



Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA)
Departamento de Engenharia de Alimentos (DEA)



DESACIDIFICAÇÃO DE ÓLEOS DE BABAÇU E DE ALGODÃO POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Érika Coelho D'Anton Reipert
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 / SP
Dezembro de 2005

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

R277d Reipert, Érika Coelho D’Anton
Desacidificação de óleos de babaçu e de algodão por
extração líquido-líquido / Érika Coelho D’Anton Reipert.
Campinas, SP: [s.n.], 2005.

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

1. Extração líquido-líquido. 2. Desacidificação. 3. Óleo
de babassu. 4. Óleo de algodão. I. Meirelles, Antonio José de
Almeida. II. Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de
Engenharia de Alimentos. III. Título.

(cars/fea)

Título em inglês: Babassu and cottonseed oils deacidification by liquid-liquid extraction
Palavras-chave em inglês (Keywords): Liquid-liquid extraction, Deacidification, Babassu
oil, Cottonseed oils

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Antonio José de Almeida Meirelles

Eduardo Augusto Caldas Batista

Renato Grimaldi

Christianne Elisabete da Costa Rodrigues

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista
DEA / FEA / UNICAMP
Membro Titular

Prof. Dr. Renato Grimaldi
DTA / FEA / UNICAMP
Membro Titular

Prof^a. Dra. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues
ZEA / FZEA / USP
Membro Titular

Dedico a meus pais, Jairo e Sônia,
aos meus irmãos, Andrea e Ricardo,
e a meu sobrinho Gabriel.

AGRADECIMENTOS

- A Deus por abençoar meu caminho em busca desta conquista.
- À minha família pelo amor, apoio e incentivo ao longo de toda minha vida.
- Ao Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles pela oportunidade e orientação, indispensáveis para a realização deste sonho.
- À Prof. Dra. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues pela grande e importante ajuda, além de tão estimada amizade.
- Aos demais membros da banca examinadora, Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista e Dr. Renato Grimaldi pelas sugestões de grande valia para a conclusão deste trabalho.
- Ao Feni pelo carinho e companheirismo que me deram forças nos momentos difíceis e alegraram minha vida.
- Aos amigos de ontem, hoje e sempre, Daniel (Piti), Rodrigo (Roque), Luciana, Leandro, Vanessa (Tica) e Romeo, que de perto ou de longe fizeram parte desta etapa.
- Aos amigos do laboratório, o novo EXTRAE, e da salinha, principalmente Cintia, Camila, Marcelo (Caiçara), Thais, Roberta, Alexandre Krip, Érika Cren, Losiane (Losi), Ana Flávia, Helena, Elias, Letícia, Elaine e Natalia pelas contribuições nos experimentos e pelas conversas.

- Aos amigos que fiz na UNICAMP que estiveram presentes tornando este período mais fácil e agradável: Lizielle (Lizi), Louise, Ana Carla (Aninha), Chrissana, Alexandre, Sueli, Renata, Márcia, Cristiane (Cris), Lilian, Abraão, Guilherme, Fernanda (Fezinha), entre outros.
- À CAPES pela concessão da bolsa, assim como pelo suporte financeiro.
- À FAPESP e ao CNPq pelo suporte financeiro.
- À Oleama pela gentil doação e entrega do óleo de babaçu refinado e do óleo de babaçu bruto.
- À Maeda pela gentil doação de parte do óleo de algodão neutro.
- À Cocamar pela gentil doação e entrega do óleo de algodão bruto.
- Aos funcionários da UNICAMP e a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE

RESUMO	xviii
ABSTRACT	xix
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	2
2.1. OBJETIVO GERAL	2
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
3. JUSTIFICATIVA	3
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
4.1. ÓLEOS VEGETAIS	4
4.1.1. Tocoferóis	4
4.1.2. Óleo de Babaçu	5
4.1.3. Óleo de Algodão	10
4.1.4. Refino de Óleos Vegetais	12
4.1.4.1. Refino Químico	13
4.1.4.2. Refino Físico	13
4.1.4.3. Refino com Solvente	14
4.2. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO	14
4.2.1. Equilíbrio de Fases	16
4.2.2. Propriedades Hidrodinâmicas	18
4.2.2.1. Dispersão Axial	18
4.2.2.2. Hold-up e Velocidade Característica	19
4.2.3. Escolha do Solvente	19
4.2.4. Transferência de Massa	21
4.2.5. Equipamentos de Extração	22
4.3. COLUNA DE DISCOS ROTATIVOS	23
5. MATERIAL E MÉTODOS	27
5.1. MATERIAL	27
5.1.1. Matérias-primas e Reagentes	27
5.1.2. Equipamentos	27
5.2. MÉTODOS	33
5.2.1. Caracterização das Matérias-primas	33
5.2.1.1. Análise da Composição em Ácidos Graxos	33
5.2.1.2. Determinação do Teor de Ácidos Graxos Livres (AGL) Residual	34
5.2.2. Determinação dos Dados de Equilíbrio	34
5.2.2.1. Análise do Teor de Ácidos Graxos Livres	36
5.2.2.2. Análise do Teor de Solvente	37

5.2.2.3.	Análise do Teor de Água	37
5.2.2.4.	Teor de Óleo Neutro	37
5.2.2.5.	Teor de Tocoferóis.....	38
5.2.2.6.	Determinação da Densidade	38
5.2.3.	Desacidificação em Coluna de Discos Rotativos Perfurados (PRDC).....	39
5.2.3.1.	Preparo das Amostras de Óleo	39
5.2.3.2.	Planejamento Experimental.....	39
5.2.3.3.	Operação da Coluna de Discos Rotativos Perfurados (PRDC)	41
5.2.3.4.	Avaliação do Processo de Extração Líquido-Líquido em PRDC	42
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
6.1.	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	43
6.2.	DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO	49
6.2.1.	Óleo de babaçu	49
6.2.2.	Óleo de algodão	60
5.2.3.1.	Tocoferóis	62
6.3.	AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DESACIDIFICAÇÃO EM PRDC.....	64
6.3.1.	Óleo de babaçu	64
6.3.2.	Óleo de algodão	68
5.2.3.1.	Frações mássicas de ácido	68
5.2.3.2.	Balanço de massa	70
5.2.3.3.	Índice de extração dos ácidos graxos livres e perda de óleo neutro	73
5.2.3.4.	Perda de Tocoferóis	87
5.2.3.5.	Coeficiente Global Volumétrico de Transferência de Massa	91
5.2.3.6.	Ensaio com óleo de algodão bruto.....	100
7.	CONCLUSÕES.....	109
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	112
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
APÊNDICE A		120
APÊNDICE B		126
APÊNDICE C		127
APÊNDICE D		146
APÊNDICE E		147

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 4.1. Composição de ácidos graxos presentes no óleo de babaçu</i>	<i>9</i>
<i>Tabela 4.2. Composição média dos ácidos graxos presentes no óleo de algodão</i>	<i>11</i>
<i>Tabela 5.1. Planejamento fatorial completo 2² com pontos axiais para a realização dos experimentos de desacidificação de óleo de algodão em PRDC.....</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 5.2. Descrição dos códigos apresentados no planejamento experimental.....</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 6.1. Caracterização em ácidos graxos livres dos óleos de babaçu bruto (Oleama) e refinado (Oleama).....</i>	<i>43</i>
<i>Tabela 6.2. Caracterização em ácidos graxos livres do óleo de algodão neutro (Maeda)</i>	<i>44</i>
<i>Tabela 6.3. Caracterização em ácidos graxos livres do óleo de algodão bruto (Cocamar)</i>	<i>45</i>
<i>Tabela 6.4. Caracterização em ácidos graxos livres do ácido linoléico comercial (Fluka)</i>	<i>45</i>
<i>Tabela 6.5. Massas molares médias obtidas a partir dos resultados da cromatografia gasosa</i>	<i>46</i>
<i>Tabela 6.6. Composições em triacilgliceróis e massas molares médias dos óleos de babaçu bruto e refinado</i>	<i>47</i>
<i>Tabela 6.7. Teor de ácidos graxos livres dos óleos.....</i>	<i>48</i>
<i>Tabela 6.8. Parâmetros NRTL para o sistema óleo de babaçu refinado (1) + ácido láurico (2) + etanol (3) + água (4) a 30°C.....</i>	<i>50</i>
<i>Tabela 6.9. Desvios médios nas composições das fases</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 6.10. Coeficientes de distribuição de tocoferóis (k_s) e concentrações de tocoferóis totais no ponto de mistura e em cada fase do sistema óleo de algodão neutro (1) + ácido linoléico comercial (2) + solvente hidratado a 6,44% em massa [etanol (3) + água (4)] + tocoferol (5).....</i>	<i>63</i>
<i>Tabela 6.11. Composição (% em massa) das correntes de refinado e de extrato retiradas durante ensaio de desacidificação de óleo de babaçu bruto em PRDC.....</i>	<i>65</i>
<i>Tabela 6.12. Frações mássicas de ácido em base livre de solvente (w''₂).....</i>	<i>69</i>
<i>Tabela 6.13. Erros dos balanços de massa</i>	<i>72</i>
<i>Tabela 6.14. Índice de extração de ácidos graxos livres (T₂) e perda de óleo neutro (L₁)</i>	<i>74</i>
<i>Tabela 6.15. Análise de variância (ANOVA) para o modelo codificado.....</i>	<i>75</i>
<i>Tabela 6.16. Análise de variância (ANOVA) para o modelo codificado.....</i>	<i>79</i>
<i>Tabela 6.17. Resultados da função objetivo (FO)</i>	<i>83</i>
<i>Tabela 6.18. Análise de variância (ANOVA) para o modelo codificado.....</i>	<i>84</i>

<i>Tabela 6.19. Perda de tocoferóis (L_5) para os ensaios de desacidificação na PRDC</i>	88
<i>Tabela 6.20. Análise de variância (ANOVA) para o modelo codificado</i>	89
<i>Tabela 6.21. Coeficientes globais volumétricos de transferência de massa</i>	94
<i>Tabela 6.22. Análise de variância (ANOVA) para o modelo codificado</i>	95
<i>Tabela 6.23. AGL em base livre de solvente, índice de extração de ácidos graxos livres, perda de óleo neutro e coeficiente global volumétrico de transferência de massa</i>	106
<i>Tabela 6.24. Índice de extração de ácidos graxos livres, perda de óleo neutro e coeficiente global volumétrico de transferência de massa, calculados pelos modelos reais</i>	107
<i>Tabela A.1. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de babaçu refinado (1) + ácido láurico (2) + etanol (3) + água (4) a 30°C</i>	120
<i>Tabela A.1. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de babaçu refinado (1) + ácido láurico (2) + etanol (3) + água (4) a 30°C</i>	121
<i>Tabela A.2. Coeficientes de distribuição do ácido e do óleo e seletividade para os dados de equilíbrio do sistema óleo de babaçu refinado (1) + ácido láurico (2) + etanol (3) + água (4) a 30°C</i>	122
<i>Tabela A.3. Propagação de erro para os coeficientes de distribuição do ácido (k_2) e do óleo (k_1) e seletividade ($S_{2/1}$) para os dados de equilíbrio do sistema óleo de babaçu refinado (1) + ácido láurico (2) + etanol (3) + água (4) a 30°C</i>	123
<i>Tabela A.4. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de algodão neutro (1) + ácido linoléico comercial (2) + solvente hidratado a 6,44% [etanol (3) + água (4)] a 25°C</i>	124
<i>Tabela A.5. Coeficientes de partição do ácido e do óleo e seletividade para os dados de equilíbrio do sistema óleo de algodão neutro (1) + ácido linoléico comercial (2) + solvente hidratado a 6,44% [etanol (3) + água (4)] a 25°C</i>	125
<i>Tabela B.1. Densidade (δ) medida para cada fase da tie-line com acidez de 1% no ponto de mistura do sistema óleo de babaçu refinado + ácido láurico + etanol + água a 30°C</i>	126
<i>Tabela B.2. Erros do balanço de massa dos ácidos graxos (E_{BMA}) do balanço de massa global (E_{BMG}) para o experimento de desacidificação de óleo de babaçu bruto em PRDC</i>	126
<i>Tabela C.1. Composição das correntes de saída referentes aos experimentos de desacidificação de óleo de algodão neutro acidificado com ácido linoléico comercial em PRDC</i>	127
<i>Tabela C.2. Efeitos estatísticos obtidos para a resposta índice de extração de ácidos graxos livres (T_2) para o modelo codificado</i>	131
<i>Tabela C.3. Efeitos estatísticos obtidos para a resposta índice de extração de ácidos graxos livres (T_2) para o modelo real</i>	131

<i>Tabela C.4. Desvios relativos calculados para o índice de extração de ácidos graxos livres (T_2) a partir do modelo codificado</i>	<i>132</i>
<i>Tabela C.5. Desvios relativos calculados para o índice de extração de ácidos graxos livres (T_2) a partir do modelo real.....</i>	<i>133</i>
<i>Tabela C.6. Efeitos estatísticos obtidos para a resposta perda de óleo neutro (L_1) para o modelo codificado</i>	<i>134</i>
<i>Tabela C.7. Efeitos estatísticos obtidos para a resposta perda de óleo neutro (L_1) para o modelo real.....</i>	<i>134</i>
<i>Tabela C.8. Desvios relativos calculados para a perda de óleo neutro (L_1) a partir do modelo codificado</i>	<i>135</i>
<i>Tabela C.9. Desvios relativos calculados para a perda de óleo neutro (L_1) a partir do modelo real.....</i>	<i>136</i>
<i>Tabela C.10. Efeitos estatísticos obtidos para a função objetivo FO (T_2 / L_1) para o modelo codificado.....</i>	<i>137</i>
<i>Tabela C.11. Efeitos estatísticos obtidos para a função objetivo FO (T_2 / L_1) para o modelo real.....</i>	<i>137</i>
<i>Tabela C.12. Desvios relativos calculados para a função objetivo (FO) a partir do modelo codificado</i>	<i>138</i>
<i>Tabela C.13. Desvios relativos calculados para a função objetivo (FO) a partir do modelo real.....</i>	<i>139</i>
<i>Tabela C.14. Efeitos estatísticos obtidos para a perda de tocoferóis (L_5) para o modelo codificado</i>	<i>140</i>
<i>Tabela C.15. Efeitos estatísticos obtidos para a perda de tocoferóis (L_5) para o modelo real.....</i>	<i>140</i>
<i>Tabela C.16. Desvios relativos calculados para a perda de tocoferóis (L_5) a partir do modelo codificado</i>	<i>141</i>
<i>Tabela C.17. Desvios relativos calculados para a perda de tocoferóis (L_5) a partir do modelo real.....</i>	<i>142</i>
<i>Tabela C.18. Efeitos estatísticos obtidos para o coeficiente de transferência de massa ($K_R \times a \times 10$) para o modelo codificado.....</i>	<i>143</i>
<i>Tabela C.19. Efeitos estatísticos obtidos para o coeficiente de transferência de massa ($K_R \times a \times 10$) para o modelo real</i>	<i>143</i>
<i>Tabela C.20. Desvios relativos calculados para o coeficiente de transferência de massa ($K_R \times a \times 10$) a partir do modelo codificado</i>	<i>144</i>
<i>Tabela C.21. Desvios relativos calculados para o coeficiente de transferência de massa ($K_R \times a \times 10$) a partir do modelo real.....</i>	<i>145</i>

<i>Tabela D.1. Valores resultantes das análises de tocoferóis efetuadas nas correntes de saída dos ensaios de desacidificação de óleo de algodão em PRDC</i>	<i>146</i>
--	------------

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 4.1. Foto do coco babaçu aberto.</i>	7
<i>Figura 4.2. Esquema do processo de extração líquido-líquido em contra-corrente.</i>	16
<i>Figura 4.3. Sistema óleo de milho (1) + ácido oléico (2) + solvente hidratado a 8% [etanol (3) + água (4)] a 25°C: (●)experimental; (- - -) NRTL; (.....) UNIQUAC.</i>	18
<i>Figura 5.1. Esquema da PRDC presente no Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio (ExTrAE) do Departamento de Engenharia de Alimentos (DEA) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).</i>	29
<i>Figura 5.2. Fotos da PRDC presente no EXTRAE e utilizado como equipamento para desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido.</i>	31
<i>Figura 6.1. Diagrama de equilíbrio para o sistema óleo de babaçu refinado (1) + ácido láurico (2) + etanol anidro a 30°C: (■) experimental; (---) NRTL.</i>	52
<i>Figura 6.2. Diagrama de equilíbrio para o sistema óleo de babaçu refinado (1) + ácido láurico (2) + solvente hidratado a 5,57% $\pm$ 0,05 [etanol (3) + água (4)] a 30°C: (■) experimental; (---) NRTL.</i>	53
<i>Figura 6.3. Diagrama de equilíbrio para o sistema óleo de babaçu refinado (1) + ácido láurico (2) + solvente hidratado a 10,45% $\pm$ 0,06 [etanol (3) + água (4)] a 30°C: (■) experimental; (---) NRTL.</i>	53
<i>Figura 6.4. Diagrama de equilíbrio para o sistema óleo de babaçu refinado (1) + ácido láurico (2) + solvente hidratado a 20,29% $\pm$ 0,05 [etanol (3) + água (4)] a 30°C: (■) experimental; (---) NRTL.</i>	54
<i>Figura 6.5. Diagrama de equilíbrio para o sistema óleo de babaçu refinado (1) + ácido láurico (2) + solvente hidratado a 29,72% $\pm$ 0,07 [etanol (3) + água (4)] a 30°C: (■) experimental; (---) NRTL.</i>	54
<i>Figura 6.6. Diagrama de distribuição a 30°C para os sistemas óleo de babaçu refinado (1) + ácido láurico (2) + solvente hidratado [etanol (3) + água (4)]: (●) etanol anidro; (□) etanol hidratado a 5,57% em massa; (Δ) etanol hidratado a 10,45% em massa; (---) NRTL.</i>	56
<i>Figura 6.7. Diagrama de distribuição a 30°C para os sistemas óleo de babaçu refinado (1) + ácido láurico (2) + solvente hidratado [etanol (3) + água (4)]: (■) etanol hidratado a 20,29% em massa; (○) etanol hidratado a 29,72% em massa; (---) NRTL.</i>	56
<i>Figura 6.8. Seletividades a 30°C para os sistemas óleo de babaçu refinado (1) + ácido láurico (2) + solvente hidratado [etanol (3) + água (4)]: (□) etanol anidro; (●) etanol hidratado a 5,57% em massa; (Δ) etanol hidratado a 10,45% em massa; (---) NRTL.</i>	58
<i>Figura 6.9. Seletividades para os sistemas óleo de babaçu refinado (1) + ácido láurico (2) + solvente hidratado [etanol (3) + água (4)]: (○) etanol hidratado a 20,29% em massa; (■) etanol hidratado a 29,72% em massa; (---) NRTL.</i>	59

Figura 6.10. Diagrama de equilíbrio para o sistema óleo de babaçu bruto [óleo (1) + ácidos graxos (2)] + solvente hidratado a 10,54% [etanol (3) + água (4)] a 30°C.....	60
Figura 6.11. Diagrama de equilíbrio para o sistema óleo de algodão neutro (1) + ácido linoléico comercial (2) + solvente hidratado a 6,44% $\pm$ 0,02 [etanol (3) + água (4)] a 25°C.....	61
Figura 6.12. Coeficientes de distribuição do ácido graxo (k_2) e seletividades para o sistema óleo de algodão neutro (1) + ácido linoléico comercial (2) + solvente hidratado a 6,44% [etanol (3) + água (4)]: ($\square$) k_2 experimental; (Δ) $S_{2/1}$ experimental.....	61
Figura 6.13. Coeficientes de distribuição dos tocoferóis (k_5) em função dos AGL presentes nos pontos de mistura para o sistema óleo de algodão neutro (1) + ácido linoléico comercial (2) + solvente hidratado a 6,44% [etanol (3) + água (4)] + tocoferol (5).	62
Figura 6.14. Ensaio de desacidificação de óleo de babaçu bruto com etanol hidratado (11,2% em massa) na PRDC com velocidade de rotação dos discos de 35 rpm e razão entre as vazões mássicas M_d / M_c de 0,5.	65
Figura 6.15. Diferença de densidade entre as fases oleosa e alcoólica em função da quantidade de água presente no etanol (solvente).	67
Figura 6.16. Ensaio realizado com velocidade de rotação dos discos perfurados de 220 rpm e M_d / M_c de 0,65.	68
Figura 6.17. Superfície de resposta do índice de extração de ácidos graxos livres (T_2) em função da velocidade de rotação dos discos (rpm) e da relação entre as vazões mássicas de entrada M_d / M_c.	77
Figura 6.18. Superfície de resposta da perda de óleo neutro na corrente de extrato (L_1) em função da velocidade de rotação dos discos (rpm) e da relação entre as vazões mássicas de entrada M_d / M_c.....	81
Figura 6.19. Superfície de resposta da função objetivo (T_2 / L_1) em função da velocidade de rotação dos discos (rpm) e da relação entre as vazões mássicas de entrada M_d / M_c.	85
Figura 6.20. Superfície de resposta da perda de tocoferóis (L_5) em função da velocidade de rotação dos discos (rpm) e da relação entre as vazões mássicas de entrada M_d / M_c.	91
Figura 6.21. Superfície de resposta dos coeficientes globais volumétricos de transferência de massa em função da velocidade de rotação dos discos e da relação entre as vazões mássicas de entrada M_d / M_c.	97
Figura 6.22. Decantados resultantes da degomagem seguida da deceragem do óleo de algodão bruto	101
Figura 6.23. Experimento de desacidificação de óleo bruto de algodão na PRDC.....	103
Figura 6.24. Ensaio realizado com óleo de algodão bruto com velocidade de rotação dos discos perfurados de 250 rpm e M_d / M_c de 0,50.	105

