da temperatura, entre -30 e 300°C foi feita confrontando agora o comportamento do ácido oleico ($\text{C}_{18:1}$, $\text{MW} = 282,46$), da trioleína ($\text{MW} = 885,45$) e do m-oleato ($\text{MW} = 296,49$). Os resultados obtidos encontram-se na **Figura 4.2.7.8.**

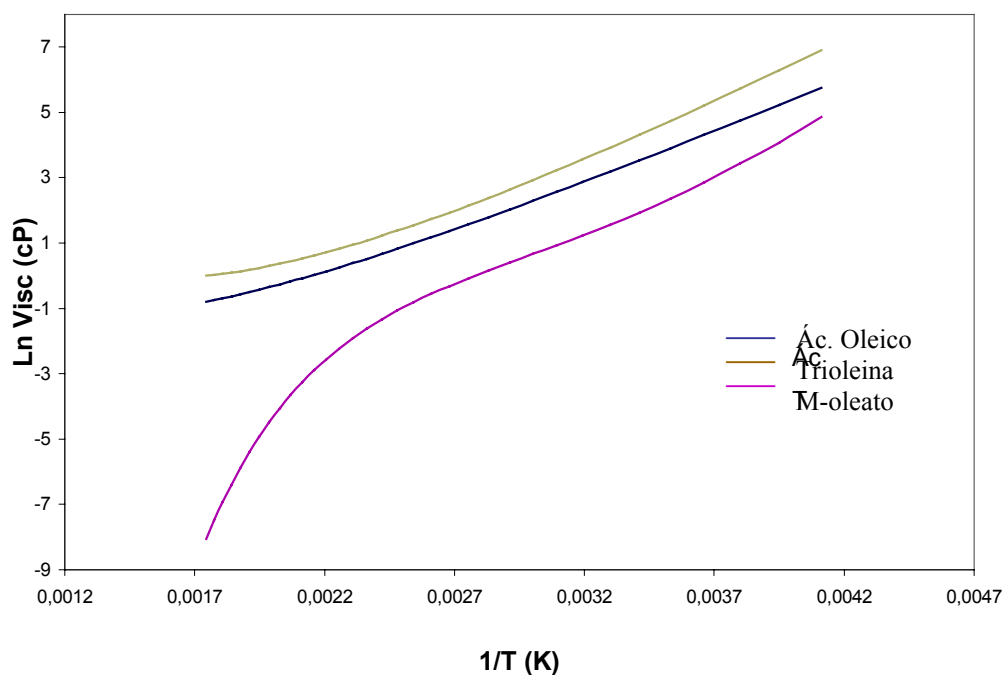


Figura 4.2.7.8. Análise qualitativa do modelo para diferentes classes graxas.

Ao analisar-se a **Figura 4.2.7.8.** percebe-se que as curvas de viscosidade preditas se comportam de maneira adequada. Neste caso, além do comportamento desejado nas outras análises (próximo ao linear e com a viscosidade reduzindo com o aumento da temperatura), era esperado que a viscosidade dos compostos diminuísse com a redução do tamanho e massa molecular das cadeias graxas. Pode-se observar que, para toda a faixa de temperatura estudada, a trioleína apresenta o maior valor de viscosidade, enquanto o m-oleato apresenta o menor. Além disso, o m-oleato só apresenta o comportamento linear esperado para temperaturas inferiores a 180°C ($1/T(K)$ superior a 0,0022).

4.3. VISCOSIDADE DAS MISTURAS

A etapa final deste trabalho consistiu em prever a viscosidade cinemática de misturas binárias, misturas multicomponentes e sistemas comerciais. Para tanto, três modelos preditivos foram adotados: o modelo proposto por CAO *et al.* (1993); a regra de Kay, sugerida por AZIAN *et al.* (2001); e o modelo proposto por KENDALL e MONROE (1917). Foi realizado um estudo comparativo entre estes três modelos e os desvios encontrados em trabalho anterior [RABELO *et al.*, 2000]. Os resultados encontrados estão descritos no tópico **4.3.2**. O tópico **4.3.1** traz a caracterização das misturas e dos sistemas analisados.

Todos os modelos de predição da viscosidade de misturas tem como dado de entrada a viscosidade cinemática dos compostos puros que as constituem. Para a obtenção destes dados foi então utilizado o modelo de predição da viscosidade dinâmica de compostos puros desenvolvido por este trabalho. É importante destacar que no caso das substâncias puras trabalha-se com a viscosidade dinâmica, mas para as misturas utiliza-se a viscosidade cinemática. As duas estão relacionadas através da densidade, como descrito na **Equação 2.3.2**. Todas as transformações de viscosidade dinâmica em viscosidade cinemática, e vice-versa, efetuadas neste trabalho se basearam no método proposto por HALVORSEN *et al.* (1993) para a predição da densidade de compostos graxos puros.

Como já foi discutido anteriormente, este trabalho desenvolveu um modelo matemático para a predição da viscosidade de substâncias graxas puras. Numa última análise, visando verificar a sua aplicabilidade, o modelo desenvolvido neste projeto foi utilizado para prever também a viscosidade de óleos vegetais. Os resultados encontrados estão descritos no tópico **4.3.3**.

4.3.1. Caracterização das Misturas Estudadas

Sistemas Binários e Sistemas Multicomponentes

Dois tipos de sistemas binários foram analisados pelo presente trabalho: simples – contendo apenas uma classe de compostos graxos, e complexos – contendo duas classes diversas de compostos graxos ou compostos da mesma classe, mas com estruturas químicas muito diferentes. Todas as misturas simples analisadas foram determinadas em trabalho anterior no Laboratório de Extração Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio [VALERI e MEIRELLES, 1997]. As viscosidades cinemáticas das misturas complexas foram determinadas neste trabalho (**Tabelas 4.1.1. a 4.1.6.**).