<i>Figura C.1. Valores experimentais e preditos pelo modelo codificado para o índice de extração de ácidos graxos livres (T_2)</i>	132
<i>Figura C.2. Valores experimentais e preditos pelo modelo real para o índice de extração de ácidos graxos livres (T_2)</i>	133
<i>Figura C.3. Valores experimentais e preditos pelo modelo codificado para a perda de óleo neutro (L_1)</i>	135
<i>Figura C.4. Valores experimentais e preditos pelo modelo real para a perda de óleo neutro (L_1)</i>	136
<i>Figura C.5. Valores experimentais e preditos pelo modelo codificado para FO</i>	138
<i>Figura C.6. Valores experimentais e preditos pelo modelo real para FO</i>	139
<i>Figura C.7. Valores experimentais e preditos pelo modelo codificado para a perda de tocoferóis (L_5)</i>	141
<i>Figura C.8. Valores experimentais e preditos pelo modelo real para a perda de tocoferóis (L_5)</i>	142
<i>Figura C.9. Valores experimentais e preditos pelo modelo codificado para o coeficiente de transferência de massa ($K_R \times a \times 10$)</i>	144
<i>Figura C.10. Valores experimentais e preditos pelo modelo real para o coeficiente de transferência de massa ($K_R \times a \times 10$)</i>	145
<i>Figura E.1. Curva de equilíbrio e linha de operação para o experimento de desacidificação de óleo de algodão em PRDC com velocidade dos discos de 77 rpm e M_d / M_c de 0,65</i>	147
<i>Figura E.2. Curva de equilíbrio e linha de operação para o experimento de desacidificação de óleo de algodão em PRDC com velocidade dos discos de 220 rpm e M_d / M_c de 1,35</i>	147

LISTA DE SÍMBOLOS

AGL = ácidos graxos livres

PRDC = coluna de discos rotativos perfurados

FO = fase oleosa

FA = fase alcoólica

PM = ponto de mistura

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

Cp = ácido caprílico (C 8:0)

C = ácido cáprico (C 10:0)

L = ácido láurico (C 12:0)

M = ácido mirístico (C 14:0)

P = ácido palmítico (C 16:0)

S = ácido esteárico (C 18:0)

O = ácido oléico (C 18:1)

Li = ácido linoléico (C 18:2)

w_i = fração mássica do componente i

w'_i = fração mássica do componente i em base livre de ácido

w''_i = fração mássica do componente i em base livre de solvente

$100 w_i$ = concentração em porcentagem mássica do componente i

$100 w_{i,PM}$ = concentração em porcentagem mássica do componente i no ponto de mistura

$w_{i,F}$ = fração mássica do componente i na alimentação (entrada da PRDC)

$w_{i,S}$ = fração mássica do componente i no solvente (entrada da PRDC)

$w_{i,R}$ = fração mássica do componente i na fase refinado (saída da PRDC)

$w_{i,E}$ = fração mássica do componente i na fase extrato (saída da PRDC)

F = vazão mássica de óleo na alimentação (entrada da PRDC)

S = vazão mássica de solvente (entrada da PRDC)

R = vazão mássica de fase refinado (saída da PRDC)

E = vazão mássica de fase extrato (saída da PRDC)

k_i = coeficiente de distribuição ou partição do componente i

S_{ij} = seletividade

δ = densidade

M_d / M_c = relação entre as vazões mássicas entre as fases dispersa e contínua (entrada da PRDC)

E_{BMA} = erro do balanço de massa dos ácidos graxos

E_{BMG} = erro do balanço de massa global

$K_R \times a$ = coeficiente global volumétrico de transferência de massa

T_2 = índice de extração de ácidos graxos livres

L_1 = perda de óleo neutro na corrente de extrato

L_5 = perda de tocoferóis na corrente de extrato

$q_{5,F}$ = quantidade de tocoferóis no óleo da alimentação (ppm)

$q_{5,E}$ = quantidade de tocoferóis na fase extrato (ppm)

G_E = velocidade mássica de entrada na coluna de extração ($\text{kg/m}^2\text{s}$)

RESUMO

A extração líquido-líquido foi utilizada na desacidificação dos óleos de babaçu e de algodão. No caso do óleo de babaçu, o estudo foi realizado a partir de dados de equilíbrio determinados para sistemas compostos por óleo de babaçu refinado + ácido láurico + etanol + água, variando a concentração de água no solvente (etanol hidratado com 0,26%; 5,57%; 10,45%; 20,29% e 29,72% em massa). O aumento da quantidade de água nos sistemas resultou em aumento da região de separação de fases, diminuição dos coeficientes de distribuição (indicando menor capacidade de extração dos ácidos graxos livres pelo solvente) e aumento da seletividade (indicando menor perda de óleo neutro). Os ajustes dos parâmetros do modelo termodinâmico NRTL, a partir dos dados de equilíbrio experimentais, mostraram, em geral, a boa capacidade deste modelo para descrever as composições das fases dos sistemas estudados, assim como dos respectivos coeficientes de distribuição e seletividades. Por outro lado, o estudo da desacidificação do óleo de algodão por extração líquido-líquido foi realizado com a utilização da coluna de discos rotativos perfurados (PRDC), usando etanol azeotrópico como solvente. Os ensaios investigaram a viabilidade da desacidificação do óleo de algodão em PRDC, avaliando variações na velocidade de rotação dos discos perfurados e na relação de vazões mássicas de entrada da fase dispersa e da fase contínua (M_d / M_c). Os resultados mostraram que nas condições de velocidade de rotação elevadas e de maior vazão de entrada de etanol em relação a de óleo (condição estudada de 220 rpm e M_d / M_c de 0,65), o teor de ácidos graxos livres determinado no óleo refinado foi de 0,29%, estando abaixo do limite recomendado pelo ANVISA para o consumo humano. Esta condição também apresentou índice de extração de ácidos graxos livres maior que 90% e perda de óleo neutro menor que 4%. Os experimentos ainda indicaram que de 65 a 90% dos tocoferóis permaneceram no óleo após o processo de extração. Além disso, os coeficientes de transferência de massa tendem a valores mais elevados com o aumento da relação de vazões mássicas aliado ao aumento de velocidade de rotação dos discos.

ABSTRACT

The liquid-liquid extraction was used for babassu and cottonseed oil deacidification. For the babassu oil the study was performed based on the equilibrium data determined for systems containing refined babassu oil + lauric acid + ethanol + water at 30°C, varying the water concentration in the solvent (aqueous ethanol with 0.26; 5.57; 10.45; 20.29; 29.72 mass %). The increase of the water concentration resulted in an increase of the region of phases separation, decrease of the distribution coefficients (indicating a smaller capacity for the free fatty acids extraction by the solvent), and increase of the selectivity (indicating a lower loss of neutral oil). The NRTL parameters adjust showed the good description of the phases compositions as well as by the distribution coefficient and selectivity. On the other hand, the study for the cottonseed oil deacidification by liquid-liquid extraction was performed with the utilization of a perforated rotating discs contactor (PRDC), using azeotropic ethanol as a solvent. The experimental data was determined varying the rotating speed of the perforated discs (from 50 to 250 rpm) and the mass ratio oil:solvent (from 0.5:1 to 1.5:1) for the investigation of the feasibility of cottonseed oil continuous deacidification in a PRDC. The results showed that a higher discs rotating speed and a higher mass ratio oil:solvent (220 rpm and $M_d / M_c = 0.65$) provided an oil with low free fatty acids concentration (0.29%), as recommended by ANVISA. This condition also presented free fatty acids extraction higher than 90% and loss of neutral oil lower than 4%. The experiments also indicated that 65 – 90% from the tocopherol remained in the oil before the extraction process. Moreover, the mass transfer coefficients tends for higher values with the increase of the mass ratio oil:solvent and the increase of the discs rotating speed.

1. INTRODUÇÃO

Óleos comestíveis em seu estado bruto contêm uma mistura primária de triacilgliceróis e ácidos graxos, com mono e diacilgliceróis presentes em menor escala. O processo de refino visa a remoção das impurezas indesejáveis, sendo a remoção dos ácidos graxos livres (desacidificação) a principal etapa, principalmente porque a produção de óleo neutro nesta operação possui um efeito muito significativo na economia do refino (HAMM, 1983).

Os óleos comercializados são, em geral, produzidos a partir de refino químico ou refino físico. O refino químico não é recomendado para óleos com elevado teor de ácidos graxos livres por proporcionar perdas consideráveis de óleo neutro (HARTMAN, 1971). Já o refino físico requer temperaturas muito elevadas e pressões muito baixas, causando para alguns óleos com grandes quantidades de fosfatídeos, prejuízos à qualidade do produto final (MAZA *et al.*, 1992).

A extração líquido-líquido (refino com solvente) oferece uma alternativa para a desacidificação que pode se tornar interessante quando o conteúdo de ácidos graxos livres no óleo bruto é relativamente elevado e quando a temperatura aplicada no refino físico (220-270°C) é inaceitável. A razão das vantagens potenciais da extração está baseada no fato de que as perdas de óleo neutro devem ser consideravelmente menores que no refino químico, além de utilizar temperatura e pressão próximas à ambiente (HAMM, 1983). A utilização de pressão atmosférica e temperatura ambiente reduz o consumo de energia do processo, se comparado ao refino físico.

Para o estudo de desacidificação por extração líquido-líquido, realizado nesta dissertação, foram escolhidos duas variedades de óleos vegetais com características que os diferem de forma relevante, o óleo de babaçu e o óleo de algodão. A principal diferença está no comprimento da cadeia de carbono dos ácidos graxos majoritários de cada um destes óleos. O óleo de babaçu é rico em ácido láurico composto por 12 carbonos e isento de insaturações, já o óleo de algodão possui como ácido graxo principal o ácido linoléico que é composto por 18 carbonos e 2 insaturações.

2. OBJETIVO

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente trabalho foi estudar o processo de desacidificação de óleos de babaçu e de algodão através de extração líquido-líquido. No caso do óleo de babaçu, a extração líquido-líquido foi avaliada através do equilíbrio de fases, enquanto que para o óleo de algodão, o estudo foi realizado em equipamento contínuo com agitação.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- O estudo do equilíbrio de fases do sistema óleo de babaçu + ácido láurico + etanol + água, visou a análise da extração dos ácidos graxos livres variando a concentração de água no etanol. Para tal, foram determinados os coeficientes de distribuição e a seletividade. Os dados de equilíbrio obtidos experimentalmente também foram usados para ajustar os parâmetros do modelo termodinâmico NRTL.
- Para a avaliação do processo de desacidificação do óleo de algodão foram realizados experimentos de transferência de massa em uma coluna PRDC (coluna de discos rotativos perfurados), determinando-se a extração de ácidos graxos livres, a perda de óleo neutro e os coeficientes de transferência de massa.

3. JUSTIFICATIVA

Existem poucos estudos relacionados à extração líquido-líquido envolvendo óleos vegetais, sendo que tais estudos se concentraram na transferência de massa em óleos ricos em ácido oléico como o óleo de milho ou o óleo de farelo de arroz.

No presente caso, selecionou-se dois óleos com características bem distintas, o primeiro um óleo láurico, rico em ácidos graxos de cadeia curta e saturada (C 12:0), o segundo rico em ácido linoléico, com 18 átomos de carbono e duas insaturações (C 18:2). Os resultados a serem obtidos neste trabalho permitirão estender os conhecimentos adquiridos sobre o equilíbrio de fases, assim como a transferência de massa na desacidificação de óleos vegetais em coluna PRDC para uma gama mais variada de óleos comestíveis.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. ÓLEOS VEGETAIS

Quimicamente, óleos e gorduras são principalmente uma combinação de triacilgliceróis e ácidos graxos livres, possuindo mono e diacilgliceróis, pigmentos, esteróis, tocoferóis, fosfatídeos e proteínas em menor quantidade (LAWSON, 1985). Possuem grande importância na nutrição humana, por se mostrarem como as maiores fontes de energia (9 kcal/g). Além disso, são componentes vitais de muitos constituintes celulares e atuam como agentes transportadores de vitaminas lipossolúveis (SALUNKHE *et al.*, 1992; LAWSON, 1995).

Nos alimentos as gorduras exercem ação lubrificante, contribuem na ação de leveza pelo aprisionamento de ar em massas e sorvetes, atuam como agente transportador de calor no caso de frituras e, principalmente, contribuem no paladar e na saciedade (HARTMAN e ESTEVES, 1982).

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

As maiores fontes de óleos vegetais, atualmente, são os grãos de plantas como soja, algodão, amendoim, girassol, milho e canola. Muitos destes grãos são também fonte de proteínas. Como segunda fonte de óleos vegetais estão frutas e amêndoas como coco, palma e oliva (O'BRIEN, 1998).

4.1.1. Tocoferóis

As vitaminas A, D, E e K são solúveis nas gorduras e estão associadas à porção de lipídeos presente nos alimentos. Assim, uma dieta balanceada normalmente supre tais

necessidades vitamínicas (STAUFFER, 1996). A vitamina E aparece presente em todos os lipídeos naturais, enquanto as demais vitaminas lipossolúveis são encontradas apenas em algumas gorduras especiais (KARLESKIND, 1996). As melhores fontes naturais de vitamina E são os óleos vegetais (STAUFFER, 1996).

A vitamina E, também chamada de α -tocoferol, possui vários isômeros os quais possuem diferentes atividades vitamínicas (STAUFFER, 1996). As variedades α , β , γ e δ diferem entre si no número e localização dos grupos metil (KARLESKIND, 1996). O α -tocoferol (vitamina E) é usado como suplemento alimentar, o β -tocoferol existe em uma concentração muito baixa, não possuindo nenhuma importância significativa, γ e δ -tocoferóis são conhecidas por suas propriedades antioxidantes (O'BRIEN, 1998).

Como os tocoferóis apresentam a importante função de proteger o óleo da oxidação, são constituintes desejáveis dos óleos vegetais. Entretanto, o refino pode eliminar uma grande porção de tocoferóis. Por outro lado, as gorduras animais não contêm a proteção antioxidante natural dos tocoferóis (O'BRIEN, 1998; KARLESKIND, 1996).

O principal sintoma de deficiência de vitamina E no organismo é perda de fertilidade. Animais jovens que crescem a partir de dietas deficientes em vitamina E tendem a desenvolver distrofia muscular (STAUFFER, 1996).

4.1.2. Óleo de Babaçu

O babaçu é uma grande palmeira do gênero *Orbignya* que ocorre sobre variadas unidades de solo e está submetido a climas com ampla variação de pluviosidade anual que vão do tipo semi-árido tropical ao tropical úmido. A árvore possui uma alta produção de cocos, frutos ovais alongados de coloração castanha, cerca de 500 para cada haste, podendo ter até 40 hastes. A polpa é farinácea e oleosa, envolvendo de 3 a 4 sementes (ou amêndoas) oleaginosas. Os babaçuais brasileiros concentram-se na região Nordeste, Norte e Centro-Oeste, sendo Maranhão, Piauí e Goiás os principais estados produtores (GRUPO CHEIROS DA TERRA, 2005).

De maneira geral, praticamente todas as palmeiras, em especial o dendê, o babaçu e o buriti, concentram altos teores de matérias graxas. Assim, o principal destinatário das

amêndoas do babaçu são as indústrias produtoras de óleo bruto. Constituindo cerca de 65% do peso da amêndoa, esse óleo é subproduto para a fabricação de sabão, glicerina e óleo comestível. A Figura 4.1 mostra o coco babaçu aberto, sendo que as partes com coloração esbranquiçadas correspondem às sementes oleaginosas (BIBVIRT, 2005).



Figura 4.1. Foto do coco babaçu aberto.

Como acontece com a maioria das palmeiras, tudo é aproveitado do babaçu, especialmente nas economias de subsistência e em regiões de pobreza. Das palmeiras jovens, quando derrubadas, extrai-se o palmito e coleta-se uma seiva que, fermentada, produz um vinho apreciado regionalmente. As amêndoas verdes fornecem um leite de propriedades nutritivas semelhantes às do leite humano, segundo pesquisas do Instituto de Recursos Naturais do Maranhão. A casca do coco, devidamente preparada, fornece um eficiente carvão, fonte exclusiva de combustível em várias regiões do Nordeste. Outros produtos de aplicação industrial podem ser derivados da casca do coco do babaçu, tais como etanol, metanol, coque, carvão reativado, gases combustíveis, ácido acético e alcatrão. Apesar de tantas e tão variadas utilidades, por sua ocorrência não controlada do ponto de vista econômico e agrícola, o babaçu continua a ser tratado como um recurso marginal, permanecendo apenas como parte integrante dos sistemas tradicionais e de subsistência (GRUPO CHEIROS DA TERRA, 2005).

O óleo de babaçu possui um odor agradável e é resistente a rancificação, por ser composto por poucos ácidos graxos insaturados. Suas propriedades físico-químicas e composição em ácidos graxos livres são comparáveis às do óleo de coco (SALUNKHE *et al.*, 1992). Ambos os óleos, tanto de coco (*Cocos nucifera*) quanto de babaçu, apresentam o

ácido láurico como o ácido graxo livre presente em maior quantidade. Óleos láuricos se diferenciam de modo significativo dos outros óleos: passam repentinamente de um frágil estado sólido para um estado líquido, dentro de uma escala de temperatura estreita (O'BRIEN, 1998). À temperatura ambiente o óleo de babaçu é sólido, mas derrete totalmente entre temperaturas de 24-26°C, tomando uma consistência branco-leitosa, como uma pasta, em dias frios (FIRESTONE, 1999; GRUPO CHEIROS DA TERRA, 2005). A Tabela 4.1 apresenta a composição em ácidos graxos presentes no óleo de babaçu (FIRESTONE, 1999).

Tabela 4.1. Composição de ácidos graxos presentes no óleo de babaçu

Ácido Graxos	Conteúdo (%)
Caprílico (C 8:0)	2,6-7,3
Cáprico (C 10:0)	1,2-7,6
Láurico (C 12:0)	40,0-55,0
Mirístico (C 14:0)	11,0-27,0
Palmítico (C 16:0)	5,2-11,0
Esteárico (C 18:0)	1,8-7,4
Oléico (C 18:1)	9,0-20,0
Linoléico (C 18:2)	1,4-6,6

O uso do óleo de coco babaçu na alimentação de pessoas com baixa imunológica, que possuem grande facilidade em contrair gripe, pessoas com doenças bacterianas e viróticas como tuberculose, pneumonia, herpes, doenças venéreas, auto-imunes como o lúpus e a psoríase, entre outras, seria de extrema valia. O babaçu fornece um óleo de propriedades antivirais e antifúngicas dado, principalmente, ao seu teor de ácido láurico e ácido cáprico (GRUPO CHEIROS DA TERRA, 2005).

Além da utilização alimentar, o óleo de babaçu pode ser utilizado em cosméticos sem nenhum limite de uso ou contra-indicação. É particularmente indicado em produtos para pele, bálsamo para os lábios ou produtos para cabelos secos e danificados (GRUPO CHEIROS DA TERRA, 2005).