A **Tabela 4.3.1.1** traz a caracterização dos sistemas binários presentes no banco de dados utilizado neste trabalho. As proporções das misturas foram determinadas em função da massa dos componentes presentes; no entanto, todos os modelos preditivos adotados apresentam a fração molar como dado de entrada, tornando necessária assim a conversão de fração mássica em fração molar para a utilização nos modelos.

A **Tabela 4.3.1.2** traz a caracterização dos sistemas multicomponentes presentes no banco de dados utilizado neste trabalho. As viscosidades cinemáticas das misturas ternárias e da quaternária contendo apenas ácidos graxos foram determinadas em RABELO *et al.* (2000). As viscosidades da mistura quaternária contendo ácidos graxos e triacilgliceróis foi determinada no presente trabalho (**Tabela 4.1.7.**).

Tabela 4.3.1.1 Caracterização dos Sistemas Binários

Componentes	Faixa de Temperatura(°C)/ Nº de pontos	Frações Molares (x ₁)		
		1:3	1:1	3:1
Simples				
Ácidos Graxos				
C9:0/ C10:0	40-90 [18]	0,2491	0,4957	0,7444
C10:0/ C12:0	50-90 [15]	0,2528	0,5145	0,7518
C12:0/ C14:0	60-90 [12]	0,2478	0,4980	0,7505
C14:0/ C16:0	70-90 [15]	0,2508	0,4988	0,7493
C16:0/ C18:0	75-90 [12]	0,2514	0,5010	0,7495
C18:1/ C18:0	75-90 [12]	0,2442	0,5026	0,7506
Triacilgliceróis				
Tricaprilina/Tripalmitina	70-90 [15]	0,2588	0,4925	0,7493
Tricaprilina/Triestearina	75-90 [12]	0,2530	0,4678	0,7076
Tripalmitina/Triestearina	75-90 [12]	0,2498	0,4998	0,7454
Trioleina/Triestearina	75-90 [12]	0,2496	0,5028	0,7485
Complexos				
C10:0/ C18:1	30-90 [14]	0,35334	0,6211	-
C18:1/ Trioleina	20-90 [8]	0,7580	-	-
C18:1/ Trilinoleina	20-90 [8]	0,7564	-	-
C18:2/ Trioleina	30-90 [7]	0,7576	-	-
C18:2/ Trilinoleina	30-90 [7]	0,7636	-	-
C10:0/ Tricaprilina	30-90 [21]	0,4763	0,7423	0,8902

Tabela 4.3.1.2. Caracterização dos Sistemas Multicomponentes

Componentes	Faixa de Temperatura (°C)/ N° de pontos	Frações Molares		
		X ₁	X ₂	X ₃
<u>Binária</u>				
Ác. Oleico Riedel-deHäen/ Óleo de Canola	20-90 [8]	0,2457	0,7543	-
<u>Ternária</u>				
C10:0/C18:1/Tricaprilina	30-90 [7]	0,0896	0,2410	0,6693
<u>Quaternárias</u>				
C9:0/C10:0/C12:0/C18:1	45-90 [7]	0,0896	0,2410	0,6693
C10:0/ C18:1/ Tricaprilina/ Tripalmitina	70-90 [5]	0,4567	0,2777	0,1690

Sistemas Comerciais

Neste tópico são apresentadas as caracterizações dos óleos vegetais e compostos graxos comerciais cujas viscosidades cinemáticas foram preditas por este trabalho.

A composição do Ácido Oleico Comercial utilizado e do Óleo de Canola foi obtida por meio de cromatografia gasosa, podem ser encontradas em RABELO *et al.* (2000), estando aqui reproduzidas na **Tabela 4.3.1.3**.

Tabela 4.3.1.3 Composição do Ácido Oleico Comercial e do Óleo de Canola

Ácido Graxo	Ácido Oleico Comercial (%massa)	Óleo de Canola (%massa)
C14:0	1,88	0,10
C16:0	4,81	6,79
C16:1	6,85	0,33
C18:0	1,55	1,83
C18:1	80,10	60,99
C18:2	4,37	21,01
C18:3	0,44	8,48
C20:0	-	0,32
C22:1	-	0,15

As composições do Óleo de Milho e do Óleo de Coco adotadas foram estimadas a partir das composições em ácidos graxos apresentadas em NOUREDDINI *et al.* (1992) e FIRESTONE (1999). Com base nas porcentagens fornecidas para cada composto duas composições possíveis em ácidos graxos foram estabelecidas: uma mais volátil – com maior incidência de ácidos graxos de cadeia menor- denominada Tipo A; e outra menos volátil - com maior incidência de ácidos graxos de cadeia maior- denominada Tipo B. A partir da composição mássica em ácidos graxos de óleos vegetais e suas respectivas massas moleculares é possível determinar sua composição em triacilgliceróis provável, baseando-se no método estatístico sugerido por ANTONIOSI FILHO *et al.* (1995). Desta forma emprega-se duas composições distintas para cada um destes óleos.

Tabela 4.3.1.4. Composição estimada em triacilgliceróis para o Óleo de Canola

Grupo	Principal Triacilglicerol	PM (g/mol)	% Mássica	%Molar
50:1	POP	833,37	0,86	0,90
50:2	PLiP	831,35	0,54	0,57
52:2	POO	859,40	8,91	9,09
52:3	POLi	857,39	6,53	6,68
52:4	POLe	855,37	3,80	3,90
52:5	PLiLe	853,36	1,02	1,05
54:2	SOO	887,46	2,17	2,14
54:3	OOO	885,44	23,99	23,76
54:4	OOLi	883,43	24,27	24,09
54:5	OOLe	881,41	17,85	17,76
54:6	OliLe	879,40	7,58	7,56
54:7	OleLe	877,38	2,49	2,49

Tabela 4.3.1.5. Composição estimada em triacilgliceróis para o Óleo de Milho Tipo A

Grupo	Principal Triacilglicerol	PM (g/mol)	% Mássica	%Molar
50:1	POP	833,37	0,51	0,51
52:1	POS	861,42	0,57	0,58
50:2	PLiP	833,41	1,56	1,57
52:2	PLiS	859,41	3,11	3,12
54:2	SOO	887,46	1,26	1,26
52:3	POLi	857,39	8,31	8,34
54:3	SOLi	885,45	5,57	5,59
52:4	PLiLi	855,37	12,66	12,70
54:4	SLiLi	883,43	15,38	15,43
54:5	OLiLi	881,42	25,21	25,29
54:6	LiLiLi	879,40	25,53	25,62

Tabela 4.3.1.6. Composição estimada em triacilgliceróis para o Óleo de Milho Tipo B

Grupo	Principal Triacilglicerol	PM (g/mol)	% Mássica	% Molar
50:1	POP	833,37	0,79	0,80
50:2	PLiP	833,41	2,13	2,15
52:2	POO	859,41	2,76	2,79
54:2	SOO	887,46	0,59	0,60
50:3	PLeP	828,97	0,56	0,56
52:3	POLi	857,39	8,91	9,01
54:3	SOLi	885,45	3,21	3,24
52:4	PLiLi	855,37	13,16	13,31
54:4	OOLi	883,43	10,24	10,36
52:5	PLiLe	853,36	4,39	4,44
54:5	OLiLi	881,42	20,11	20,33
54:6	LiLiLi	879,40	21,99	22,23
54:7	LiLiLe	877,38	8,67	8,77
54:8	LiLeLe	875,36	1,40	1,42

Tabela 4.3.1.7. Composição estimada em triacilgliceróis para o Óleo de Coco Tipo A

Grupo	Principal Triacilglicerol	PM (g/mol)	% Mássica	% Molar
26:0	CoCpL	498,74	1,14	1,19
28:0	CpCpL	526,79	3,56	3,69
30:0	CpCL	554,85	6,50	6,74
32:0	CpLL	582,90	14,05	14,57
34:0	CLL	610,96	15,20	15,76
36:0	LLL	639,01	21,45	22,25
38:0	LLM	667,07	12,78	13,26
40:0	LLP	695,12	8,03	8,33
42:0	LMP	723,18	3,15	3,27
44:0	LPP	751,23	1,13	1,17
38:1	CpLO	665,05	1,56	1,61
40:1	CLO	693,11	1,60	1,66
42:1	LLO	721,16	3,32	3,44
44:1	LMO	749,22	1,43	1,48
46:1	LPO	777,27	0,84	0,87
42:2	LLLLi	719,14	0,67	0,70

Tabela 4.3.1.8. Composição estimada em triacilgliceróis para o Óleo de Coco Tipo B

Grupo	Principal Triacilglicerol	PM (g/mol)	% Mássica	% Molar
26:0	CoCpL	498,74	0,56	0,58
28:0	CpCpL	526,79	2,17	2,25
30:0	CpCL	554,85	4,26	4,41
32:0	CpLL	582,90	10,83	11,23
34:0	CLL	610,96	13,30	13,78
36:0	LLL	639,01	20,87	21,63
38:0	LLM	667,07	15,59	16,15
40:0	LLP	695,12	10,83	11,22
42:0	LMP	723,18	5,41	5,61
44:0	LPP	751,23	2,30	2,39
46:0	LPS	779,28	0,79	0,83
38:1	CpLO	665,05	1,27	1,32
40:1	CLO	693,11	1,57	1,64
42:1	LLO	721,16	3,18	3,30
44:1	LMO	749,22	1,78	1,85
46:1	LPO	777,27	1,08	1,12
42:2	LLLi	719,14	0,67	0,69

4.3.2. Estudo Comparativo das Predições das Viscosidades de Misturas Graxas

Com o objetivo de facilitar o reconhecimento dos modelos adotados e a análise dos resultados obtidos em todos os itens que se seguem, os modelos foram referenciados numericamente conforme a **Tabela 4.3.2.1** abaixo.

Os modelos adotados 3 e 4 baseiam-se no GC-UNIMOD para a predição da viscosidade cinemática de misturas, e diferenciam-se pelo método adotado para a predição da viscosidade dos compostos puros que serão utilizados como dados de entrada para o modelo proposto por CAO *et al.* (1993), com parâmetros da literatura. No caso do modelo 3 o método adotado para predição dos puros foi o procedimento preditivo desenvolvido neste trabalho. Já o modelo 4 utiliza o método proposto por RABELO *et al.* (2000) para predição dos componentes puros.

Como já foi analisado no item **2.4.3.2**, o GC-UNIMOD divide-se em duas partes: as contribuições combinatorial e residual. Nos estudos comparativos que se seguem serão sempre reportados os desvios médios encontrados para os modelos 3 e 4 levando-se em consideração as duas contribuições. Ainda com relação ao Modelo 4, foram reportados neste trabalho os resultados e desvios apresentados em RABELO *et al.* 2000.