4.1.3. Óleo de Algodão

A espécie de algodoeiro *G. hirsutum* L.r. *latifolium* Hutch., mais plantada no mundo, com 33,31 milhões de hectares, é responsável por 90% da produção mundial de algodão em caroço ou algodão em rama, bastante usada devido às suas inúmeras aplicações. A cultura do algodão herbáceo destaca-se como uma das mais importantes para a região Nordeste, em especial para os pequenos e médios produtores, tendo assim importância social e econômica muito elevada para o agronegócio nordestino, sendo que esta região é na atualidade um dos maiores pólos de consumo industrial de algodão da América Latina, ao lado do Estado de São Paulo e do México (EMBRAPA, 2005).

O algodoeiro não é somente uma planta fibrosa e oleaginosa, mas também produtora de proteína de qualidade, podendo funcionar como suplemento protéico na alimentação animal e humana, na ausência de gossipol. Logo após a separação da fibra, seu principal produto é, em escala de importância, o óleo comestível (EMBRAPA, 2005).

A semente, coberta com línter (fibras curtas formadas de celulose) e rica em óleo, contém em média 60% de caroço e 40% de fibra. A amêndoa liberada com a quebra das cascas possui de 30 a 40% de proteínas e de 35 a 40% de lipídeos. A semente ou caroço é o subproduto do beneficiamento e/ou descaroçamento, visando a separação da fibra e constitui uma das principais matérias-primas para a indústria de óleo comestível. Ela fornece inúmeros subprodutos, como resíduos da extração do óleo, torta e farelo, ricas fontes de proteína de boa qualidade e bastante utilizados no preparo de rações (EMBRAPA, 2005).

A maior parte do óleo de algodão do mundo é obtida da semente da planta *Gossypium hirsutum*. Óleo de algodão bruto não é usual por conter muitos tipos de materiais não glicerídicos, os quais contribuem na forte coloração marrom avermelhado e odor de óleo não refinado. Mais de 2% do óleo de algodão é composto de gossipol, fosfolipídeos, esteróis, resinas, carboidratos e pigmentos, sendo que quase todos estes componentes são removidos durante o processo de refino (O'BRIEN, 1998).

O perfil de ácidos graxos específicos dos triacilgliceróis no óleo de algodão é dependente da variedade de algodão cultivado e das condições de cultivo, incluindo temperatura e frequência de chuvas (O'BRIEN, 1998). A composição dos ácidos graxos presentes no óleo de algodão está apresentada na Tabela 4.2 (FIRESTONE, 1999).

Tabela 4.2. Composição média dos ácidos graxos presentes no óleo de algodão

Ácido Graxo	Conteúdo (%)
Mirístico (C 14:0)	0,6-1,0
Palmítico (C 16:0)	21,4-26,4
Palmitoléico (C 16:1)	0-1,2
Esteárico (C 18:0)	2,1-3,3
Oléico (C 18:1)	14,7-21,7
Linoléico (C 18:2)	46,7-58,3
Linolênico (C 18:3)	0-0,4
Araquídico (C 20:0)	0,2-0,5
Gadoléico (C 20:1)	0-0,1
Behênico (C 22:0)	0-0,6
Lignocérico (C 24:0)	0-0,1

Dos materiais não-glicerídicos (gossipol, fosfatídeos, esteróis, resinas e pigmentos), o gossipol é o mais notável. É composto por substâncias fenólicas complexas, as quais são tóxicas (HUI, 1996). O gossipol induz sinais clínicos graves no homem e nos animais monogástricos, tais como edemas pulmonares e hemorragias hepáticas (EMBRAPA, 2005). Além disso, o gossipol causa danos a esterilidade caso administrado oralmente, podendo assim, ser usado para este propósito (HOFFMANN, 1989).

O óleo de algodão é utilizado para vários usos industriais, tais como o apresto de couro, fabricação de sabões, de matérias lubrificantes, de glicerol ou de composições impermeabilizantes e como base para os cremes domésticos. A utilização do óleo refinado puro é praticamente inteira destinada a aplicação na alimentação como óleo para saladas e frituras, bem como na fabricação de margarina (FISCOsoft, 2005; HUI, 1996).

Mesmo com certo grau de oxidação o óleo de algodão apresenta *flavor* agradável, descrito usualmente como amendoado; por isso é aceito em graus de oxidação elevados quando comparado a outros óleos vegetais. Em alguns casos, o óleo de algodão é misturado a outro óleo vegetal com o objetivo de mascarar os *flavors* menos desejáveis destes outros óleos. Esta característica tem feito do óleo de algodão um óleo favorito na fritura de *snacks* (O'BRIEN, 1998).

4.1.4. Refino de Óleos Vegetais

Óleos e gorduras comestíveis em seus estados brutos contêm uma mistura primária de triacilgliceróis e ácidos graxos, com mono e diacilgliceróis presentes em menor escala. No refino (purificação) objetiva-se a remoção das impurezas indesejáveis, entretanto, nem todas as impurezas são indesejáveis. Os esteróis são incolores, relativamente termooestáveis e inertes, enquanto os tocoferóis são antioxidantes de ocorrência natural, sendo assim altamente desejável sua presença em óleos e gorduras. A remoção dos ácidos graxos livres é a principal etapa do processo de refino, principalmente porque a produção de óleo neutro nesta operação possui um efeito muito significativo na economia do refino. Entre as principais impurezas a serem removidas, além dos ácidos graxos livres, encontram-se fosfatídeos, pigmentos e traços de metais, que podem ocasionar desde a formação de espuma e fumaça durante o processamento do óleo até a precipitação de materiais sólidos durante operações de aquecimento (HAMM, 1983).

O processo de refino causa maior impacto na qualidade de óleos e gorduras e no desempenho econômico que qualquer outro processo durante a conversão em produtos finais. Um refino inadequado afetará a operação de todos os processos seguintes e a qualidade do produto final produzido. Os dois processos de atual uso industrial são o refino químico e o refino físico (O'BRIEN, 1998).

4.1.4.1. Refino Químico

O refino químico é o processo mais utilizado atualmente e consiste na utilização de soda cáustica para neutralização na etapa de desacidificação do óleo. A adição de uma solução alcalina ao óleo bruto ocasiona uma série de reações químicas e efeitos físicos. A soda cáustica combinada com os ácidos graxos livres presentes forma sabões; os fosfatídeos e gomas absorvem a base e são coagulados por hidratação ou degradação; grande parte da coloração é degradada, absorvida pelas gomas ou tornam-se solúveis em água e a parte insolúvel é combinada com o material coagulado (O'BRIEN, 1998). Os sabões são posteriormente removidos do óleo por meio de centrifugação ou decantação (LAWSON, 1995).

Este processo é aplicável a óleos com um moderado teor de ácidos graxos. Para óleos com acidez elevada, o refino químico não é econômico devido às perdas causadas pela saponificação do óleo neutro e pelo arraste mecânico de óleo neutro nas emulsões. A quantidade de sabões formada, assim como o custo de tratamento deste resíduo também são fatores a serem considerados (HARTMAN, 1971).

As condições de refino do óleo de algodão são escolhidas em função de sua cor devido à presença de gossipol. Este pigmento é sensível ao calor e à oxidação, formando compostos coloridos difíceis de serem removidos do óleo após a reação com a soda cáustica (O'BRIEN, 1998).

4.1.4.2. Refino Físico

Refino físico é a remoção dos ácidos graxos livres por destilação a vácuo com injeção direta de vapor d'água. Os óleos devem ser previamente degomados e branqueados, sendo que a desodorização ocorre simultaneamente à desacidificação (HARTMAN, 1971).

O método se baseia na diferença considerável entre os pontos de ebulição dos ácidos graxos livres e dos triglicerídeos à pressão de operação, facilitando a remoção dos ácidos graxos com uma insignificante perda de óleo (HARTMAN, 1971).

No entanto, para alguns óleos, as condições necessárias neste processo (altas temperaturas e baixas pressões) têm um grande impacto na qualidade do produto final. Óleos com grande teor de fosfatídeos não podem ser purificados por este método, pois a decomposição térmica destes compostos origina um material de cor escura dificilmente removível, prejudicando a aparência e o sabor do produto final. Além disso, o grau de desacidificação alcançado não é sempre satisfatório (MAZA *et al.*, 1992).

4.1.4.3. Refino com Solvente

É a extração dos ácidos graxos livres dos óleos com álcoois e outros solventes que têm uma maior afinidade com os ácidos que com os triacilgliceróis. A extração líquido-líquido (ELL) oferece uma alternativa para a desacidificação que se torna interessante quando o conteúdo de ácidos graxos livres no óleo bruto é relativamente elevado e quando a temperatura aplicada no refino físico (220-270°C) é inaceitável. A razão das vantagens potenciais da extração é baseada no fato de que perdas do óleo neutro na fase extrato em um processo de extração devem ser consideravelmente menores que perdas de óleo neutro no refino químico (HAMM, 1983).

4.2. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

A extração líquido-líquido, também denominada extração por solvente ou extração líquida, consiste na separação dos constituintes de uma solução líquida através do contato com um outro líquido. Em qualquer operação a solução que sofrerá extração é chamada alimentação e o líquido com o qual a alimentação entra em contato é o solvente (TREYBAL, 1980). Os componentes da solução são solúveis, em diferentes graus, no solvente. No caso ideal, o componente a ser extraído é solúvel no solvente e os outros componentes são insolúveis, então o soluto é o único componente transferido da mistura inicial para a fase do solvente. A alimentação passa a ser considerada a fase refinado à medida que dela se extrai o soluto, enquanto a fase solvente transforma-se no extrato à medida que acolhe o soluto (FOUST *et al.*, 1982).

A extração por solvente pode ser usada como uma alternativa para separações por destilação ou evaporação. Por exemplo, ácido acético pode ser removido de água por destilação ou por extração por solvente usando um solvente orgânico. A solução solvente orgânico – ácido acético resultante ou extrato, é, então, destilada. A escolha pela destilação ou pela extração líquido-líquido depende dos custos. Em outro exemplo, moléculas de ácidos graxos podem ser separadas dos óleos vegetais por extração com solvente líquido ou por destilação a vácuo, sendo que nesta última os custos são mais elevados (GEANKOPLIS, 2003).

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

Inicialmente, a operação de extração líquido-líquido estava restrita a processos que requeriam ou que necessitavam de somente um pequeno número de estágios, devido ao tamanho muito grande (em termos de altura) dos estágios teóricos associados com colunas operando pela ação da gravidade. Posteriormente, outros *designs*, tanto em colunas como em equipamentos tipo misturador-decantador, foram descritos gerando equipamentos mais compactos e tornando a extração líquido-líquido uma alternativa para a destilação de misturas que requerem um grande número de estágios teóricos (LOGSDAIL *et al.*, 1957).

Um esquema simplificado da operação de extração líquido-líquido com fluxos de solvente e alimentação em contra-corrente está apresentado na Figura 4.2. No presente trabalho, a alimentação é um óleo do qual deseja-se extrair os ácidos graxos livres. Deste modo, o refinado caracteriza um óleo com baixa acidez.

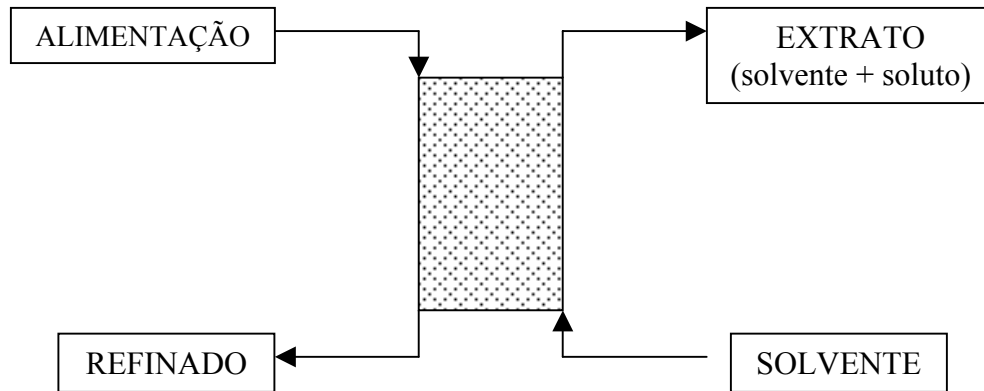


Figura 4.2. Esquema do processo de extração líquido-líquido em contra-corrente.

4.2.1. Equilíbrio de Fases

Devido ao fato de a extração líquido-líquido ser uma operação de transferência de massa, esta é fortemente afetada pelas considerações do equilíbrio químico. O parâmetro de equilíbrio fundamental é o coeficiente de distribuição ou partição k (CUSACK *et al.*, 1991):

$$k = \frac{y_a}{x_a} \quad (4.1)$$

onde y_a = concentração do componente a no extrato

x_a = concentração do componente a no refinado

uma vez que o equilíbrio tenha sido atingido.

O valor de k não é necessariamente maior que 1,0, embora valores elevados sejam desejáveis, uma vez que uma menor quantidade de solvente será necessária para a extração (PINA, 2001).

Considerando o uso de um solvente em particular para separar os componentes de uma solução binária por extração líquido-líquido, emprega-se o conceito de seletividade $S_{a/b}$, definida como (CUSACK *et al.*, 1991):

$$S_{a/b} = \frac{k_a}{k_b} \quad (4.2)$$

onde $S_{a/b}$ = seletividade do solvente em relação aos componentes

k_a = coeficiente de distribuição do componente a

k_b = coeficiente de distribuição do componente b

O componente a é considerado o soluto a ser removido da alimentação e o componente b é a substância que permanece no refinado. Para a separação com o uso de um solvente ser possível, $S_{a/b}$ deve ser maior que 1,0. Quanto maior esta seletividade, mais efetiva será a operação (CUSACK *et al.*, 1991).

De modo a obter as concentrações de cada componente do sistema nas fases refinado e extrato a partir de uma melhor visualização, os dados experimentais são dispostos em um diagrama de equilíbrio sob temperatura constante. Segundo RODRIGUES (2004), o diagrama óleo (diluyente) + ácido graxo (soluto) + etanol (solvente) + água pode ser considerado como composto por um par parcialmente miscível (solvente – diluyente) e dois pares completamente miscíveis (soluto – diluyente e soluto – solvente), apresentando, então, uma região de duas fases líquidas em equilíbrio, dependente da concentração de ácido graxo. Neste tipo de sistema, o aumento da concentração do soluto aumenta a miscibilidade mútua entre o óleo e o solvente alcoólico, de modo que os pseudo-componentes formam uma fase homogênea, desde que haja uma quantidade suficiente de ácido graxo no sistema. A nomeação dos componentes graxos como sendo pseudo-componentes é razoável, devido ao óleo vegetal ser uma substância composta de diversos triacilgliceróis. GONÇALVES (2004) assume que, considerando um sistema composto basicamente por triacilgliceróis, ácidos graxos e solvente e que os diferentes tipos de triacilgliceróis e de ácidos graxos possuem muitas semelhanças físico-químicas entre si, tal sistema pode ser tratado como um pseudo-ternário ou pseudo-quaternário, compostos respectivamente por: triacilglicerol – ácido graxo – solvente anidro ou triacilglicerol – ácido graxo – solvente – água.

Os dados de equilíbrio para um sistema de três componentes são representados em diagramas, usualmente, em coordenadas triangulares retangulares. Neste caso, uma mistura original de composição conhecida é separada em duas fases, sendo que a partir de três pontos traça-se uma *tie-line*. Seguindo o mesmo procedimento obtêm-se várias *tie-lines* até que seja definido o ponto onde as duas fases tenham concentrações idênticas (*plait point*) e não ocorra mais separação. A região onde se encontram as *tie-lines* até o *plait point* é caracterizada como a região de duas fases (GEANKOPLIS, 2003).

A Figura 4.3 representa um diagrama de equilíbrio para o sistema óleo de milho + ácido oléico + etanol + água determinado à temperatura de 25°C (GONÇALVES *et al.*, 2002).

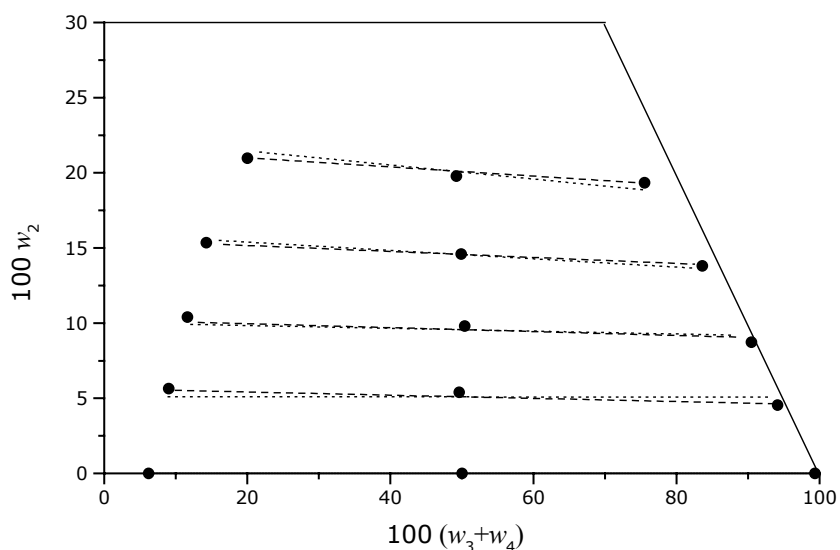


Figura 4.3. Sistema óleo de milho (1) + ácido oléico (2) + solvente hidratado a 8% [etanol (3) + água (4)] a 25°C: (●)experimental; (- - -) NRTL; (.....) UNIQUAC.

4.2.2. Propriedades Hidrodinâmicas

4.2.2.1. Dispersão Axial

Dispersão axial é a expansão do tempo de residência em escoamento unidirecional devido ao fato de o escoamento deixar de ser do tipo pistão. Deste modo, as partículas

movem-se adiante, mas em diferentes velocidades (TREYBAL, 1980). Assim, o resultado combinado dos vários efeitos que podem reduzir o desempenho de um extrator é medido pelo coeficiente de dispersão axial (PRATT e BAIRD, 1983).

Mistura axial deve ser considerada como a soma de *back-mixing* e *forward mixing*. *Back-mixing* da fase contínua é causada pelo escoamento circulatório dentro de um compartimento do equipamento ou em parte pelo arraste de fase contínua pelas gotas na fase dispersa. *Forward mixing* na fase contínua é causada por qualquer variação radial na velocidade axial; a distribuição do tamanho das gotas resulta em um efeito similar no caso da fase dispersa (GODFREY *et al.*, 2001).

Os equipamentos de extração líquido-líquido de contato contínuo estão sujeitos à dispersão axial (longitudinal) no seio dos dois líquidos, e afastam-se do escoamento pistonado estrito, em contracorrente. Por isto, as torres devem ser mais altas do que recomenda a indicação do cálculo, na base da simples aplicação dos números de transferência de escoamento pistonado (PERRY e CHILTON, 1986).

4.2.2.2. Hold-up e Velocidade Característica

O hold-up de fase dispersa representa a fração volumétrica de fase dispersa contida na região de extração do equipamento.

O hold-up da fase dispersa em uma coluna de discos rotativos depende das dimensões da coluna e do rotor, da velocidade de rotação, da taxa de escoamento das fases contínua e dispersa e das propriedades físicas das fases. Além disso, o hold-up da fase dispersa é usualmente correlacionado com as velocidades superficiais das fases dispersa e contínua, evidenciando uma velocidade característica associada à velocidade relativa entre as fases escoando em contra-corrente (MORÍS *et al.*, 1997).

4.2.3. Escolha do Solvente

O sucesso do processo de extração líquido-líquido possui forte dependência com a escolha do solvente mais apropriado. Muitos fatores devem ser considerados para a seleção

do solvente destinado a uma extração: alta seletividade, fácil regeneração, baixa miscibilidade com a solução alimentação, significativa diferença de densidade entre o solvente e a alimentação, moderada tensão interfacial, baixa viscosidade, baixa corrosividade, pouco inflamável, atóxico, baixo custo e fácil disponibilidade (ASHTON *et al.*, 1983; CUSACK *et al.*, 1991).

A extração de ácidos graxos é governada pela diferença de polaridade entre ácidos graxos (extremidade polar) e triacilgliceróis (apolar). Então um solvente polar, como os álcoois de cadeia curta, é capaz de fornecer extratos contendo baixos níveis de triacilgliceróis. A adição de água ao solvente reduz a capacidade de extração deste para os triacilgliceróis, mas em menor extensão também para os ácidos graxos (HAMM, 1983).