Tabela 4.3.2.1. Modelos preditivos adotados

Referência Numérica	Modelo proposto por:
Modelo 1	Regra de Kay [AZIAN <i>et al.</i> , 2001]
Modelo 2	KENDALL e MONROE (1917).
Modelo 3	Presente trabalho e CAO <i>et al.</i> (1993)
Modelo 4	RABELO <i>et al.</i> (2000) e CAO <i>et al.</i> (1993)

Misturas Binárias Simples e Complexas

Os resultados obtidos para as predições das misturas binárias graxas descritas no tópico **4.3.1**, encontram-se na **Tabela 4.3.2.2**.

Ao analisar a **Tabela 4.3.2.2**, observa-se que a predição de sistemas binários simples forneceu desvios bem satisfatórios, especialmente com relação aos triacilgliceróis - grupo priorizado pelo ajuste de parâmetros na equação de predição da viscosidade de compostos puros desenvolvida neste trabalho. O ligeiro aumento no desvio médio total, quando comparado ao trabalho anterior [RABELO *et al.*, 2000], pode ser justificado pelo aumento observado – e já discutido anteriormente – no desvio médio encontrado na predição da viscosidade de ácidos graxos puros.

Tabela 4.3.2.2. Desvios percentuais médios entre as viscosidades cinemática experimental e calculada para misturas binárias.

Componentes	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4
Simples				
Ácidos Graxos	6,82	7,14	6,89	4,53
Triacilgliceróis	1,03	3,76	1,37	1,73
TOTAL	4,53	5,81	4,71	3,40
Complexas				
C10:0/ C18:1	37,18	30,54	20,39	24,35
C18:1/ Trioleína	15,06	16,02	19,88	30,07
C18:1/ Trilinoleína	3,65	3,57	10,17	19,57
C18:2/ Trioleína	10,68	15,04	9,97	25,33
C18:2/ Trilinoleína	11,32	11,80	12,88	22,39
C10:0/ Tricaprilina	9,47	11,31	11,29	18,36
TOTAL	15,74	15,53	14,20	22,43
DESVIOS GLOBAIS	8,03	8,85	7,67	9,40

Por outro lado a predição dos sistemas binários complexos não funcionou a contento, demonstrando a dificuldade dos modelos adotados em prever a

viscosidade de misturas envolvendo compostos estruturalmente muito diferentes, como ácidos graxos e triacilgliceróis. Quando aplicado a estes sistemas graxos o Modelo 3 descreveu mais adequadamente os dados experimentais, fornecendo os menores desvios percentuais.

Misturas Multicomponentes

Os resultados obtidos para as previsões das misturas multicomponentes descritas no tópico **4.3.1** encontram-se na **Tabela 4.3.2.3**. Ao analisar a **Tabela 4.3.2.3**, observam-se três fatos. Primeiro, para a maioria dos casos, individualmente o Modelo 1 fornece os melhores desvios para a predição da viscosidade da maioria das misturas. Segundo, somando-se a observação feita no tópico anterior, os modelos estudados apresentam certa dificuldade para a predição da viscosidade envolvendo compostos de classes diferentes. Terceiro, a mistura quaternária envolvendo apenas ácidos graxos obteve desvios extremamente satisfatórios para todos os modelos estudados, com exceção do Modelo 3. Tal comportamento encontra-se dentro do esperado, uma vez que esta era a única mistura multicomponente do banco de dados contendo apenas uma classe de compostos graxos.

Tabela 4.3.2.3. Desvios percentuais médios entre as viscosidades cinemática experimental e calculada para misturas multicomponentes.

Componentes	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4
Binária				
Ác. Oleico Riedel-deHäen/ Óleo de Canola	12,81	11,86	11,88	15,27
Ternária				
C10:0/C18:1/Tricaprilina	11,28	6,95	0,24	9,83
Quaternárias				
C9:0/C10:0/C12:0/C18:1	1,14	3,76	1,34	0,83
C10:0/ C18:1/ Tricaprilina/Tripalmitina	8,55	14,20	15,93	26,81
DESVIOS GLOBAIS	8,60	8,92	6,88	12,25

Sistemas Comerciais

Os resultados obtidos para as predições dos sistemas comerciais descritos no tópico 4.3.2. encontram-se na **Tabela 4.3.2.4.**

Novamente o Modelo 1 forneceu os melhores desvios para os sistemas comerciais estudados, com exceção do Óleo de Coco. Este modelo se destacou não apenas pelos bons resultados apresentados, mas também pela sua simplicidade, principalmente quando comparado ao GC–UNIMOD.

Tabela 4.3.2.4. Desvios percentuais médios entre as viscosidades cinemática experimental e calculada para sistemas comerciais.

Óleo vegetal	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4
Ácido Oleico Comercial	3,23	3,51	3,84	3,10
Óleo de Canola	7,86	8,51	9,99	9,60
Óleo de Milho				
Tipo A	9,46	9,99	12,32	10,15
Tipo B	9,38	10,43	17,82	14,04
Óleo de Coco				
Tipo A	7,98	8,74	7,31	4,99
Tipo B	3,40	4,16	4,46	1,60
DESVIOS GLOBAIS	6,73	7,40	8,91	6,88

Por outro lado, ao confrontar os resultados para a predição da viscosidade dos óleos vegetais apresentados neste tópico com os apresentados pelas misturas simples envolvendo apenas triacilgliceróis (**Tabela 4.3.2.2**), pode-se perceber um aumento considerável no desvio percentual médio obtido. Tal comportamento pode ser explicado pelo fato das misturas apresentarem apenas triacilgliceróis simples – com o glicerol esterificado por três ácidos graxos idênticos, enquanto os óleos vegetais apresentam em sua composição uma maioria relevante de triacilgliceróis mistos - com o glicerol esterificado por três ácidos graxos distintos. Além disso tratam-se de sistemas com níveis de

complexidades diferentes, uma vez que os óleos são constituídos por no mínimo 11 componentes, enquanto as misturas estudadas possuem apenas dois.