SREENIVASAN e VISWANATH (1973) investigaram a conveniência de alguns solventes comumente disponíveis (metil, etil, n-propil e n-butil álcoois e acetonitrila) para a extração seletiva de ácidos graxos livres do óleo de algodão. Baseado no coeficiente de distribuição e na seletividade, além de considerações econômicas, concluíram ser o álcool etílico o melhor dos solventes testados. Além disso, afirmaram que o álcool é um bom solvente para o gossipol presente no óleo de algodão.

Em estudos realizados por ANTONIASSI (1996) relacionados a desacidificação de óleo de milho através do processo de extração líquido-líquido em coluna de discos rotativos perfurados (PRDC), o etanol grau azeotrópico foi selecionado como o solvente mais adequado ao processo. A seletividade para extrair ácidos graxos livres foi maior para o álcool hidratado, resultando em menores perdas de triacilgliceróis. Além disso, verificou-se que o etanol hidratado possui uma maior região de separação em relação ao anidro, implicando em menor solubilidade mútua, e que um maior número de misturas podem ser separadas pelo hidratado, em relação ao etanol anidro. Deste modo, o desempenho da extração de ácidos graxos livres do óleo, de acordo com critérios de seletividade, capacidade e solubilidade foi superior para o etanol hidratado.

GONÇALVES *et al.* (2002) determinaram os dados de equilíbrio de fase para o sistema óleo de milho + ácido oléico + etanol + água. Os resultados mostraram que o aumento da quantidade de água misturada ao etanol causa uma diminuição do coeficiente de distribuição do ácido graxo e um aumento da seletividade. RODRIGUES *et al.* (2003),

na determinação do equilíbrio de fases para o sistema óleo de farelo de arroz + ácido oléico comercial + etanol + água, observaram que a presença de água no solvente minimiza a perda de óleo neutro, tornando o processo de extração mais econômico.

4.2.4. Transferência de Massa

A transferência de massa de um soluto entre dois líquidos imiscíveis é um método importante para separação e purificação, tendo numerosas aplicações industriais, até mesmo em casos onde o processo tem uma elevada complexidade fenomenológica. Pesquisadores procuram explicar os aspectos específicos da extração líquido-líquido e desenvolver equações para os coeficientes de transferência de massa, a partir de medidas da intensidade da transferência de massa. Os modelos mais usados baseiam-se nas teorias do filme e da penetração e consideram que o equilíbrio é estável na interface, sendo, por isso, a resistência interfacial negligenciada (TUDOSE e APREOTESEI, 2001).

O projeto de uma coluna de extração para uma dada separação requer correlações de confiança para a predição de coeficientes de transferência de massa. Muitas equações empíricas e teóricas para os coeficientes de transferência de massa na película das gotas estão disponíveis na literatura. Entretanto, geralmente os valores preditos não estão sempre de acordo com os encontrados experimentalmente, até no caso onde gotas únicas levantam-se ou caem em um líquido contínuo. Em colunas de extração a estimativa dos coeficientes de transferência de massa é mais complexa. Gotas estão presentes em abundância e a transferência de massa é influenciada pela presença de outras gotas (KUMAR e HARTLAND, 1999).

Transferência de massa em uma fase contínua ao redor das gotas é geralmente efetuada pela combinação da difusão molecular e da convecção natural e forçada na fase contínua. O coeficiente de transferência de massa da fase contínua, k_c , também depende se a gota está internamente estagnada, circulando ou oscilando (KUMAR e HARTLAND, 1999).

As derivações das equações que predizem os coeficientes de transferência de massa de gotas individuais normalmente assumem as seguintes restrições (KORCHINSKY e CRUZ-PINTO, 1979):

- Composição uniforme da fase contínua.
- Inexistência de resistência à transferência de massa na fase contínua.
- Coeficientes de transferência de massa local calculados como uma média ao longo de todo o tempo de contato da gota com a fase contínua.
- Tempos de contato longos.

Conseqüentemente, a derivação, a média e os coeficientes da fase dispersa são combinados com coeficientes de transferência de massa da fase contínua finita, assumindo a teoria dos dois-filmes de transferência de massa entre fases imiscíveis para obtenção de um coeficiente de transferência de massa global que pode se basear nas unidades de concentração da fase contínua ou dispersa (KORCHINSKY e CRUZ-PINTO, 1979).

4.2.5. Equipamentos de Extração

Qualquer extrator, independente de seu *design*, possui três funções principais (CUSACK e FREMEAUX, 1991):

- Colocar os líquidos em contato.
- Criar gotas na fase dispersa fornecendo, assim, área interfacial para transferência de massa.
- Separar os líquidos depois da extração.

Assim como nos processos de separação de absorção e destilação, na extração líquido-líquido as duas fases devem ser colocadas intimamente em contato com alto grau de turbulência no sentido de obter altas taxas de transferência de massa. Após este contato as duas fases devem ser separadas. Tanto na absorção quanto na destilação, a separação é fácil e rápida devido à larga diferença de densidade entre a fase gasosa ou de vapor e a fase

líquida. Na extração com solvente a diferença de densidade entre as duas fases não é tão grande, tornando a separação mais difícil (GEANKOPLIS, 2003).

Existem dois tipos fundamentais de extratores: por estágio e diferencial. Os extratores por estágio consistem em unidades discretas, nas quais as fases são colocadas em contato, misturadas, separadas e mandadas para a próxima unidade, sendo que o equilíbrio ou uma aproximação deste é alcançado em cada estágio. Os extratores diferenciais fornecem contato contínuo e transferência de massa ao longo de todo o comprimento do aparelho, sendo que o equilíbrio não é estabelecido em nenhum ponto do caminho e as fases são separadas somente no final (CUSACK e FREMEAUX, 1991).

Extratores industrialmente importantes podem ser subdivididos em quatro categorias principais (CUSACK e FREMEAUX, 1991):

- Misturadores-decantadores (estágio).
- Extratores centrífugos (diferencial).
- Colunas não-agitadas (estágio ou diferencial).
- Colunas agitadas (estágio ou diferencial).

As colunas agitadas recebem energia mecânica através de rotação, elementos alternados ou pulsação. Isto cria e mantém dispersão no extrator ao longo das condições de operação. Numerosas versões de colunas agitadas têm sido desenvolvidas. As principais são: coluna Scheibel, coluna Oldshue-Rushton, coluna de discos rotativos (RDC), coluna de discos rotativos assimétricos (ARDC), entre outras (CUSACK e FREMEAUX, 1991).

A fim de se usar uma quantidade menor de solvente e obter uma corrente de saída de extrato mais concentrada, equipamentos de múltiplos estágios em contra-corrente são freqüentemente empregados (GEANKOPLIS, 2003).

4.3. COLUNA DE DISCOS ROTATIVOS

A coluna de discos rotativos (RDC) pertence à classe dos extratores agitados contínuos. Para este tipo de extrator a dispersão requerida para uma elevada taxa de

transferência de massa é obtida através da aplicação de um mecanismo de energia externo (KOSTERS, 1983).

O RDC foi desenvolvido por Royal Dutch/Shell Group no Laboratório Amsterdam durante 1948-1952. Este tipo de coluna tem sido estudado por um grande número de universidades e institutos de pesquisas com o objetivo de definir a capacidade e a eficiência com base nas propriedades físicas e na geometria do RDC (KOSTERS, 1983).

Sendo uma das maiores colunas de extração, o RDC tem sido usado em refino de petróleo, químico e indústrias metalúrgicas pelo seu alto rendimento, baixo investimento e fácil operação e manutenção (FEI *et al.*, 2000).

O RDC consiste basicamente em uma carcaça vertical na qual anéis (ou chicanas) horizontais são instalados. Os anéis são pratos chatos com uma larga abertura no centro, onde estão os discos rotativos. O diâmetro dos discos rotativos é menor que o diâmetro do compartimento formado pelos anéis (KOSTERS, 1983).

Apesar de o RDC ser um equipamento bastante versátil, algumas limitações às suas aplicações devem ser notadas (KOSTERS, 1983):

- Quando o número de estágios de equilíbrio é pequeno (dois ou três) é mais barato usar misturadores-decantadores, na maioria dos casos.
- Para sistemas com tensão interfacial muito baixa e pequena diferença de densidade entre as fases, a agitação no RDC pode ser muito intensa, levando assim a emulsões estáveis e/ou baixa capacidade. Em tais casos, outros extratores devem ser considerados.
- O tempo de residência para os líquidos no RDC pode ser alto, especialmente quando um grande número de estágios de equilíbrio é necessário. Se um ou mais fluidos do processo não são completamente estáveis na temperatura de extração, pode ocorrer alta degradação. Em tal caso, deve-se selecionar um extrator com curto tempo de residência.

A agitação padrão obtida pelos discos rotativos possui uma complexidade particular. Primeiro todo o conteúdo do líquido gira na mesma direção do rotor, além disto, vórtices horizontais são criados entre dois anéis adjacentes. Tal vórtice parte da ponta do

disco do rotor, flui para fora do anel e retorna ao eixo de rotação. A combinação da rotação horizontal e do vórtice resulta em um escoamento circular em cada compartimento (KOSTERS, 1983).

Os vórtices ocorridos entre os compartimentos são a principal causa da dispersão axial que tem um significativo efeito na eficiência da transferência de massa em um RDC. Para eliminar tais vórtices e melhorar a eficiência da transferência de massa foi proposto um RDC modificado (MRDC). No MRDC existem discos perfurados, os quais foram adicionados nos níveis dos anéis. Resultados experimentais e simulados mostram que o vórtice entre os compartimentos pode ser efetivamente removido e a eficiência da transferência de massa aumenta em 25-40% (FEI *et al.*, 2000).

De acordo com as predições teóricas, o diâmetro adequado da coluna diminui com o aumento do tamanho da gota (d_{32}). Notou-se que para diâmetros pequenos de gota a mudança no diâmetro da coluna é maior que para diâmetros grandes de gotas. A razão deste comportamento está associada com a dependência da velocidade final das gotas em relação a seus diâmetros. Para gotas pequenas, leves mudanças no diâmetro resultam em grandes mudanças da velocidade tanto final como característica e como consequência grandes mudanças no diâmetro da coluna são observados (NIEDZIALKOWSKI e KACZMARSKI, 1995).

Tipicamente, para gotas de tamanho grande, colunas maiores são necessárias, mas para sistemas com resistência a transferência de massa concentrada em uma fase observa-se que um aumento é equivalente a uma diminuição da altura da coluna aumentando-se o tamanho das gotas (NIEDZIALKOWSKI e KACZMARSKI, 1995).

A eficiência de transferência de massa da coluna aumenta com a velocidade do rotor e tende a alcançar um máximo. Geralmente, a eficiência diminui com o aumento da área de seção transversal livre fracionária do escoamento. Isto também acontece com o aumento das dimensões da coluna mantendo constante a geometria relativa (KOSTERS, 1983).

Utilizando uma coluna rotativa de discos perfurados (PRDC) para a purificação de proteínas de isolado protéico de soro de queijo, CHUMPITAZ (2002) estudou a transferência de massa do processo variando as vazões de entrada e a velocidade de

rotação. Os coeficientes volumétricos de transferência de massa aumentaram com a elevação da velocidade de rotação.

PINA (2001) e RODRIGUES (2004) mostraram a viabilidade da utilização da PRDC para a desacidificação total de óleos vegetais com baixa perda de óleo neutro. PINA (2001) estudou este processo aplicado ao óleo de milho, já RODRIGUES (2004) avaliou a desacidificação em PRDC para o óleo de farelo de arroz.

5.MATERIAL E MÉTODOS

5.1. MATERIAL

5.1.1. Matérias-primas e Reagentes

- Óleo de babaçu refinado (Oleama)
- Óleo de babaçu bruto (Oleama)
- Óleo de algodão neutro (Maeda)
- Óleo de algodão bruto (Cocamar)
- Ácido láurico (Sigma)
- Ácido linoléico comercial (Fluka)
- Etanol alimentício hidratado (Usina Éster)
- Etanol absoluto P.A. (Merck)
- Etanol azeotrópico 96% (Merck)
- Etanol 95% P.A. - ACS (Ecibra)
- Éter etílico PA (Synth)
- Reagente Karl Fischer (Merck)
- Hidróxido de sódio (Synth)
- Tolueno (Merck – UN1294)
- Cloreto férrico P.A. (Merck)
- Bpiridina P.A. (Merck)

5.1.2. Equipamentos

- Balança analítica eletrônica (Adam – AAA 250/L)
- Balança analítica eletrônica (Adam – AAA 160/L)
- Balança semi-analítica (Marte – AS5500C)
- Banho termostático digital (Cole Parmer – modelo 12101-55)

- Banho termostático analógico (Tecnal – modelo TE-184)
- Centrífuga (Jouan – modelo BR4i)
- Tubos para centrifuga de polipropileno com capacidade de 50ml (Corning)
- Agitador de tubos (Phoenix – modelo AP-56)
- Coluna de Discos Rotativos Perfurados – PRDC (FGG – Suprilab)
- Bombas peristálticas digitais 10-600 rpm (Cole Parmer – modelo 7523-40)
- Bomba peristática (Cole Parmer – modelo 7553-60)
- Agitador mecânico (Fisaton – modelo 713)
- Tacômetro digital (Ametek – modelo 1726)
- Titulador Dosimat (Metrohm – modelo 715)
- Placa de aquecimento / agitador magnético (Ika – tipo RH-KT/C)
- pHmetro digital (Metrohm – modelo 691)
- Titulador Karl Fischer (Metrohm – modelo 701)
- Estufa a vácuo (Napco – modelo 5831)
- Bomba de vácuo (Precision – modelo D25)
- Estufa com circulação e renovação de ar (Marconi – MA 035)
- Densímetro (Anton Paar – DMA 58)
- Espectrofotômetro (Perkin Elmer – $\lambda 40$ – UV/VIS)

Foi empregada para os experimentos com óleo de algodão uma coluna de discos rotativos perfurados (PRDC) construída em vidro e encamisada, possibilitando controle de temperatura. Esta coluna é uma versão modificada da coluna de discos rotativos (RDC) original. Tais modificações consistem em perfurações nos discos rotativos e na ausência dos anéis (chicanas). Para que a área livre de escoamento nos discos seja de 20%, os discos rotativos perfurados devem ter diâmetros um pouco maiores que os diâmetros dos discos rotativos da versão original, possível devido à retirada das chicanas. Além disso, com o objetivo de possibilitar uma melhor separação de fases na interface, foi adicionada à extensão da coluna uma parte adicional de 20 cm de altura, na qual foi introduzido recheio

de vidro (pequenos cilindros) ocupando 8 cm, aumentando assim a região de coalescência das gotas.

Um esquema da coluna de discos rotativos perfurados (PRDC) usada para realização deste trabalho está apresentada na Figura 5.1.

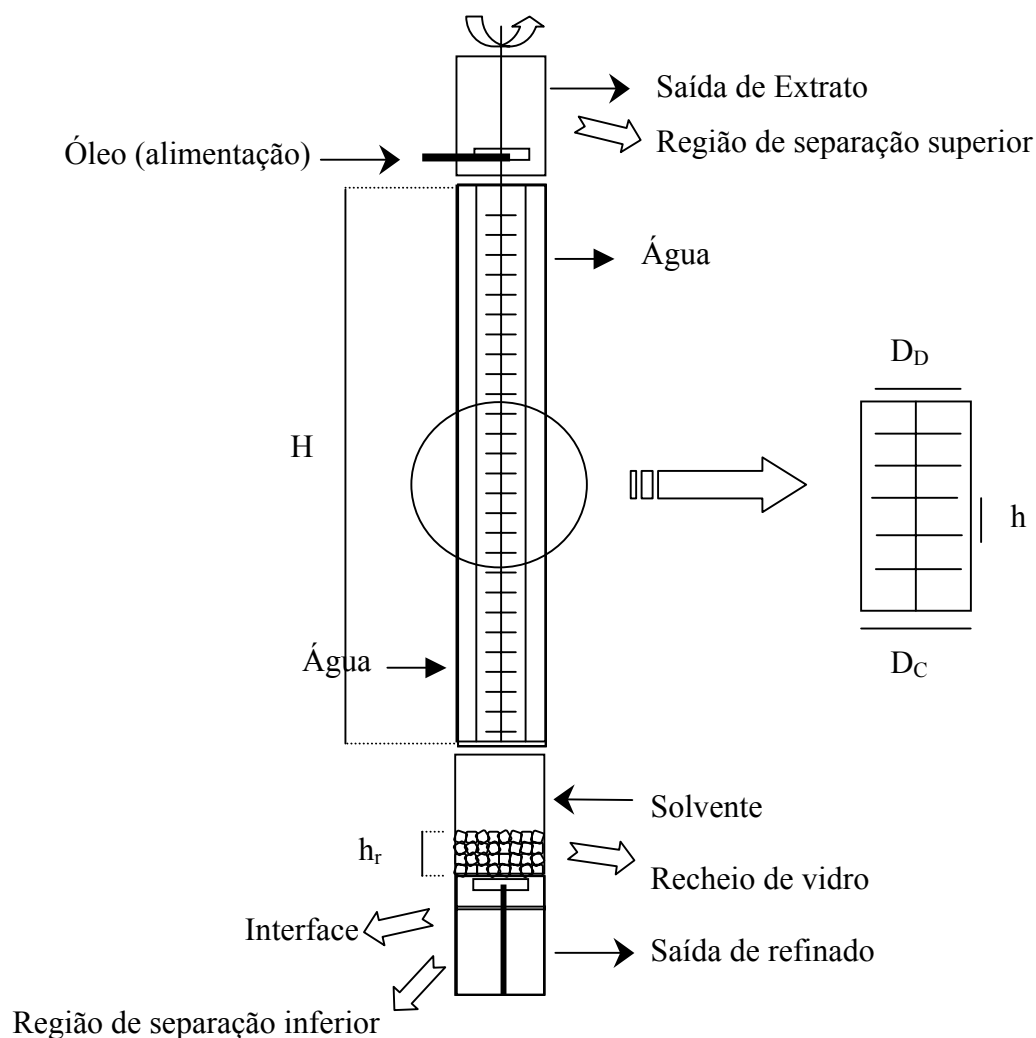


Figura 5.1. Esquema da PRDC presente no Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio (ExTrAE) do Departamento de Engenharia de Alimentos (DEA) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

As dimensões do equipamento são: altura da coluna – 150 cm; diâmetro da coluna – $D_C=5$ cm; altura da zona de extração – $H=100$ cm; espaço entre os discos – $h=2,5$ cm; diâmetro do disco – $D_D=4,7$ cm; altura da região com recheio de vidro – $h_r=8$ cm. Existe

um total de 33 discos perfurados, os quais estão presos a um eixo central ligado a um motor de velocidade variável, visando promover dispersão e contato entre as fases.

A Figura 5.2 mostra as principais partes da PRDC utilizada nos experimentos de desacidificação. A foto exibida como (a) caracteriza a parte superior da coluna de extração, sendo que o rotor localizado na região mais alta da foto está preso ao eixo dos discos perfurados e é o responsável pela rotação dos mesmos. Deste modo todos os discos realizam movimentos de rotação idênticos e na mesma velocidade. A velocidade pode ser ajustada através de um botão giratório e graduado existente no rotor e medida por intermédio de um tacômetro digital (instrumento de cor preta, preso na grade na altura da junção do rotor com o eixo). A saída com mangueira indica o local de saída da corrente de extrato, a qual é retirada ao final da mangueira. A foto nomeada como (b) revela o local exato de entrada do óleo usado como alimentação da coluna. Esta região encontra-se logo abaixo do término da foto (a). Este óleo tende a seguir um fluxo descendente e é retirado somente no fundo da coluna já caracterizado como a corrente de refinado. A foto (c) retrata a região dos discos rotativos perfurados que é a mais longa parte da coluna e é considerada a zona de extração. Na região onde estão presentes os discos existe controle de temperatura através de encamisamento com água recebida de banho termostático para que seja mantida uma temperatura pré-estabelecida ao longo de toda a zona de extração dos ácidos graxos livres. Por fim, a foto (d) revela a região inferior da PRDC, sendo a parte que segue ao terminar a região dos discos. Primeiramente aparece a entrada do solvente, logo acima da região onde estão presentes os cilindros de vidro (recheio). O solvente tende a ganhar um fluxo ascendente pela coluna e é retirado como corrente de extrato no topo. A parte final mostra a interface bem visível, estando o refinado aparecendo na região mais baixa (mais escura) o qual é retirado pela última mangueira.

(a)



(b)



(c)



(d)



Figura 5.2. Fotos da PRDC presente no EXTRAE e utilizado como equipamento para desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido.

Experimentos realizados por PINA (2001) mostraram a viabilidade da desacidificação de óleos comestíveis por extração com solvente e demonstraram que uma PRDC como a descrita acima se caracteriza como a mais apropriada para esta função. Foi verificado em tais experimentos que a coluna de discos rotativos perfurados apresenta maior capacidade de redução de ácidos graxos livres quando comparada à RDC original e a uma coluna de discos rotativos perfurados com a presença de chicanas.

5.2. MÉTODOS

5.2.1. Caracterização das Matérias-primas

5.2.1.1. Análise da Composição em Ácidos Graxos

Visando caracterizar os óleos de babaçu e de algodão e o ácido linoléico quanto às composições em ácidos graxos, foi realizada uma análise por cromatografia gasosa de ésteres metílicos de ácidos graxos para cada um destes produtos. Adotado o método oficial Ce 1-62 (composição de ácidos graxos por cromatografia gasosa) da A.O.C.S. (1998), as amostras foram preparadas na forma de metil-ésteres de ácidos graxos, de acordo com a metodologia oficial 2-66 da A.O.C.S. (1998), e analisadas por cromatografia gasosa de alta resolução (Cromatógrafo HP 5890 com detector FID), em coluna de sílica fundida de ciano propil siloxano (60mx0,25mmx0,32mm); temperatura de coluna de 150-200°C/programação de 1,3°C/minuto; temperatura do injetor 250°C; temperatura do detector 280°C; fluxo de hidrogênio de 2,5 ml/min. Os ésteres metílicos dos ácidos graxos foram identificados por comparação com os tempos de retenção dos padrões Nu Check Inc. (Elysian, IL) e a quantificação foi realizada por normalização interna. A partir da composição em ácidos graxos, determinou-se a massa molecular média dos ácidos graxos comerciais em estudo.

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

5.2.1.2. Determinação do Teor de Ácidos Graxos Livres (AGL) Residual

Como foram utilizados óleo de babaçu refinado e óleo de algodão neutro, ambos provenientes desta forma das indústrias refinadoras de óleo Oleama e Maeda, respectivamente, foi efetuada a determinação do teor de ácidos graxos livres presente em cada um dos óleos. Para isto, foi utilizado o método oficial 2201 da IUPAC (1979).

As determinações dos ácidos graxos livres nos óleos em estado bruto também foram realizadas através deste procedimento, sendo que no caso do óleo de algodão o método foi adaptado para titulação potenciométrica, devido à coloração escura do óleo, o que dificultou a observação visual do ponto de viragem.

5.2.2. Determinação dos Dados de Equilíbrio

Foram determinados os seguintes diagramas de equilíbrio de fases:

- Óleo de babaçu + ácido láurico + etanol + água
- Óleo de algodão + ácido linoléico comercial + etanol + água

Cada diagrama de equilíbrio foi determinado a uma temperatura fixa, sendo, no caso do óleo de algodão, a mesma temperatura na qual foram realizados os experimentos de desacidificação na PRDC (25°C). Por outro lado, para o óleo de babaçu, a temperatura fixada foi de 30°C, já que este deveria se apresentar totalmente liquefeito para que houvesse condições de operação. As temperaturas pré-estabelecidas foram as utilizadas para o ajuste do banho termostático.

A quantidade de água adicionada ao solvente (etanol) variou para cada diagrama de equilíbrio de fases determinado. Foram determinados 6 diagramas para o óleo de babaçu, sendo que um deles a partir do sistema óleo de babaçu bruto + solvente hidratado a 10,45% (etanol + água). Nos demais diagramas o sistema constitui-se de óleo de babaçu refinado + ácido láurico + solvente. O solvente utilizado em todas as operações de extração líquido-líquido deste trabalho foi o etanol. Os diagramas diferenciaram-se entre si na quantidade de água presente no etanol: 0,26% $\pm$ 0,02 (anidro); 5,57% $\pm$ 0,05 (azeotrópico); 10,45% $\pm$

0,06; 20,29% $\pm$ 0,05; 29,72% $\pm$ 0,07. Os solventes contendo aproximadamente 10, 20 e 30% foram preparados a partir de água destilada adicionada ao etanol anidro.

Dados de equilíbrio para o óleo de algodão foram determinados somente a partir do sistema: óleo de algodão neutro + ácido linoléico comercial + solvente hidratado a 6,44% $\pm$ 0,02 (etanol azeotrópico).

Sistemas graxos modelo contendo ácidos graxos e triglicerídeos foram preparados pela adição de quantidades conhecidas de ácido (láurico ou linoléico) ao óleo (babaçu refinado ou algodão neutro). Estes sistemas foram misturados ao solvente (etanol aquoso), na proporção em massa óleo:solvente de 1:1 para determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido. O óleo de babaçu bruto foi misturado ao solvente (etanol + água) nas razões mássicas óleo:solvente 2:1, 1:1 e 1:2.

Para todos os diagramas estudados os dados de equilíbrio líquido-líquido foram determinados empregando tubos para centrífuga de polipropileno (50 ml). Neste método os tubos contendo os componentes do sistema na concentração desejada para a obtenção do ponto de mistura foram agitados. Esta agitação ocorreu durante 15 minutos manualmente ou 6 minutos em agitador de tubos, de modo que todos os componentes formassem uma mistura homogênea. Logo após, foram centrifugados por 10 minutos a 5000 g e deixados em descanso por no mínimo 16 horas em um banho termostático à temperatura constante (pré-definida para cada óleo) (RODRIGUES *et al.*, 2003).

Com o sistema em equilíbrio, foram retiradas dos tubos as fases oleosa (referente ao refinado) e alcoólica (referente ao extrato). Para a determinação da composição de cada uma destas fases foram realizadas as análises do teor de ácidos graxos livres, teor de solvente e teor de água, no mínimo em triplicata. Além disso, ainda foram avaliadas as diferenças de densidade entre cada uma das fases.

Os dados de equilíbrio determinados para o óleo de babaçu foram usados para testar a capacidade de descrição destes a partir do ajuste dos parâmetros do modelo NRTL. A estimativa dos parâmetros foi baseada em minimizar a função objetivo de composição (FOW), seguindo o procedimento desenvolvido por STRAGEVITCH e D'AVILA (1997):

$$FOw = \sum_m^D \sum_n^N \sum_i^{K-1} \left[\left(\frac{w_{inm}^{FO,ex} - w_{inm}^{FO,calc}}{\sigma_{w_{inm}^{FO}}} \right)^2 + \left(\frac{w_{inm}^{FA,ex} - w_{inm}^{FA,calc}}{\sigma_{w_{inm}^{FA}}} \right)^2 \right] \quad (5.1)$$

onde, D = número total de grupos de dados;

N = número total de tie-lines;

K = número total de componentes ou pseudocomponentes no grupo de dados m;

i, *n*, *m* (subscritos) referem-se a componente, *tie-line* e número do grupo respectivamente;

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

ex, *calc* (sobrescritos) referem-se às concentrações experimental e calculada;

$\sigma_{w_{inm}^{FO}}$, $\sigma_{w_{inm}^{FA}}$ = desvios padrões observados nas composições das fases.

5.2.2.1. Análise do Teor de Ácidos Graxos Livres

Utilizando o método oficial 2201 da IUPAC (1979), o teor de ácidos graxos livres foi determinado por meio de titulação de uma massa conhecida de amostra diluída em uma solução de éter / etanol na proporção de 1:1. Cada amostra teve a análise realizada em triplicata.

Com os dados da massa de amostra pesada em balança analítica e o volume de hidróxido de sódio gasto para a neutralização calculou-se a concentração de ácidos graxos livres, percentagem mássica, de acordo com a equação 5.2.

$$AGL(\%massa) = \frac{MM_{ácido} \times N_{NaOH} \times V_{NaOH}}{m_{amostra}} \times 10 \quad (5.2)$$

onde, $MM_{ácido}$ = massa molar média do ácido graxo (g/mol)

N_{NaOH} = normalidade do hidróxido de sódio padronizado

V_{NaOH} = volume gasto de hidróxido de sódio (ml)

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

5.2.2.2. Análise do Teor de Solvente

Para se determinar o quanto de solvente o óleo arrasta durante o processo de extração, foi determinado o teor de solvente no refinado. Esta análise consiste em submeter uma amostra do refinado à evaporação. Sendo o solvente (etanol hidratado) extremamente volátil, considera-se, então, a diferença de massa (antes e depois da evaporação) como a quantidade de solvente presente na amostra analisada. A mesma análise deve ser feita para a fase extrato, visando a quantificação de solvente nesta fase. A evaporação foi realizada em estufa com convecção e renovação de ar a 60°C por no mínimo 24 horas (até peso constante), sendo as amostras acondicionadas em placas de petri, em triplicata.

5.2.2.3. Análise do Teor de Água

Esta análise foi realizada pelo método oficial Ca 2e 84 (Karl Fisher) da A.O.C.S. (1998). Este método determina a água contida nas soluções graxas através de titulação com reagente Karl Fischer, o qual reage quantitativamente com a água. A análise foi realizada em triplicata para cada amostra de fase refinado e fase extrato.

5.2.2.4. Teor de Óleo Neutro

Sabendo que os sistemas com óleo de babaçu são compostos de ácidos graxos livres, solvente (álcool + água) e óleo, determinou-se o teor de óleo neutro através da diferença entre o total (100%) e os resultados obtidos nas análises citadas anteriormente.

O teor de óleo neutro para os sistemas contendo óleo de algodão foram determinados através da diferença entre o total (100%) e as concentrações de solvente, ácidos graxos livres e tocoferóis.

5.2.2.5. Teor de Tocoferóis

No caso do óleo de algodão, foram quantificadas as concentrações de tocoferóis totais das fases refinado (oleosa) e extrato (alcoólica), tanto das amostras obtidas nos experimentos de determinação de dados de equilíbrio como das amostras resultantes da desacidificação em PRDC.

Foi utilizado o método colorimétrico, o qual consiste em adicionar 2,2'-bipiridina, cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ambos diluídos em etanol hidratado, e tolueno à amostra. Após 1 minuto de agitação, a absorbância foi medida em espectrofotômetro a 520 nm. Os tocoferóis reduzem o íon férrico a ferroso, que reage para formar um complexo vermelho com a bipiridina. A cor desenvolvida é proporcional ao material redutor presente. A absorbância da mistura contendo amostra é descontada de uma mistura preparada sem amostra (branco). A análise foi realizada em triplicata (PARRISH, 1980; WONG *et al.*, 1988).

5.2.2.6. Determinação da Densidade

Após a verificação experimental das dificuldades de realização de extração líquido-líquido em PRDC para o óleo de babaçu, a densidade das fases foi determinada com o objetivo de se investigar possíveis razões para o funcionamento inadequado do equipamento. Para tanto, escolheu-se uma condição da concentração de ácidos graxos livres de uma *tie-line* (1% de AGL no ponto de mistura) para cada diagrama de equilíbrio de fases determinado com óleo de babaçu refinado.

A análise foi realizada em densímetro à temperatura de 30°C (mesma temperatura usada na determinação dos dados de equilíbrio). O aparelho é automático e digital (Densímetro Anton Paar – DMA58), sendo necessária somente a introdução da amostra após uma calibração para que seja obtido o valor da densidade. Para cada amostra de fase oleosa e de fase alcoólica a análise foi efetuada em triplicata.

5.2.3. Desacidificação em Coluna de Discos Rotativos Perfurados (PRDC)

5.2.3.1. Preparo das Amostras de Óleo

Para a realização dos experimentos na PRDC, o óleo de algodão neutro foi acidificado artificialmente com ácido linoléico comercial, com o objetivo de se obter um sistema modelo.

A concentração de ácidos graxos livres foi ajustada em aproximadamente 3% em massa, valor intermediário da faixa encontrada para o óleo de algodão bruto, o qual varia na faixa de 1 a 5% (WILLIAMS, 1966).

Em alguns experimentos preliminares para desacidificação de óleo de babaçu bruto, a temperatura de operação foi de 30°C para que o óleo se mantivesse na forma líquida. Como, nestes casos, o óleo utilizado encontrava-se no estado bruto, não houve necessidade de acidificação artificial.

5.2.3.2. Planejamento Experimental

Para a realização dos experimentos de desacidificação do óleo de algodão em PRDC foram variadas a velocidade de rotação dos discos perfurados e a relação de vazão mássica entre as fases dispersa e contínua (M_d / M_c), de acordo com um planejamento experimental que possibilitou posteriormente uma análise de superfície de resposta (BOX *et al.*, 1978; KHURI e CORNELL, 1987). O planejamento experimental elaborado, considerando duas variáveis, indicou a necessidade da realização de 11 ensaios ($2^2 + 4$ pontos axiais + 3 pontos centrais).

Deste modo, a proposta do presente trabalho foi de experimentos com velocidades de rotação variando de 50 a 250 rpm e relação de vazões mássicas entre as fases oleosa (dispersa) e alcoólica (contínua) variando de 0,5 a 1,5. PINA (2001) demonstrou que a desacidificação em coluna de discos rotativos perfurados é viável nestas condições. Além disso, velocidades acima de 250 rpm tendem a provocar inundação do equipamento durante

a operação. O planejamento codificado e a descrição dos códigos estão apresentados nas Tabelas 5.1 e 5.2, respectivamente.

Tabela 5.1. Planejamento fatorial completo 2^2 com pontos axiais para a realização dos experimentos de desacidificação de óleo de algodão em PRDC

Ensaios	Velocidade de rotação	Md / Mc
1	+1	+1
2	-1	+1
3	+1	-1
4	-1	-1
5	+ 1,41	0
6	- 1,41	0
7	0	+ 1,41
8	0	- 1,41
9	0	0
10	0	0
11	0	0

Tabela 5.2. Descrição dos códigos apresentados no planejamento experimental

Código	Velocidade de rotação (rpm)	Md / Mc
- 1,41	50	0,50
-1	79,08	0,65
0	150	1,00
+1	220,92	1,35
+ 1,41	250	1,50

5.2.3.3. Operação da Coluna de Discos Rotativos Perfurados (PRDC)

Visando a realização do processo de desacidificação por extração líquido-líquido, utilizou-se a coluna de discos rotativos perfurados. Para seu funcionamento, inicialmente é adicionado o etanol (solvente), caracterizando a fase contínua da extração, através da região inferior da coluna, sendo que sua vazão é mantida constante com o auxílio de uma bomba peristáltica digital em um valor pré-estabelecido, levando-se em conta o planejamento experimental. O agitador entra em funcionamento sofrendo um ajuste da velocidade de rotação (também conforme o planejamento experimental), com o auxílio de um tacômetro digital, e se mantém constante durante todo o experimento. A fase dispersa (óleo vegetal) é, então, introduzida no topo da coluna através da utilização de uma bomba peristáltica digital, mantendo também sua vazão constante em um determinado valor.

A coluna permaneceu em operação por 2 horas para que fosse atingido o regime permanente, no qual as vazões e composições de entrada e de saída do equipamento são iguais e não variam ao longo do tempo, não ocorrendo acúmulo. Testes preliminares mostraram que o período de 2 horas é suficiente para que o processo entre em regime permanente. Após este período de tempo, foram obtidas as primeiras amostras. A retirada de amostras da fase refinado (óleo) foi feita no compartimento inferior da coluna e a da fase extrato (etanol com ácidos graxos livres), na saída desta corrente no topo do equipamento. Isto ocorre devido a diferença de densidade entre os líquidos em contato, de forma que a fase rica em óleo realiza um caminho descendente no interior da coluna, enquanto a fase rica em álcool realiza um caminho ascendente. A saída da fase refinado também foi controlada por uma bomba peristáltica, sendo possível monitorar a posição da interface na região inferior da coluna que separa a fase refinado após a coalescência das gotas. As retiradas de amostras de refinado e extrato ocorreram praticamente de forma simultânea, em intervalos de 30 minutos. Também foram coletados os refinados e extratos acumulados ao longo de todo o período de experimento, após a decorrência das 2 horas iniciais.

5.2.3.4.Avaliação do Processo de Extração Líquido-Líquido em PRDC

As amostras retiradas da coluna de discos rotativos perfurados durante sua operação de desacidificação por extração líquido-líquido foram submetidas às seguintes análises: teor de ácidos graxos livres, teor de solvente, teor de água e teor de óleo neutro. Para os experimentos com óleo de algodão também foi realizada a análise de teor de tocoferóis. Também foram realizadas análises quantitativas de tocoferóis totais do óleo utilizado como alimentação da coluna de desacidificação e das amostras das correntes de saída (refinado e extrato), no caso dos experimentos realizados com óleo de algodão neutro acidificado com ácido linoléico comercial. Assim, foi possível avaliar as perdas deste composto durante o processo. A metodologia para cada uma das análises foi a mesma utilizada para determinação dos dados de equilíbrio, sendo que as respectivas descrições foram apresentadas nos itens 5.2.2.1 a 5.2.2.5.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As composições em ácidos graxos livres dos óleos de babaçu bruto e refinado, óleos de algodão bruto e neutro e ácido linoléico comercial, todos analisados por cromatografia gasosa, estão apresentadas nas Tabelas 6.1, 6.2, 6.3 e 6.4. O óleo de algodão neutro utilizado como fonte de alimentação da PRDC foi recebido em dois lotes, um deles em julho/2004 e o outro em novembro/2004, portanto ambos sofreram análises para caracterização. Não foi necessário analisar o ácido láurico, já que se utilizou ácido de pureza 99-100%.

Tabela 6.1. Caracterização em ácidos graxos livres dos óleos de babaçu bruto (Oleama) e refinado (Oleama)

Ácido Graxo	MM (g/mol)	Óleo de Babaçu Bruto		Óleo de Babaçu Refinado	
		% em massa	% molar	% em massa	% molar
C 8:0 ^a	144,22	5,43	8,08	5,41	8,06
C 10:0	172,27	5,23	6,51	5,17	6,46
C 12:0	200,32	44,50	47,69	44,20	47,42
C 14:0	228,38	16,35	15,37	16,44	15,47
C 16:0	256,43	8,92	7,47	9,06	7,60
C 18:0	284,49	3,58	2,70	3,72	2,81
C 18:1	282,47	13,36	10,16	13,52	10,28
C 18:2	280,45	2,63	2,02	2,48	1,90

^a C x:y, x é o número de carbonos e y é o número de duplas ligações

Na Tabela 6.1 observa-se a predominância do ácido láurico (C 12:0) em relação aos demais ácidos graxos no óleo de babaçu, com aproximadamente 44% em massa, tanto em seu estado bruto como refinado. Neste óleo cerca de 85% em massa correspondem a ácidos

graxos saturados (não possuem duplas ligações), sendo que o ácido graxo insaturado que aparece em maior proporção é o oléico (C 18:1) com aproximadamente 13% em massa.

Já o óleo de algodão é rico em ácido linoléico (C 18:2), com mais de 56% em massa, como mostra as Tabelas 6.2 e 6.3. Dos outros ácidos graxos presentes neste óleo merecem destaque o ácido palmítico (C 16:0), com aproximadamente 23%, e o ácido oléico (C 18:1), com cerca de 16% em massa. As amostras de óleo neutro dos dois lotes recebidos praticamente não diferiram entre si quanto à composição em ácidos graxos. Além disso, os valores em porcentagem encontrados para o óleo bruto e o óleo neutro se mostraram extremamente próximos.

Tabela 6.2. Caracterização em ácidos graxos livres do óleo de algodão neutro (Maeda)

Ácido Graxo	MM (g/mol)	Óleo de Algodão Neutro*		Óleo de Algodão Neutro**	
		% em massa	% molar	% em massa	% molar
C 14:0 ^a	228,38	0,75	0,90	0,00	0,00
C 16:0	256,43	22,79	24,40	23,53	25,22
C 16:1	254,42	0,93	1,01	0,50	0,55
C 18:0	284,49	2,35	2,27	2,44	2,36
C 18:1	282,47	16,04	15,58	15,96	15,53
C 18:2	280,45	56,41	55,20	56,83	55,69
C 18:3	278,44	0,16	0,16	0,15	0,15
C 20:0	312,54	0,26	0,23	0,27	0,24
C 20:1	310,52	0,12	0,10	0,14	0,12
C 22:0	340,59	0,19	0,15	0,18	0,14
C 24:0	368,65	0,75	0,90	0,00	0,00

^a C x:y, x é o número de carbonos e y é o número de duplas ligações

* lote proveniente da Maeda em julho de 2004.