Os triacilgliceróis mistos não são encontrados na forma pura, não estando assim presentes no banco de dados utilizado para a determinação dos parâmetros do modelo desenvolvido para a predição da viscosidade dos compostos graxos puros. A obtenção de valores bastante aceitáveis na predição dos óleos vegetais reforça portanto o conceito de contribuição de grupos, e a generalidade dos modelos adotados e desenvolvidos por este trabalho.

4.3.3 Análise do Modelo Desenvolvido para Predição de Compostos Puros na Predição da Viscosidade de Óleos Vegetais

Este trabalho desenvolveu um modelo matemático para a predição da viscosidade de substâncias graxas puras. Com objetivo de avaliar e ampliar a sua aplicação, o modelo desenvolvido foi utilizado para prever as viscosidades de triacilgliceróis, que posteriormente foram usadas na predição da viscosidade de óleos vegetais.

Sabe-se que óleos vegetais não são substâncias puras, sendo formados por inúmeros triacilgliceróis diferentes, cuja frequência pode ser obtida por sua composição em ácidos graxos. É interessante, porém, avaliar a possibilidade de representá-los por um triacilglicerol equivalente, de mesma massa molecular e insaturações do óleo vegetal, para aplicação direta da equação preditiva. Desta forma, a viscosidade destes óleos podem ser preditas usando a metodologia proposta neste trabalho para a predição da viscosidade de substâncias graxas puras. A **Tabela 4.3.3.1.** fornece a distribuição dos grupos adotada para cada um dos triacilgliceróis equivalente estudados. Os resultados obtidos encontram-se na **Tabela 4.3.3.2.**

Tabela 4.3.3.1. Triacilglicerol equivalente

Óleo Vegetal	TAG eq	CH3	CH2	COOH	CH=	COO	OH	CH2-CH-CH2
Óleo de Coco	MML	3	34	0	0	3	0	1
Óleo de Algodão	MoMoPo	3	38	0	6	3	0	1
Óleo de Girassol	LiLeLe	3	38	0	10	3	0	1
Óleo de Soja	TLeE	3	43	0	6	3	0	1
Óleo de Canola	OOO	3	42	0	6	3	0	1
Óleo de Oliva	MaOO	3	43	0	4	3	0	1
Óleo de Palma	POO	3	41	0	4	3	0	1
Óleo de Amendoim	MaLiLe	3	41	0	6	3	0	1
Óleo de Milho	MaLeLe	3	39	0	8	3	0	1

Tabela 4.3.3.2. Desvios percentuais médios entre as viscosidades cinemática experimental e calculada para o pseudocomponente representativo de cada óleo vegetal.

Óleo Vegetal	Faixa de Temperatura (°C)	No. de pontos experimentais e Literatura	Desvio médio (%)	No. Pts acima da média	Temperatura de maior desvio (%)
Óleo de Coco	30-110	9 [43]	15,02	5	60 (18,38)
Óleo de Algodão	20-50	4 [43]	22,83	2	30 (23,68)
Óleo de Girassol	20-50	4 [43]	23,40	2	26 (25,87)
Óleo de Soja	20-110	12 [43]	15,58	7	37,8 (24,27)
Óleo de Canola	20-90	8 [43]	9,13	3	90 (14,42)
Óleo de Oliva	20-50	4 [43]	4,71	2	50 (8,36)
Óleo de Palma	40-50	2 [43]	9,65	1	40 (10,41)
Óleo de Amendoim	23-78	5 [43]	5,78	1	20 (8,35)
Óleo de Milho	23,9-110	7 [43]	7,12	3	110 (18,85)
DESVIO GLOBAL		55 pontos	12,79		

Pela análise dos dados obtidos pode-se perceber que alguns óleos apresentaram resultados satisfatórios, especialmente os óleos de oliva, amendoim e milho. Já os óleos de algodão e girassol apresentaram os maiores desvios. Além do número reduzido de pontos experimentais, estes dois óleos possuem pseudocomponentes muito próximos, com o mesmo número de grupos CH₂ e tendo o óleo de girassol apenas 2 insaturações a mais que o de algodão.

Entre todos os óleos analisados o óleo de algodão é o que apresenta maior índice de insaturação.

Neste ponto é importante lembrar que os óleos foram aproximados a triacilgliceróis que não existem de forma pura na natureza, e que portanto não estavam presentes no banco de dados utilizado para o ajuste dos parâmetros do modelo desenvolvido. A predição da viscosidade dos óleos vegetais por este método apresentado constitui uma extrapolação do modelo desenvolvido, reforçando assim a sua aplicabilidade.

Pode-se observar que os desvios representados nas **Tabelas 4.3.2.4 e 4.3.3.2**, gerados por metodologias preditivas distintas (componente puro e mistura), são comparáveis, reforçando ainda mais a generalidade do modelo para a predição de compostos puros proposto neste trabalho. Os desvios foram ligeiramente maiores quando o óleo foi descrito por um triacilglicerol equivalente. Este trabalho mostra que, de uma maneira geral, relações mais simples para estas misturas são capazes de descrever suas propriedades satisfatoriamente.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Os métodos preditivos disponíveis na literatura para a predição da viscosidade de substâncias graxas puras, apesar de funcionarem de forma satisfatória, trabalhavam com uma classe restrita de compostos.