** lote proveniente da Maeda em novembro de 2004.

Tabela 6.3. Caracterização em ácidos graxos livres do óleo de algodão bruto (Cocamar)

Ácido Graxo	MM (g/mol)	Óleo de Algodão Bruto	
		% em massa	% molar
C 16:0 ^a	256,43	22,98	24,65
C 16:1	254,42	0,50	0,54
C 18:0	284,49	2,39	2,31
C 18:1	282,47	16,09	15,66
C 18:2	280,45	57,16	56,06
C 18:3	278,44	0,26	0,26
C 20:0	312,54	0,26	0,23
C 20:1	310,52	0,10	0,08
C 22:0	340,59	0,17	0,14
C 24:0	368,65	0,09	0,07

^a C x:y, x é o número de carbonos e y é o número de duplas ligações

Tabela 6.4. Caracterização em ácidos graxos livres do ácido linoléico comercial (Fluka)

Ácido Graxo	MM (g/mol)	Ácido Linoléico Comercial	
		% em massa	% molar
C 16:0 ^a	256,43	7,63	8,30
C 18:0	284,49	4,07	3,99
C 18:1	282,47	17,03	16,82
C 18:2	280,45	71,27	70,89

^a C x:y, x é o número de carbonos e y é o número de duplas ligações

O ácido linoléico comercial apresentou pouco mais de 70% de pureza, sendo que o restante de sua composição é uma mistura de ácido oléico (C 18:1), ácido palmítico (C 16:0) e ácido esteárico (C 18:0).

A partir de uma média ponderada dos resultados obtidos na caracterização dos óleos e ácido graxo comercial foi possível determinar a massa molar média dos AGL destes

componentes, necessária para realizar os cálculos de titulação. As massas molares médias dos ácidos graxos constituintes dos óleos brutos e do ácido linoléico comercial encontram-se na Tabela 6.5. A massa molar do ácido láurico utilizado corresponde a desta substância pura, portanto, 200,30 g/mol.

Tabela 6.5. Massas molares médias obtidas a partir dos resultados da cromatografia gasosa

Produto Analisado	MM média (g/mol)
AGL do óleo de babaçu bruto	214,70
AGL do óleo de algodão bruto	275,04
Ácido linoléico comercial	278,96

Todo o material graxo usado como matéria-prima neste trabalho foi analisado quanto a concentração residual de AGL, tanto os óleos já desacidificados (óleo de babaçu refinado e óleo de algodão neutro) como os que se encontravam em estado bruto.

Nos cálculos referentes à determinação do teor de ácidos graxos livres do óleo de babaçu bruto e do óleo de algodão bruto foram utilizadas as massas molares médias expostas na Tabela 6.5, pois considera-se que tal teor continha as mesmas proporções de ácidos graxos presentes nos triacilgliceróis, conforme os resultados da cromatografia, colocados na Tabelas 6.1 a 6.3. Já no caso do óleo de babaçu refinado considerou-se apenas a massa molar do ácido láurico (200,3 g/mol), já que optou-se por expressar o teor de ácidos graxos livres do óleo de babaçu em ácido láurico. As mesmas considerações foram levadas em conta para o óleo de algodão neutro, sendo que o valor da massa molar do ácido linoléico comercial também está presente na Tabela 6.5. Ou seja, no caso dos sistemas modelo obtidos a partir dos óleos refinados e de ácido láurico ou ácido linoléico comercial, empregou-se as massas molares destes ácidos para os cálculos de titulação. Já no caso dos óleos brutos, empregou-se a massa molar média dos ácidos graxos presentes nos óleos correspondentes.

As massas molares médias dos óleos de babaçu bruto e refinado também foram determinadas, devido a necessidade desta informação no ajuste dos parâmetros do modelo

NRTL. Para tanto, o programa computacional desenvolvido por ANTONIOSI FILHO *et al.* (1995) foi utilizado visando a obtenção das composições de tais óleos em triacilgliceróis. As composições em triacilgliceróis e os resultados das massas molares médias estão apresentados na Tabela 6.6.

Tabela 6.6. Composições em triacilgliceróis e massas molares médias dos óleos de babaçu bruto e refinado

Triacilglicerol principal	PM	Óleo de Babaçu Bruto		Óleo de Babaçu Refinado	
		% massa	% molar	% massa	% molar
CpCpL	526,85	0,65	0,85	0,64	0,84
CpCL	554,9	1,21	1,50	1,19	1,48
CpLL	582,96	4,68	5,53	4,62	5,46
CpLM	611,01	6,17	6,95	6,10	6,88
LLL	639,06	12,32	13,27	12,17	13,13
LLM	667,12	10,76	11,11	10,75	11,11
LLP	695,17	8,08	8,01	8,15	8,08
LMP	723,23	5,04	4,80	5,16	4,92
LMS	751,28	2,34	2,14	2,42	2,22
LPS	779,33	0,96	0,85	1,01	0,90
CpCO	637,05	0,48	0,52	0,48	0,52
CpLO	665,1	3,85	3,99	3,86	4,00
CLO	693,16	4,29	4,26	4,30	4,28
LLO	721,12	13,33	12,73	13,35	12,76
LMO	749,17	8,57	7,88	8,69	7,99
LPO	777,23	5,44	4,82	5,58	4,94
LSO	805,37	2,79	2,39	2,91	2,49
MSO	833,33	0,82	0,68	0,87	0,72
CpLLi	663,09	0,76	0,79	0,71	0,74
CLLi	691,09	0,85	0,85	0,79	0,79
LLLi	719,19	2,64	2,53	2,46	2,36
LMLi	747,25	1,78	1,64	1,68	1,55
LPLi	775,3	1,14	1,02	1,09	0,97
OLO	803,36	1,03	0,89	1,02	0,88
MM média (g/mol)		688,72		689,31	

Na coluna de triacilgliceróis principais presente na Tabela 6.6, observa-se o grande teor de triessaturados, ou seja, triacilgliceróis compostos por 3 ácidos graxos saturados, no óleo de babaçu, totalizando mais da metade de sua composição. Os ácidos graxos foram expressos na forma de códigos, onde: Cp – ácido caprílico, C – ácido cáprico, L – ácido láurico, M – ácido mirístico, P – ácido palmítico, S – ácido esteárico, O – ácido oléico e Li – ácido linoléico. Destes, somente os ácidos oléico e linoléico são constituídos por insaturações.

Além disso, também pode ser verificada a semelhança de resultados entre os dois óleos, mostrando que o refino não altera a composição em ácidos graxos, assim como em triacilgliceróis.

A Tabela 6.7 apresenta o teor de ácidos graxos livres presentes em cada óleo utilizado como matéria-prima experimental.

Tabela 6.7. Teor de ácidos graxos livres dos óleos

Tipo de óleo	AGL (%)
Óleo de babaçu bruto	1,40%
Óleo de babaçu refinado	0,10%
Óleo de algodão bruto	3,60%
Óleo de algodão neutro*	0,04%
Óleo de algodão neutro**	0,05%

* lote proveniente da Maeda em julho de 2004.

** lote proveniente da Maeda em novembro de 2004.

Os valores encontrados para os óleos que já sofreram o processo de desacidificação são baixos, de toda forma estes valores foram incluídos no cálculo dos pontos de mistura associados à determinação dos dados de equilíbrio.

6.2. DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

6.2.1. Óleo de babaçu

Os dados de equilíbrio líquido-líquido determinados para o óleo de babaçu refinado permitem a comparação do comportamento do sistema com a variação da quantidade de água no solvente (etanol anidro a etanol contendo 30% em massa de água). O aumento da concentração de água adicionada ao solvente provocou um aumento da região de separação de fases aliado a menores perdas de óleo neutro para a fase alcoólica. Por outro lado, esta elevação da quantidade de água prejudica a extração de ácidos graxos livres do óleo pelo solvente.

Os erros na determinação do teor de ácidos graxos livres, medidos pelos desvios padrões das medidas experimentais variaram na faixa de 0,00 a 0,09% e a média destes desvios foi 0,03%. No caso do teor de óleo os valores correspondentes foram de 0,01 a 0,31% e a média 0,09%. A concentração de etanol indicou desvios na faixa de 0,03 a 0,30% com média de 0,10%. Os desvios padrões obtidos das análises de água foram de 0,01 a 0,07% e a média destes desvios foi 0,04%.

Os dados de equilíbrio obtidos experimentalmente para sistemas modelo foram usados para ajustar os parâmetros do modelo NRTL. As equações foram originalmente formuladas em fração molar, mas devido à grande diferença entre as massas moleculares dos componentes foram utilizadas as frações mássicas como unidade de concentração (BATISTA *et al.*, 1999). No modelo NRTL o coeficiente de atividade (γ_i) assume a seguinte forma (GONÇALVES *et al.*, 2002):

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^K \frac{\tau_{ji} G_{ji} w_j}{\bar{M}_j}}{\sum_{j=1}^K \frac{G_{ji} w_j}{\bar{M}_j}} + \sum_{j=1}^K \left[\frac{w_j G_{ji}}{\bar{M}_j \sum_{l=1}^n \frac{G_{lj} w_l}{\bar{M}_l}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^K \frac{\tau_{lj} G_{lj} w_l}{\bar{M}_l}}{\sum_{l=1}^K \frac{G_{lj} w_l}{\bar{M}_l}} \right) \right] \quad (6.1)$$

onde,

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (6.2)$$

$$\tau_{ij} = A_{ji} / T \quad (6.3)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (6.4)$$

Nas equações apresentadas A_{ij} e α_{ij} são os parâmetros de interação do modelo NRTL, w é a fração mássica, $\overline{M}$ é a massa molecular dos componentes ou pseudocomponentes, K é o número de componentes ou pseudocomponentes e T (Kelvin) é a temperatura de equilíbrio.

O ajuste de parâmetros foi realizado a partir do tratamento do sistema modelo óleo de babaçu refinado + ácido láurico + etanol anidro como pseudo-ternário e dos sistemas modelo óleo de babaçu refinado + ácido láurico + etanol + água como pseudo-quaternários. O óleo de babaçu refinado foi considerado como um único triacilglicerol com a massa molecular média do óleo. Tal aproximação assume que os diferentes triacilgliceróis presentes no óleo comportam-se de um modo muito similar no sistema líquido-líquido analisado. Neste caso alguns componentes podem ser adequadamente substituídos por um pseudocomponente apresentando as correspondentes propriedades físico-químicas médias.

Os parâmetros ajustados para o modelo NRTL estão apresentados na Tabela 6.8.

Tabela 6.8. Parâmetros NRTL para o sistema óleo de babaçu refinado (1) + ácido láurico (2) + etanol (3) + água (4) a 30°C

Par ij	A_{ij} / K	A_{ji} / K	α_{ij}
12	-7015,2	-361,42	0,30005
13	-258,51	1244,5	0,46986
14	892,15	3316,6	0,20000
23	-520,06	-7117,0	0,21997
24	-193,82	-3100,7	0,34984
34	398,57	-516,45	0,47000

Os desvios entre as composições obtidas de forma experimental e as calculadas nas fases oleosa e alcoólica para cada sistema foram calculados de acordo com a equação 6.5. Os valores destes desvios estão expostos na Tabela 6.9.

$$\Delta w = 100 \sqrt{\frac{\sum_n^N \sum_i^K \left[\left(w_{i,n}^{FO,ex} - w_{i,n}^{FO,calc} \right)^2 + \left(w_{i,n}^{FA,ex} - w_{i,n}^{FA,calc} \right)^2 \right]}{2NK}} \quad (6.5)$$

onde, N = número total de linhas de amarração (*tie-lines*);

K = número de componentes;

i, n (subscritos) referem-se a componente e *tie-line*, respectivamente;

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

ex, calc (sobrescritos) referem-se às concentrações experimental e calculada.

Tabela 6.9. Desvios médios nas composições das fases

Sistema	Δw (%)
óleo de babaçu + ácido láurico + etanol anidro	0,84
óleo de babaçu + ácido láurico + etanol hidratado com 5,57% de água	0,78
óleo de babaçu + ácido láurico + etanol hidratado com 10,45% de água	0,85
óleo de babaçu + ácido láurico + etanol hidratado com 20,29% de água	0,76
óleo de babaçu + ácido láurico + etanol hidratado com 29,72% de água	0,83
desvio global	0,85

As Figuras 6.1 a 6.5 ilustram os pontos experimentais e as *tie-lines* calculadas para os sistemas óleo de babaçu refinado + ácido láurico + etanol + água, elaborados a partir dos resultados obtidos para cada sistema proposto.

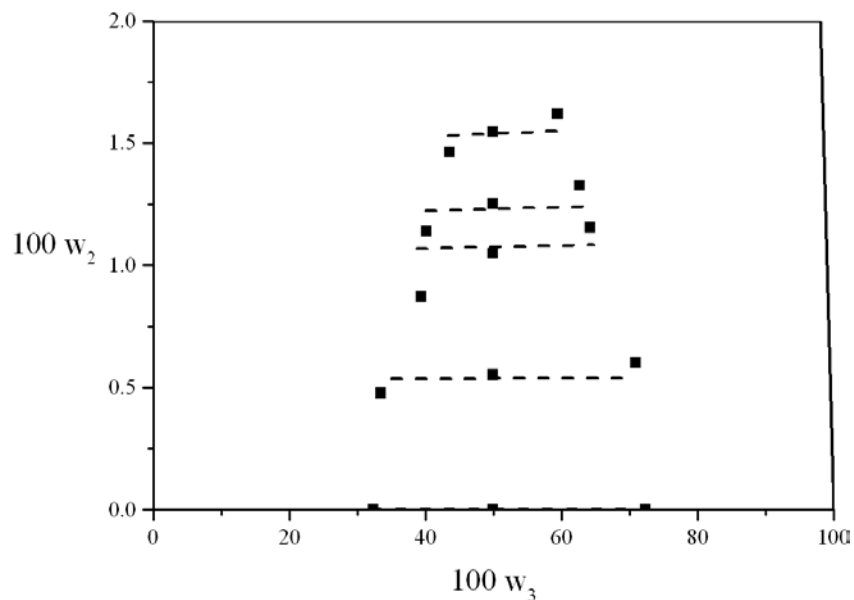


Figura 6.1. Diagrama de equilíbrio para o sistema óleo de babaçu refinado (1) + ácido láurico (2) + etanol anidro a 30°C: (■) experimental; (---) NRTL.

Os dados de equilíbrio experimentais para o caso do sistema usando etanol anidro como solvente foram os que apresentaram maior dificuldade para retirada de amostra das fases. Neste caso, a região de separação de fases mostrou-se pequena e, tendo o óleo de babaçu refinado uma coloração próxima ao branco quando sólido e quase transparente quando em estado líquido, a visualização de cada fase do sistema tornou-se difícil.

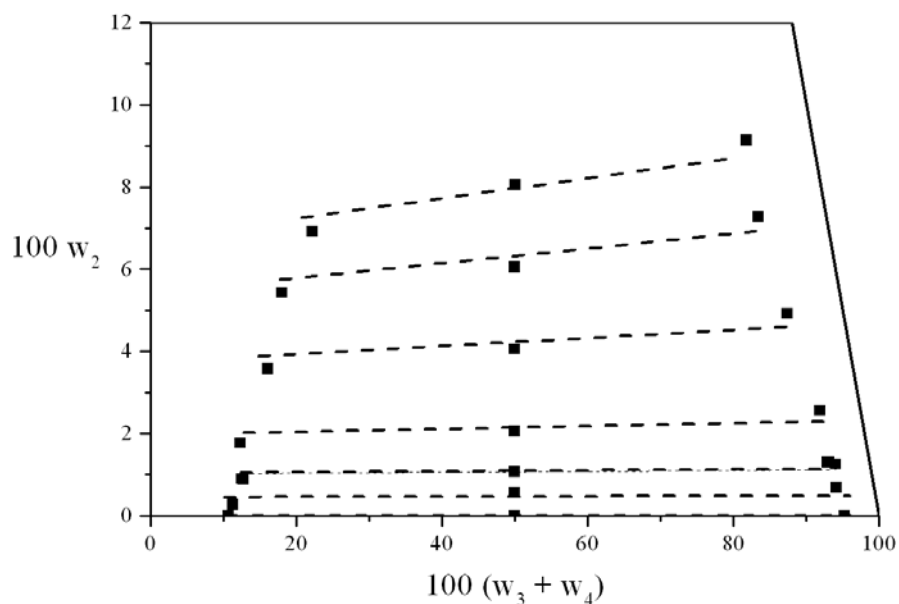


Figura 6.2. Diagrama de equilíbrio para o sistema óleo de babaçu refinado (1) + ácido láurico (2) + solvente hidratado a 5,57% ± 0,05 [etanol (3) + água (4)] a 30°C: (■) experimental; (---) NRTL.

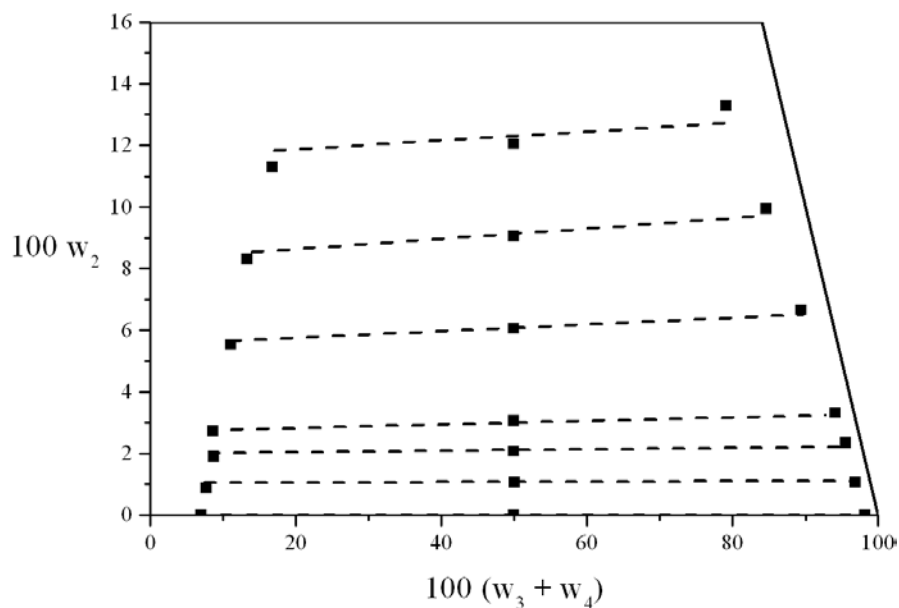


Figura 6.3. Diagrama de equilíbrio para o sistema óleo de babaçu refinado (1) + ácido láurico (2) + solvente hidratado a 10,45% ± 0,06 [etanol (3) + água (4)] a 30°C: (■) experimental; (---) NRTL.

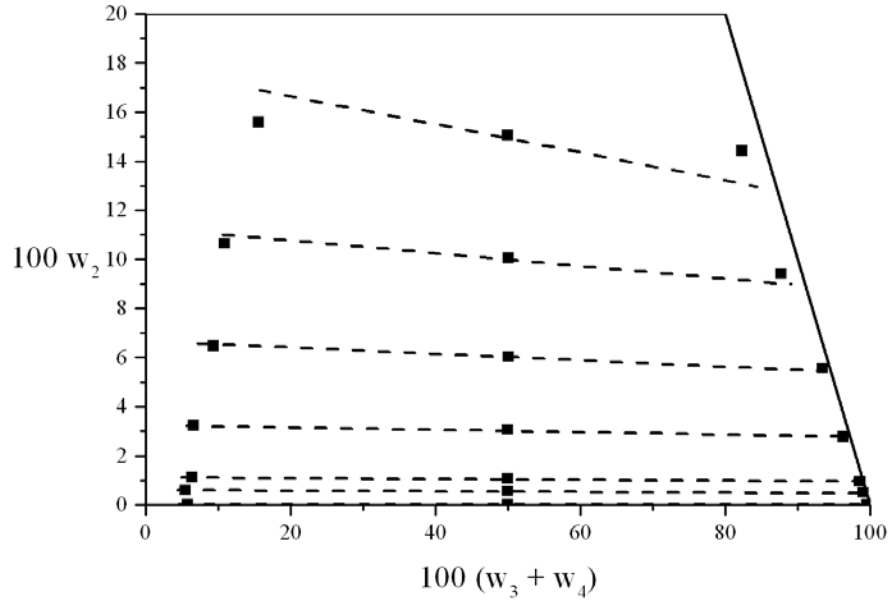


Figura 6.4. Diagrama de equilíbrio para o sistema óleo de babaçu refinado (1) + ácido láurico (2) + solvente hidratado a $20,29\% \pm 0,05$ [etanol (3) + água (4)] a 30°C : (■) experimental; (---) NRTL.

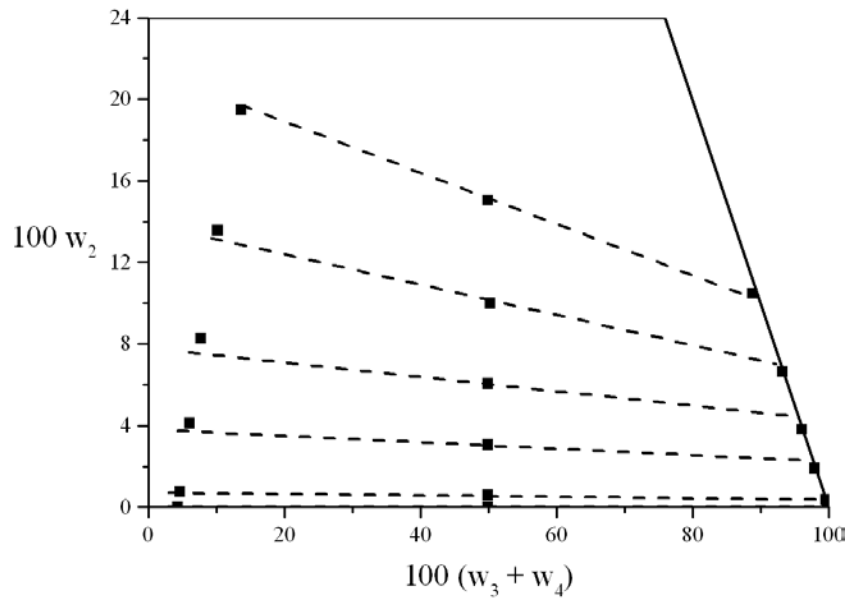


Figura 6.5. Diagrama de equilíbrio para o sistema óleo de babaçu refinado (1) + ácido láurico (2) + solvente hidratado a $29,72\% \pm 0,07$ [etanol (3) + água (4)] a 30°C : (■) experimental; (---) NRTL.

Em geral, as figuras mostram que o modelo termodinâmico NRTL foi capaz de descrever bem as composições das fases dos sistemas estudados. Pelo fato de pequenas adições de água ao etanol causarem aumentos significativos na região de separação de fases e tendo sido avaliados sistemas com grandes variações da concentração de água no solvente, o modelo apresentou dificuldades em ajustar algumas *tie-lines*, além de terem sido detectadas maiores dificuldades no ajuste dos sistemas que continham menores quantidades de água. Em trabalhos publicados relativos ao estudo de sistemas compostos por óleo vegetal + ácido graxo + etanol + água, como de BATISTA *et al.* (1999), GONÇALVES *et al.* (2002), RODRIGUES *et al.* (2003) e GONÇALVES E MEIRELLES (2004), as variações relacionadas à concentração de água no solvente foram menores, não ultrapassando a hidratação de 18% em massa, resultando em ajustes com uma melhor aproximação dos dados experimentais.

As Figuras 6.6 e 6.7 expõem a distribuição do ácido láurico nas fases a 30°C para os sistemas estudados. Para uma melhor visualização o diagrama de distribuição foi dividido em dois para a utilização de duas escalas distintas, sendo que a Figura 6.6 mostra os sistemas com etanol anidro, etanol azeotrópico (5,57% em massa de água) e etanol hidratado a 10,45% em massa, e a Figura 6.7 mostra os sistemas com etanol hidratado a 20,29% e 29,72% em massa.

O aumento da concentração de água no solvente provoca uma diminuição nos valores dos coeficientes de distribuição, indicando que quanto maior a quantidade de água no etanol, menor é a capacidade do solvente extrair os ácidos graxos livres. Para os sistemas compostos por etanol com as menores quantidades de água (anidro, azeotrópico e hidratado a 10,45% em massa) a adição da água não proporcionou diferenças marcantes nos coeficientes de distribuição. Os solventes contendo 20,29% em massa e 29,72% em massa de água tiveram coeficientes de distribuição menores que 1 (valores abaixo da diagonal no gráfico). No caso do etanol hidratado a 20,29% em massa, os valores não são menores que 0,8, entretanto para o etanol com 29,72% em massa de água estes valores estão ao redor de 0,5, indicando uma menor capacidade de extração. Segundo GONÇALVES E MEIRELLES (2004), os coeficientes de distribuição não precisam ser necessariamente maiores que 1, apesar de valores altos serem desejáveis, desde que também uma pequena

quantidade de solvente ou um número não muito alto de estágios de equilíbrio possam ser usados para a extração.

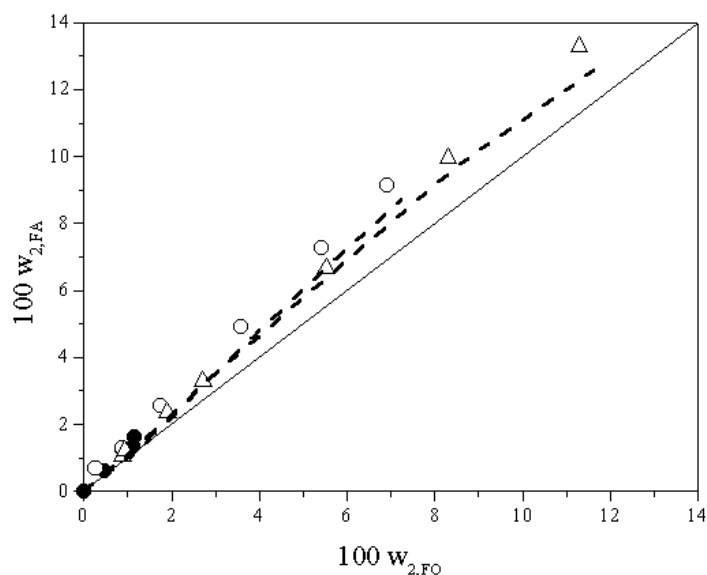


Figura 6.6. Diagrama de distribuição a 30°C para os sistemas óleo de babaçu refinado (1) + ácido láurico (2) + solvente hidratado [etanol (3) + água (4)]: (●) etanol anidro; (□) etanol hidratado a 5,57% em massa; (Δ) etanol hidratado a 10,45% em massa; (---) NRTL.

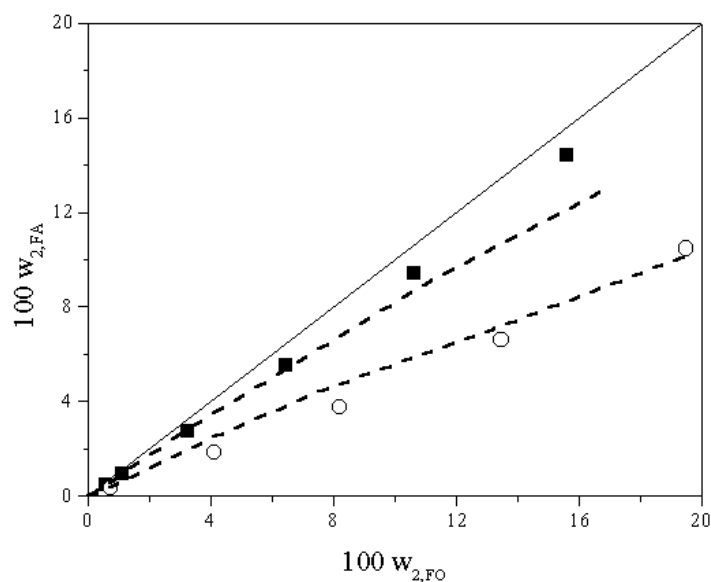


Figura 6.7. Diagrama de distribuição a 30°C para os sistemas óleo de babaçu refinado (1) + ácido láurico (2) + solvente hidratado [etanol (3) + água (4)]: (■) etanol hidratado a 20,29% em massa; (○) etanol hidratado a 29,72% em massa; (---) NRTL.

A Figura 6.6 mostra que o modelo NRTL identificou uma diferença bem pequena em relação à distribuição do ácido láurico nos sistemas contendo etanol anidro, etanol azeotrópico (5,57% em massa de água) e etanol hidratado a 10,45% em massa, para os quais os coeficientes de distribuição calculados através do modelo termodinâmico resultaram em valores pouco maiores que 1 e ficaram um pouco abaixo dos valores obtidos a partir dos dados experimentais. Para o caso dos sistemas contendo etanol hidratado a 20,29% e a 29,72%, o modelo NRTL apresentou uma melhor representação dos coeficientes de distribuição experimentais do ácido.

Por outro lado, a seletividade tende a aumentar com a maior concentração de água no solvente, como mostram as Figuras 6.8 e 6.9, e quanto maior a seletividade ($S_{2/1}$), menor é a perda de óleo neutro. O aumento da quantidade de água no sistema diminui a solubilidade mútua do óleo e do solvente, causando menor arraste de óleo para a fase alcoólica. Com exceção do etanol anidro, todos os solventes apresentaram bons resultados para seletividade, indicando pequenas taxas de perda de óleo neutro. A seletividade calculada a partir do modelo NRTL apenas seguiu a mesma tendência dos resultados de seletividade obtidos a partir dos dados experimentais, no entanto não descrevendo bem os pontos individualmente. A seletividade é calculada pela razão entre os coeficientes de distribuição do ácido pelo do óleo (equação 4.2) e com o aumento da concentração de água no sistema menores quantidades de óleo são detectadas na fase alcoólica, de forma que os sistemas com muita água tendem a ter um coeficiente de distribuição do óleo perto de zero e, deste modo, resultados de seletividade extremamente elevados. Além disso, nestes casos pequenas variações no resultado da concentração de óleo na composição da fase alcoólica causam grande influência na seletividade. Estes efeitos ocorreram para o sistema com etanol hidratado a 29,72% em massa e, por este motivo, seus resultados para seletividade são muito elevados e tem uma menor precisão. Por outro lado, o modelo NRTL não conseguiu prever tão bem o teor de óleo na fase alcoólica. Os valores calculados pelo modelo, embora pequenos em termos absolutos, eram consideravelmente maiores que os resultados experimentais, sendo que a concentração de óleo para os dados experimentais variou de 0,02 a 0,66% na fase alcoólica e de 94,57 a 66,83% na fase oleosa e para os

dados calculados variou de 0,37 a 0,89% na fase alcoólica e 96,25 a 66,68% na fase oleosa, aumentando o coeficiente de distribuição do óleo e diminuindo a seletividade. Por isso, as seletividades experimentais e calculadas são muito diferentes para o solvente com maior teor aquoso. Além disto, no resultado da seletividade estão somados desde erros provenientes das análises para composição das fases, que são propagados ao cálculo dos coeficientes de distribuição e, por sua vez, são propagados ao cálculo da seletividade. Os valores da propagação de erros estão apresentados no APÊNDICE A e mostram que, deste modo, o modelo descreve adequadamente a seletividade de todos os sistemas analisados.

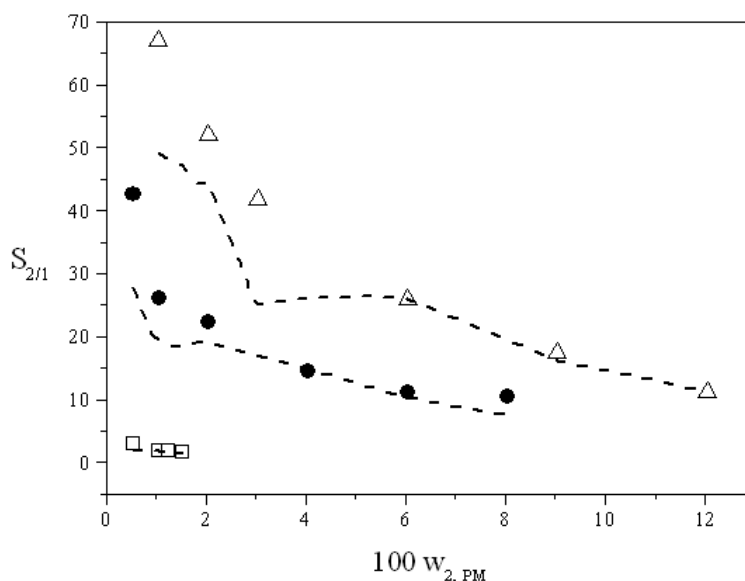


Figura 6.8. Seletividades a 30°C para os sistemas óleo de babaçu refinado (1) + ácido láurico (2) + solvente hidratado [etanol (3) + água (4)]: (□) etanol anidro; (●) etanol hidratado a 5,57% em massa; (△) etanol hidratado a 10,45% em massa; (---) NRTL.

Diante de tudo, o solvente ideal combina um alto coeficiente de distribuição (de preferência próximo a 1) com uma alta seletividade. Assim, o etanol hidratado a 10,45% em massa mostrou-se como o solvente mais adequado, com boa capacidade para extrair os ácidos graxos livres (ácido láurico) do óleo de babaçu e baixa perda de óleo neutro.

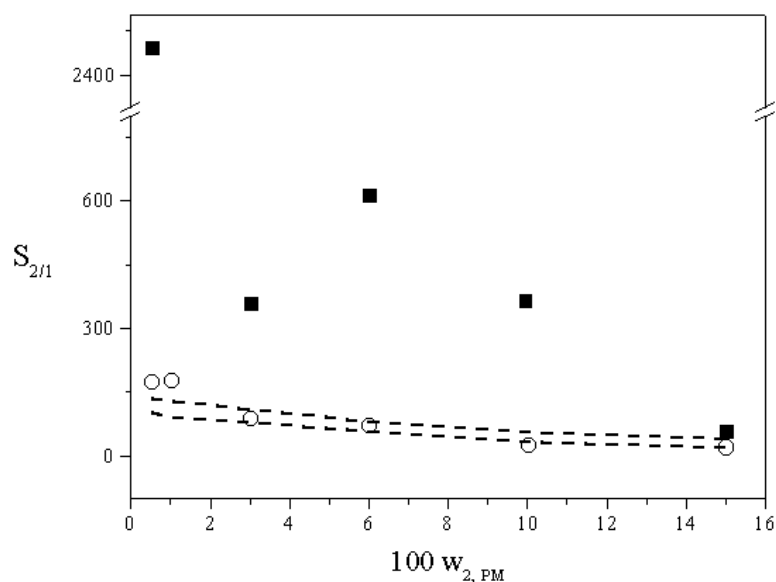


Figura 6.9. Seletividades para os sistemas óleo de babaçu refinado (1) + ácido láurico (2) + solvente hidratado [etanol (3) + água (4)]: (○) etanol hidratado a 20,29% em massa; (■) etanol hidratado a 29,72% em massa; (---) NRTL.

Partindo da escolha do solvente que mais se adequou ao processo, este foi utilizado para a determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de babaçu bruto [óleo (1) + ácidos graxos (2)] + solvente hidratado a 10,45% [etanol (3) + água (4)]. Utilizando os parâmetros ajustados pelo modelo NRTL, para os sistemas modelo, foi realizada a predição da composição das fases para o sistema composto por óleo bruto (sistema real). A Figura 6.10 expõe o diagrama de equilíbrio construído a partir dos dados obtidos experimentalmente e as linhas de predição.

A predição da composição das fases oleosa e alcoólica através da utilização dos parâmetros ajustados pelo modelo NRTL, mostrou que a extração dos ácidos graxos predita se apresenta superestimada em relação à obtida através dos dados experimentais.

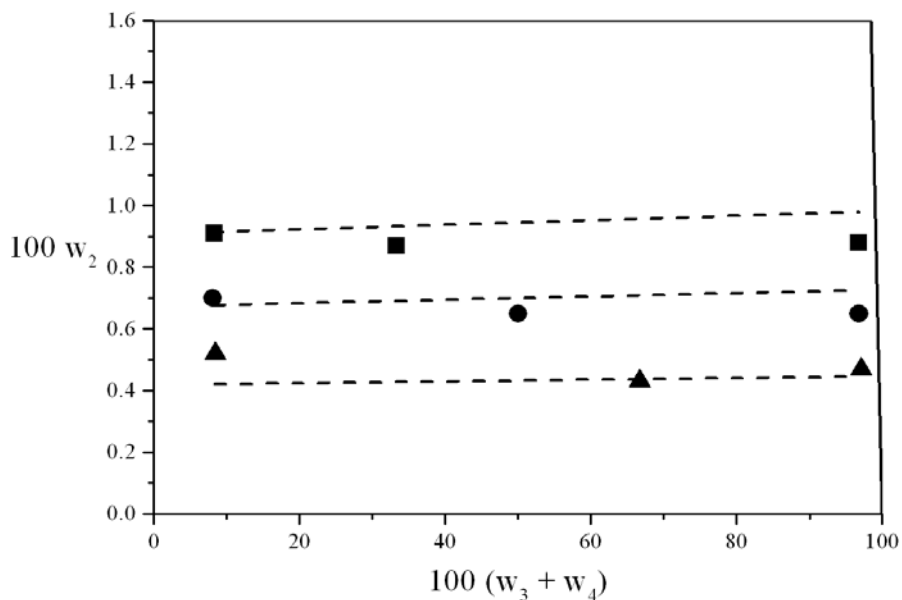


Figura 6.10. Diagrama de equilíbrio para o sistema óleo de babaçu bruto [óleo (1) + ácidos graxos (2)] + solvente hidratado a 10,54% [etanol (3) + água (4)] a 30°C.

O desvio entre as composições obtidas de forma experimental e as previstas nas fases oleosa e alcoólica, calculado de acordo com a equação 6.5, foi de 0,58%. A similaridade entre as composições em triacilgliceróis dos óleos de babaçu bruto e refinado é favorável à utilização dos parâmetros ajustados para os sistemas constituintes de óleo refinado para o sistema com óleo bruto.

6.2.2. Óleo de algodão

Tendo em vista que o estudo relacionado ao óleo de algodão seria o processo de desacidificação em coluna de discos rotativos perfurados, e ainda, sabendo que o etanol azeotrópico (com aproximadamente 6% em massa de água) se apresenta como o solvente mais apropriado para este fim, segundo estudos realizados por ANTONIASSI (1996), GONÇALVES *et al.* (2002) e RODRIGUES (2004), foram determinados dados de equilíbrio para o sistema óleo de algodão neutro + ácido linoléico comercial + etanol hidratado com 6,44% em massa de água no solvente (Figura 6.11).

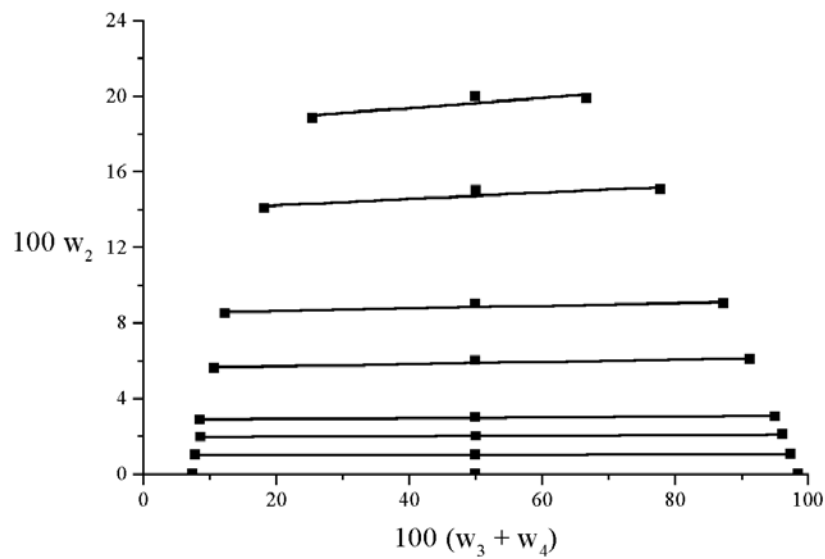


Figura 6.11. Diagrama de equilíbrio para o sistema óleo de algodão neutro (1) + ácido linoléico comercial (2) + solvente hidratado a 6,44% $\pm$ 0,02 [etanol (3) + água (4)] a 25°C.