O modelo desenvolvido neste trabalho, baseado no método de contribuição de grupos, para a predição da viscosidade de substâncias graxas puras funcionou a contento, correlacionando com grande proximidade os pontos experimentais. Aumentou também o potencial preditivo do método, especialmente em relação aos triacilgliceróis saturados e insaturados, ésteres graxos e álcoois graxos.

Dentro da faixa de temperatura abrangida pelos estágios do processamento de óleos vegetais, o modelo proposto demonstrou ser uma boa ferramenta preditiva da viscosidade de substâncias graxas puras, mesmo na ausência de um banco de dados mais extenso para alguns compostos estudados.

Embora não correlacionando com grande sucesso os dados de viscosidade de ácidos graxos, pois forneceu desvios maiores que os da literatura, o modelo representou qualitativamente o comportamento destes compostos, mesmo quando extrapolado para faixas de temperatura além da presente no banco de dados da literatura. Sendo assim pode-se confirmar a adequação do modelo na predição da viscosidade destes compostos.

A predição da viscosidade para ésteres graxos funcionou a contento, especialmente para os m-ésteres. Este resultado é de grande interesse, uma vez que os m-ésteres são a base estrutural do biodiesel. Sendo assim, a obtenção de desvios satisfatórios para os m-ésteres aumenta a aplicabilidade do modelo

desenvolvido, podendo se tornar uma importante ferramenta preditiva em processos que envolvam o biodiesel.

Ainda que correlacionando com sucesso os dados de viscosidade de ésteres graxos, o modelo representou qualitativamente o comportamento destes compostos apenas quando extrapolado para faixas de temperatura inferiores a 170°C. Como esta temperatura limite está bem acima da presente no banco de dados da literatura, pode-se confirmar a adequação do modelo na predição da viscosidade destes compostos.

No caso da predição da viscosidade das misturas graxas dois comportamentos distintos foram observados:

- Para misturas binárias e multicomponentes, contendo apenas uma classe de compostos, os modelos propostos por CAO *et al.* (1993) - e baseado no UNIFAC; por AZIAN *et al.* (2001) e por EITEMAN e GOODRUM (1994) funcionam de maneira bem satisfatória. O modelo proposto por CAO *et al.* (1993), utilizando os parâmetros fornecidos pela literatura em HANSEN *et al.* (1991) e quando trabalhado juntamente com o modelo proposto neste trabalho para predição da viscosidade de substâncias puras, forneceu os melhores desvios para os sistemas estudados. Tais resultados evidenciam que o GC – UNIMOD continua se destacando como ferramenta preditiva para a viscosidade de misturas graxas.
- Para misturas binárias e quaternárias contendo diferentes compostos graxos – ácidos graxos e triacilgliceróis – todos os modelos estudados não funcionaram de maneira satisfatória, em especial o Modelo 4, baseado no modelo proposto por CAO *et al.* (1993), utilizando os parâmetros fornecidos pela literatura em HANSEN *et al.* (1991) e trabalhando com o modelo de predição

dos puros sugerido por RABELO *et al.* (2000). Tal comportamento pode estar associado a existência de grandes diferenças estruturais entre as moléculas, o que aumenta a influência da contribuição residual na predição da viscosidade. Além disso os resultados encontrados ressaltam a dificuldade dos modelos adotados em prever a viscosidade de misturas envolvendo compostos estruturalmente muito diferentes, como ácidos graxos e triacilgliceróis.

Para a predição da viscosidade de sistemas comerciais, os modelos propostos por CAO *et al.* (1993); por AZIAN *et al.* (2001) e por EITEMAN e GOODRUM (1994) funcionaram de maneira bem satisfatória. A regra de Kay, sugerida por AZIAN *et al.* (2001), forneceu os melhores desvios para os sistemas estudados. Apesar dos métodos preditivos adotados fornecerem desvios consideravelmente maiores do que aqueles encontrados para as substâncias puras, em virtude do aumento da complexidade dos compostos envolvidos, a obtenção de valores bastante aceitáveis na predição dos óleos vegetais reforça o conceito de contribuição de grupos, e a generalidade dos modelos adotados e desenvolvidos por este trabalho.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

(i) Aplicação do modelo desenvolvido neste trabalho para a predição da viscosidade de compostos graxos puros na predição da viscosidade de mono e di acilgliceróis.

(ii) Determinação de dados experimentais para viscosidade de substâncias graxas que apresentem 3 insaturações da molécula, buscando incluí-las no banco de dados para ajuste de parâmetros, visando assim melhorar a capacidade preditiva de tais compostos.

(iii) Determinação de dados experimentais para viscosidade de ésteres graxos, especialmente os m-ésteres saturados e insaturados, para possibilitar a extensão do banco de dados e o reajuste dos parâmetros associados aos ésteres, tendo como objetivo ampliar a eficiência do modelo desenvolvido quando aplicado à produtos relacionados ao biodiesel.

(iv) Determinação de dados experimentais para viscosidade de misturas envolvendo compostos graxos e solventes, como o hexano, visando estender a utilização do método preditivo desenvolvido neste trabalho e aumentar a aplicabilidade do método à compostos relacionados a extração de óleo vegetal.

(v) Determinação de dados experimentais para viscosidade de misturas envolvendo substâncias graxas estruturalmente bem diferentes, com o objetivo de aumentar o banco de dados disponível na literatura para tais misturas.

(vi) Selecionar um banco de dados de misturas graxas binárias e multicomponentes, envolvendo compostos estruturalmente diferentes e óleos vegetais. Realizar o ajuste dos parâmetros envolvidos no modelo proposto por CAO *et al.* (1993) ao banco de dados selecionado, com o objetivo de minimizar a dificuldade encontrada pelo modelo na predição de misturas graxas mais complexas e melhorar os de desvios obtidos na predição da viscosidade de sistemas comerciais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABIOVE; Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível na Internet: <http://www.abiove.com.br> Acesso em fevereiro 2005.
2. ALBERT, O. Z. In: **Physical Chemistry**. 182 A, (1938). 423p.
3. ALLEN, C.A.W.; WATTS, K.C.; ACKMAN, R.G.; PEGG, M.J. Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition. **FUEL** **78**, p. 1319-1326 (1999).
4. ANDERSON, D. A Primer on Oils Processing Technology. In: HUI, Y.H. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 5 ed., v.4, New York: John Wiley & Sons, p1-61, 1996.
5. ANTONIOSSI FILHO, N. R., MENDES, O.L., LANÇAS, F.M. Computer prediction of triacilglycerol composition of vegetable oils by HRGC. **Journal of Chromatographia**, v.40, no. 9-10, p. 557-562, 1995.
6. ASHOUR, I.; WENNERSTEN, R. Modified Carnahan-Starling-Soave equation for the calculation of vapor pressure for saturated fatty acids, **Journal. Supercritical Fluids**, v. 2, p. 73-79, 1989.
7. AZIAN, M.N.; KAMAL, A.A.M.; PANAU, F. and TEM, W.K. , Viscosity estimation of Triacylglycerols and of Some Vegetable Oils on their Triacylglycerol Composition. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 78, n. 10., p. 1001-1004, (2001).
8. BATISTA, E.; MONNERAT, S.; KATO, K.; STRAGEVITCH, L.; MEIRELLES, A.J.A. Liquid-liquid equilibrium for systems of canola oil, oleic acid and short-chain alcohols. **Journal of Chemists' Engineering Data**, v.44, p. 1360-1364.,1999.
9. BATISTA, E.; MONNERAT, S.; STRAGEVITCH, L.; PINA, C.G.; GONÇALVES, C.B.; MEIRELLES, A.J.A. Prediction of Liquid-liquid equilibrium for systems of vegetable

- oils, fatty acids and ethanol. **Journal of Chemists' Engineering Data**, v.44, p.1365-1369. 1999.
10. **BAILEY'S INDUSTRIAL OIL AND FAT PRODUCTS**; Third Edition; p. 99-100.
11. BERCHIESI, G.; LEONESI, D.; CINCOLANI, A., Dependence of the viscosities of some organic aliphatic Acids on the Temperature and Molar volume. **Journal of Thermal Analysis**, v. 9 (1976) 171-179
12. BONDI, A. Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses, **Wiley & Sons**, New York, 1968.
13. BONHORST, C.W.; ALTHOUSE, P.M.; TRIEBOLD, R. **Ind. Eng. Chem.** 40, 2379 (1948).
14. BOKIS, C.P., CHEN, C.C., ORBEY, H. A Segment Contribution Method for the Vapor Pressure of Tall-oil Chemicals. **Fluid Phase Equilibria**, v.155, p193-203, 1999.
15. BRASIL. Decreto Lei no. 986 de 21 de outubro de 1969 Estabelece padrão identidade e qualidade para óleos e gorduras comestíveis, destinados à alimentação humana. In: **ABIA Compêndio da legislação de alimentos**. 5^A, v.1^A São Paulo, 1992. (Resolução CNNPA nº22/77)
16. BROCKMANN, R.; DEMMRING, G.; KREUTZER, U.; LINDEMANN, M.; PLACHENKA, J.; STEINBERNER, U. Fatty acids. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 5 ed. Germany, 1987. v. A10.
17. CAO, W.; KNUDSE, K.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. Group-contribution viscosity predictions of liquid mixtures using UNIFAC-VLE parameters. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.32, p. 2088-2092, 1993.
18. CARLSON, K.F. Deofozation. In: HUI, Y.H. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 5 ed., v.4, New York: John Wiley & Sons, p339-391, 1996.

19. CEDEÑO, F.O.C.; GOLZALEZ, M.M.P.; GANCEDO, J.C.B.; SUAREZ, R.A. Estudio de la Densidad y de la Viscosidad de algunos ácidos grasos puros". **Grasas Y Aceites**, vol 50, Fasc5. 1999. Pag 359-368
20. CEDEÑO, F.O.C.; PIETRO, M.M.; HUIDOBRO, J.A. Viscosities of Binary and Ternary Mixtures Of Hexadecanoic, Octadecanoic and cis-9-Octadecenoic Acids. **Journal of Chemists' Engineering Data** 2000, v. 45, 'p. 219-224, 2000.
21. CERIANI, R., MEIRELLES, A.J.A. Predicting vapor-liquid equilibria of fatty systems. **Fluid Phase Equilibria**, v.215, p. 227-236, 2004.
22. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**; Ed. D.R. Lide; CRC Bress Inc. Boca Rahon New York. 78th (1997-1998).
23. CRUZ, M.S., CHUMPITAZ, L.D.A., ALVES, J.G.L.F., MEIRELLES, A.J.A. Kinematic Viscosities of Poly(ethylene glycols), **Ibid.**, v. 45, p. 61-63, 2000.
24. EITEMAN, M.A., GOODRUM, J.W. Density and Viscosity of Low-Molecular Weight Triglycerides and Their Mixtures. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 71, p. 1261-1265, 1994.
25. FERNANDEZ, F.; MONTES, F. Viscosity of multicomponent systems of normal fatty acids , principle of congruence. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 53, n. 4, p. 130-131, 1976.
26. FIRESTONE, D. Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats and Waxes. AOCS Press, p. 151, 1999.
27. FISHER, C.H. Correlating Viscosity with Temperature and Other Properties. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 75, p. 1229-1231, 1998.
28. FORMO, M. W.; JUNGGERMANN, E.; NORRIS, F.; SONNTAG, N. **Bailey's Industrial Oil Fat Products**. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, 1979.

29. FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. **AIChE J**, v. 21, p. 1086-1099, 1975.
30. FREDENSLUND, A.; SORENSEN, J. M. Group Contribution Estimation Method. In: **Models for Thermodynamics and Phase Equilibria Calculations**, edited by S.I. Sandler, Marcel Decker, New York, 1994.
31. GAVIN, A.M. Edible Oil Desodorization. **Journal of American Oil Chemists' Society**. V. 55, p. 783-791, 1978.
32. GOUW, T.H.; VLUGTER, J.C.; ROELANDS, C.J.A. Physical Properties of Fatty Acid Methyl Esters. VI. Viscosity. **Journal of American Oil Chemists' Society**. V. 43, p. 433-435, 1996.
33. GRABOSKI, M.S., MCCORMICK, R.L. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 24 (1), p. 125-164, 1998.
34. HALVORSEN, J. D.; MAMMEL Jr, W. C.; CLEMENTS, L. D. Density estimation for fatty acids and vegetable oils based on their fatty acid composition. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 30, n. 9, p. 875-880, 1993.
35. HAMM, W. Liquid-liquid extraction in the food processing. In: THORTON, J. D. **Science and practice of liquid-liquid extraction**. Oxford: Clarendon Press, 1992. v. 2, p. 309-326. (Oxford engineering science series 27).
36. HANSEN, R. K.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A.; SCHILLER, M.; GMEHLING, J. Vapor- liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 5. Revision and extention. **IEC Res.**, v. 30, p. 2352-2355, 1991
37. HARTMAN, L. Tecnologia Moderna da indústria de óleos vegetais. **Fundação Centro Tropical de Pesquisas e Tecnologia de Alimentos**, 330p., Campinas, 1971.

38. JOBACK, K. G.; REID, R. C. Estimation of pure-component properties from group-contributions. **Chemists' Engineering Communication**, v. 53, p. 233-243, 1987.
39. JONES, L.A., KING, C.C., Cottonseed Oil. In: HUI, Y.H. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 5 ed., v.2, New York: John Wiley & Sons, p. 159-241, 1996.
40. KATO, K. **Medidas de Viscosidade de Misturas: ácido graxo- etanol, triglicerídeo- etanol**. UNICAMP_1997 Relatório de Iniciação Científica.
41. KENDALL, J., MONROE, K.P. The viscosity of liquidis. II . The viscosity-composition curve for ideal liquid mixtures. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 39, p. 1787-1802, 1917.
42. LIEW, K.Y.; SENG, C.E.; NG, B.H. Viscosities of Long Chain n Alcohols. **Journal of Solution Chemistry**, Vol22. N 11. 1993.
43. MARQUARDT, D.W. An Algorithm for Least-square Estimation of Nonlinear Parameters. **J. Soc. Ind. Appl. Math.**, V.11, p. 431-436, 1963.
44. MONNERAT, S. M. **Refinação de óleos vegetais através de extração líquido-líquido: obtenção de dados de equilíbrio**. Campinas, 1995. 89 p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos. UNICAMP.
45. 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
46. NOUREDDINI, H.; CLEMENTS, L. D. Viscosities of vegetable oils and fatty acids. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 69, n. 12, p. 1189-1191,1992.
47. NOWECK, K., RIDDER, H. Fatty alcohols. In: KAUDY, L.; ROUNSAVILLE, J.F.; SCHULZ, A. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie Weinheim**, v. A10, p. 277-297, 1987.

48. O'BRIEN, R.D. Fats and Oils: Formulation and Processing for Applications. **Technomic**, 1998.
49. RABELO, J.; BATISTA, E. A. C; CAVALERI, F. W.; MEIRELLES, A. J. A.; Viscosity Prediction for Fatty Systems. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 12, p. 1255-1261, 2000.
50. SASTRI, S. R. S.; RAO, K. K. A new contribution method for predicting viscosity of organic liquids. **The Chemists' Engineering Journal**, v. 50, p. 9-25, 1992.
51. SKAN, E.L., MAGNE, F.C., **Ind. Eng. Chem.** 37:1097 (1945)
52. SOUDERS, M. Jr., J. **Am. Chem. Soc.** 59, 1253(1937): 60, 154 (1938)
53. SWERN, H. Composition and Characteristics of Individual Fats and Oils. In: MATTIL, K.F.; NORRIS, F.A.; STIRTON, A.J. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 3 ed., New York: John Wiley & Sons, p165-247, 1964.
54. TORRES, M. B. **Predição da pressão de vapor e equilíbrio líquido vapor de ácidos graxos e ésteres graxos**. Campinas, 1996. 93 p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos. UNICAMP.
55. TU, C. H. Group contribution the estimation of vapor pressures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 121, p. 45-65, 1996.
56. ULMANN'S ENCYCLOPEDIA
57. VALERI, D.; MEIRELLES, A. J. A. Viscosities of fatty acids, triglycerides and their binary mixtures. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 74, n. 10, p. 1221-1226, 1997.
58. WILLIAMS, M.A.; HRON, R.J. Obtaining Oils and Fats from Source Materials. In: HUI, Y.H. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 5 ed., v.4, New York: John Wiley & Sons, p. 61-457, 1996.