A partir dos dados de equilíbrio obtidos foi possível o cálculo dos coeficientes de distribuição do ácido (k_2), calculados a partir da equação 4.1 e cujos resultados estão apresentados na Figura 6.12.

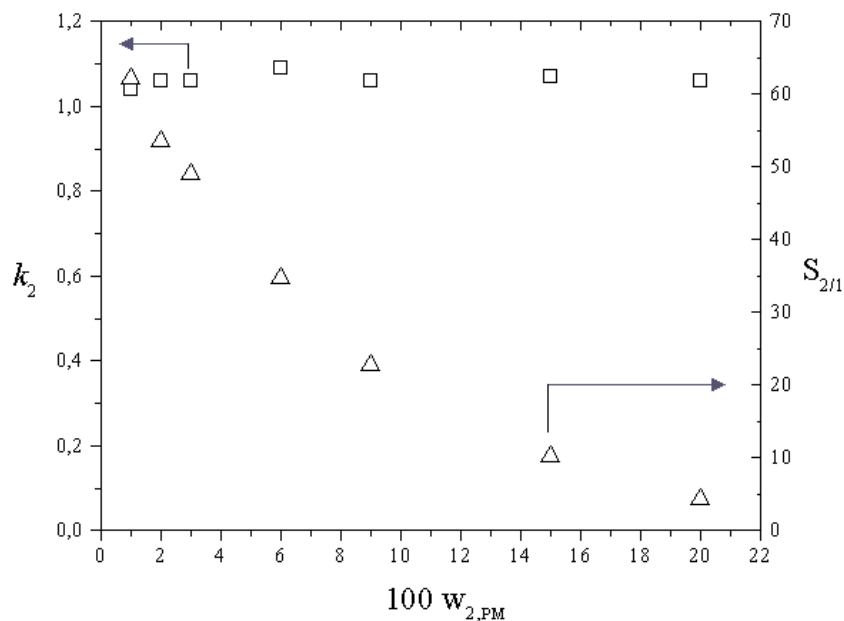


Figura 6.12. Coeficientes de distribuição do ácido graxo (k_2) e seletividades para o sistema óleo de algodão neutro (1) + ácido linoléico comercial (2) + solvente hidratado a 6,44% [etanol (3) + água (4)]: (□) k_2 experimental; (Δ) $S_{2/1}$ experimental.

Para os dados expostos em todas as tie-lines do diagrama de equilíbrio os valores foram maiores que 1, variando de 1,04 a 1,09. Assim, o etanol azeotrópico provou ser um solvente capaz de extrair os ácidos graxos livres, neste caso o ácido linoléico, do óleo de algodão. Os cálculos de seletividade também confirmam esta tendência, apresentando valores elevados (bem maiores que 1), mostrando assim que existe baixa perda de óleo para o solvente, sendo tal seletividade maior quanto menor a concentração de ácido.

5.2.3.1. Tocoferóis

Os tocoferóis totais foram analisados para a verificação do quanto deste composto minoritário do óleo de algodão tende a permanecer no produto processado. Tais análises foram realizadas nas amostras de fase oleosa e fase alcoólica utilizadas para as determinações dos dados de equilíbrio do sistema óleo de algodão neutro + ácido linoléico comercial + etanol hidratado com 6,44% em massa de água (etanol azeotrópico). Para uma melhor avaliação da perda de tocoferóis no processo de desacidificação do óleo de algodão em PRDC foram determinados os coeficientes de distribuição deste componente (k_5), de acordo com a equação 4.1, os quais estão apresentados na Figura 6.13.

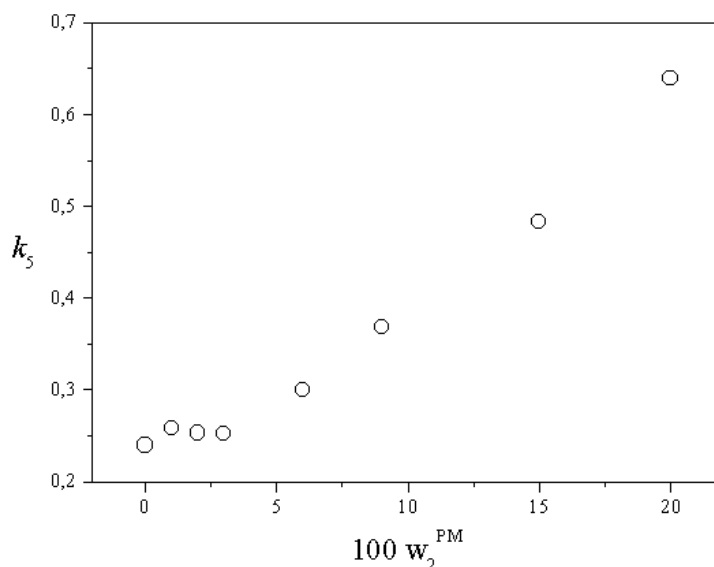


Figura 6.13. Coeficientes de distribuição dos tocoferóis (k_5) em função dos AGL presentes nos pontos de mistura para o sistema óleo de algodão neutro (1) + ácido linoléico comercial (2) + solvente hidratado a 6,44% [etanol (3) + água (4)] + tocoferol (5).

O gráfico apresentada na Figura 6.13 mostra que o aumento da concentração de ácido linoléico no óleo de algodão resulta em maiores valores para o coeficiente de distribuição de tocoferóis (k_5). Neste caso, as condições de interesse são aquelas que proporcionam os menores coeficientes de distribuição, já que isto indica que uma pequena quantidade de tocoferóis migrou para a fase alcoólica em relação à quantidade que permaneceu na fase oleosa.

Sabendo que elevadas concentrações de ácidos graxos livres levam a maiores perdas de óleo, devido à solubilidade do óleo no etanol, nestas condições também ocorrem maiores perdas de tocoferóis pelo fato de que este é um antioxidante lipossolúvel.

A Tabela 6.10 exibe os valores das concentrações de tocoferóis no ponto de mistura (PM), na fase oleosa (FO) e na fase alcoólica (FA), assim como os valores dos coeficientes de distribuição deste componente. O óleo de algodão neutro utilizado continha $428,32 \pm 32$ ppm de tocoferóis em sua composição.

Tabela 6.10. Coeficientes de distribuição de tocoferóis (k_5) e concentrações de tocoferóis totais no ponto de mistura e em cada fase do sistema óleo de algodão neutro (1) + ácido linoléico comercial (2) + solvente hidratado a 6,44% em massa [etanol (3) + água (4)] + tocoferol (5)

100w_{2,PM}	Concentração de tocoferóis no PM (ppm)	Concentração de tocoferóis na FO (ppm)	Concentração de tocoferóis na FA (ppm)	Coeficiente de distribuição de tocoferóis (k_5)
0,00	214,16	311,31	74,78	0,24
1,00	209,88	310,20	80,17	0,26
2,00	205,42	298,60	75,41	0,25
3,00	201,31	251,46	63,26	0,25
6,00	188,42	265,66	79,73	0,30
9,00	175,57	240,91	88,71	0,37
15,00	149,87	182,07	87,96	0,48
19,99	128,54	155,48	99,37	0,64

Observando os dados apresentados na Tabela 6.10 percebe-se que a concentração de tocoferóis para cada fase individualmente (fase oleosa e fase alcoólica) tende a diminuir com o aumento da concentração de ácidos graxos livres. Isto ocorre, devido ao fato de o ácido (por apresentar-se em maior quantidade) ocupar o espaço de uma certa quantidade de óleo, ou seja, para que seja adicionado mais ácido ao ponto de mistura é necessário que seja adicionado uma quantidade menor de óleo. Como os tocoferóis estão presentes somente no óleo, sua concentração é, então, reduzida.

6.3. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DESACIDIFICAÇÃO EM PRDC

6.3.1. Óleo de babaçu

Inicialmente seriam realizados experimentos para desacidificação do óleo de babaçu em PRDC, com a coluna ainda ser a adição da região com recheio de vidro. No entanto, na execução do primeiro ensaio foi detectado um problema inesperado anteriormente: na região da interface (fundo da coluna) formou-se uma emulsão de difícil separação, a qual, ao longo do tempo de operação, cresceu ascendentemente atingindo a região dos discos rotativos. Assim, o experimento foi interrompido, ainda sem que fosse atingido o regime permanente, já que não havia mais a formação de uma corrente de refinado para coleta.

Com o objetivo de aumentar a área para separação das fases, foi adicionada uma região de 20 cm de altura, na qual nos 8 cm inferiores foram adicionados pequenos cilindros de vidro, consistindo então, uma região de recheio, com o objetivo de acelerar a coalescência das gotas.

Com esta nova configuração foi realizado um novo ensaio de desacidificação usando etanol hidratado a 11,2% em massa como solvente, sendo que desta vez foi possível a execução do experimento por um período maior de tempo (150 minutos). No entanto, a região composta por recheio de vidro não foi capaz de impedir a formação da emulsão. Sabendo que são necessários 120 minutos para que o processo se encontre em regime permanente, foram retiradas somente duas amostras (120 e 150 minutos). Para este experimento foram utilizadas condições que facilitariam o processo, sendo a velocidade de

rotação dos discos baixa (por volta de 35 rpm), assim como a razão entre as vazões mássicas de entrada das fases dispersa e contínua (M_d / M_c de aproximadamente 0,56) para que houvesse quase o dobro de solvente em relação à quantidade de óleo usado como alimentação. Os resultados obtidos a partir da realização deste ensaio estão apresentados a seguir (Tabela 6.11, Figura 6.14).

Tabela 6.11. Composição (% em massa) das correntes de refinado e de extrato retiradas durante ensaio de desacidificação de óleo de babaçu bruto em PRDC

Tempo (min)	Fase Refinado			Fase Extrato		
	Ácido	Solvente	Óleo	Ácido	Solvente	Óleo
0 *	1,40	0,00	98,60	0,00	100,00	0,00
120	0,50	8,49	91,01	0,58	97,38	2,04
150	0,50	9,07	90,43	0,62	97,35	2,03
acumulado	0,49	8,57	90,94	0,51	97,80	1,69

* O tempo (0) indica a alimentação.

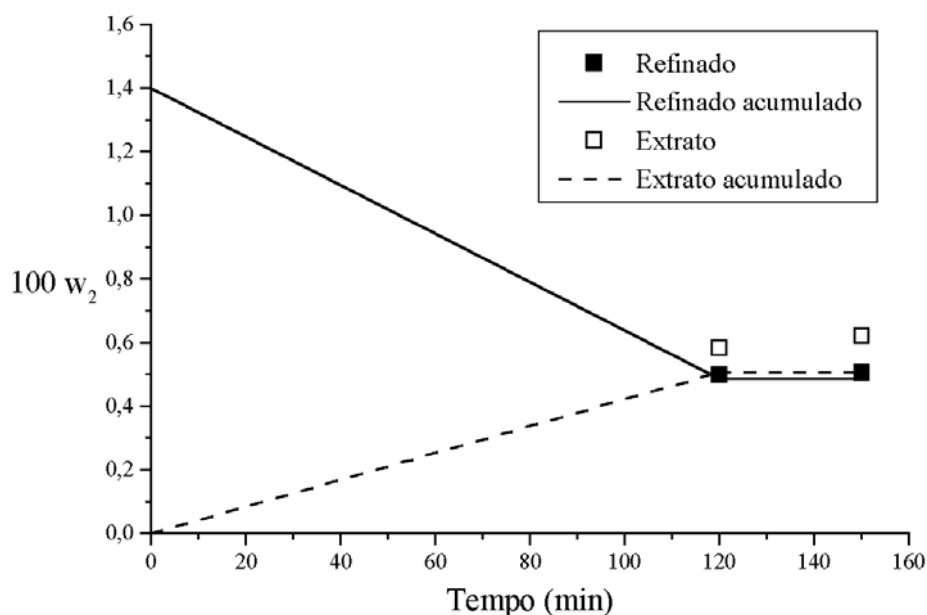


Figura 6.14. Ensaio de desacidificação de óleo de babaçu bruto com etanol hidratado (11,2% em massa) na PRDC com velocidade de rotação dos discos de 35 rpm e razão entre as vazões mássicas M_d / M_c de 0,5.

Analisando os resultados verifica-se que apesar de passadas as 2 horas antes da retirada das amostras, estas não foram suficientes para que o processo atingisse o regime permanente, principalmente quando observados os teores de ácidos graxos livres da corrente de extrato. Quando o processo encontra-se em regime permanente, os resultados instantâneos apresentam valores em torno do valor resultante para o acumulado (alíquota retirada da coluna de cada corrente ao longo de todo o período de experimento passados os 120 minutos iniciais). Com a formação da emulsão na região inferior da PRDC, impedindo a adequada separação das fases para a formação da corrente de refinado e retirada desta, o processo não conseguiu atingir o regime permanente já que estaria havendo acúmulo no interior da coluna de extração.

Contudo, o etanol mostrou-se capaz de extrair os ácidos graxos livres (maioria de ácido láurico) do óleo de babaçu, ocorrendo redução da concentração deste componente do óleo alimentado na coluna.

Os problemas encontrados nestes dois experimentos indicam que o processo de extração líquido-líquido aplicado ao óleo de babaçu esbarra nas dificuldades de separação das fases na região inferior do extrator.

Alguns aspectos foram considerados para explicar tal fato, sendo um deles relacionado à diferença de densidade entre os líquidos, já que deve haver uma diferença de densidade mínima para a adequada separação das fases sem recorrer à centrifugação. Para tanto, as amostras utilizadas para a determinação dos dados de equilíbrio sofreram também análise para determinação da densidade. Foram escolhidas as amostras relativas às *tie-lines* referentes a 1% em massa de AGL no ponto de mistura para cada diagrama de equilíbrio, diferenciando-se entre si quanto ao teor de água no solvente. Esta escolha se fez em razão de que 1% em massa de ácidos graxos livres no ponto de mistura corresponde a 2% em massa deste componente no óleo, valor próximo ao do óleo bruto disponível (1,40% em massa). A Figura 6.15 mostra como os diferentes níveis de água adicionados ao etanol causam variações na diferença de densidade ($\Delta\delta$) entre as medidas da fase oleosa e da fase alcoólica.

A curva traçada a partir dos pontos calculados após análise no densímetro indica que um etanol hidratado com 5 a 10% em massa de água seria a melhor opção para solvente

da extração líquido-líquido. Neste intervalo foram observados os maiores valores de diferença de densidade, fator que facilitaria, então, a separação das fases após a transferência de massa. Embora valores de diferença de densidade entre as fases em torno de $0,09 \text{ g/cm}^3$ sejam um pouco menores que os medidos para sistemas com óleo de milho ($0,10 \text{ g/cm}^3$) por PINA E MEIRELLES (2000), eles são suficientemente elevados para garantir a decantação e separação das fases.

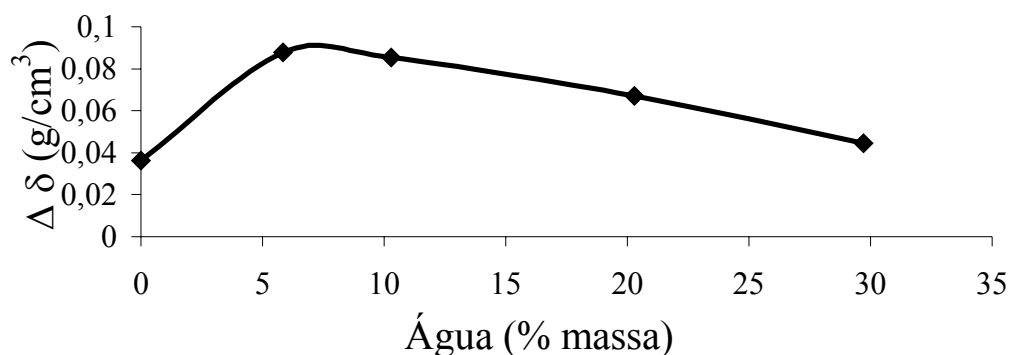


Figura 6.15. Diferença de densidade entre as fases oleosa e alcoólica em função da quantidade de água presente no etanol (solvente).

Outro aspecto que deve ser considerado é a tensão interfacial do sistema. No caso do sistema com óleo de milho, a tensão interfacial era $2,15 \text{ mN/m}$ (PINA E MEIRELLES, 2000), um valor baixo que indica a possibilidade de gerar com facilidade gotas de fase dispersa de pequeno diâmetro. Não foi possível medir a tensão interfacial no caso do sistema com óleo de babaçu, mas é provável que seu valor seja menor, já que com a diminuição do tamanho da cadeia de carbonos dos triacilgliceróis a miscibilidade mútua com o solvente aumenta, as composições das duas fases em equilíbrio tornam-se mais próximas e a tensão interfacial diminui. Para sistemas com tensão interfacial baixa a agitação tende a formar emulsões estáveis, as quais requerem tempos muito longos para uma decantação e separação adequada. É possível que isto tenha ocorrido nos experimentos em questão.

6.3.2. Óleo de algodão

5.2.3.1. Frações mássicas de ácido

A Figura 6.16 mostra o desempenho do equipamento de extração durante um experimento típico. Como se nota pelos valores de concentração das amostras de refinado e extrato pontuais e refinado e extrato acumulados, o equipamento teve um desempenho bem estável, operando por pelo menos 2 horas em regime permanente.

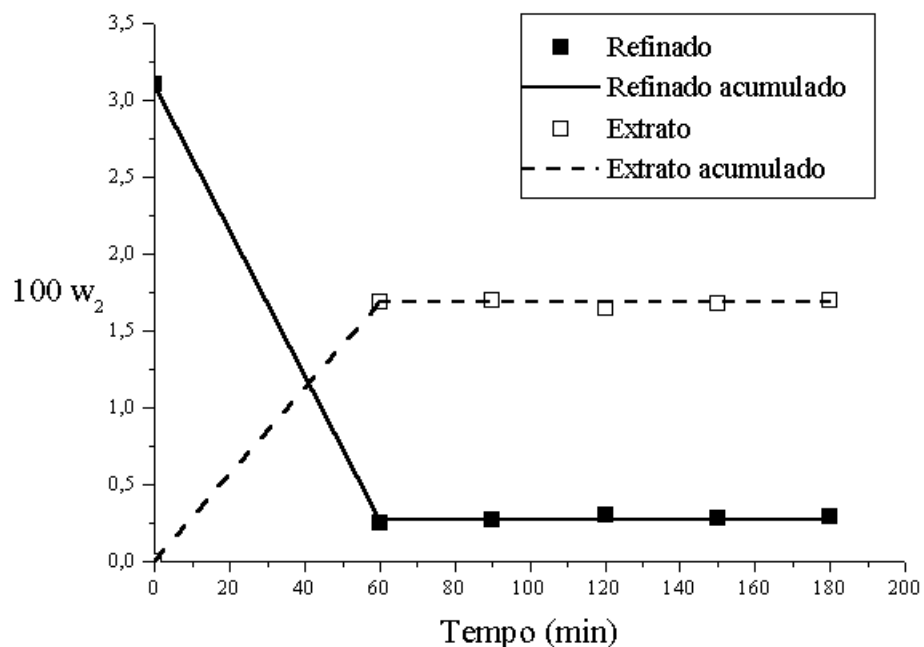


Figura 6.16. Ensaio realizado com velocidade de rotação dos discos perfurados de 220 rpm e M_d / M_c de 0,65.

Sabendo que a ANVISA (2005) indica o valor de 0,3% de ácidos graxos livres nos óleos refinados como o máximo recomendado para o consumo humano, frações mássicas de até 0,003 na corrente de refinado permitem caracterizar a extração líquido-líquido como método adequado de refino do óleo.

Nos experimentos de desacidificação realizados na PRDC, a corrente de refinado foi analisada como sendo o possível óleo neutro. Nesta corrente, também estão presentes certas quantidades de etanol e de água (solvente), as quais devem ser removidas posteriormente por um processo de destilação, por exemplo. Por este motivo, leva-se em consideração as frações mássicas de ácido em base livre de solvente (w''_2), para se saber qual o real valor do teor de ácidos graxos livres presente no óleo, calculadas através da equação 6.6.

$$w''_2 = \frac{w_2}{1 - w_{3+4}} \quad (6.6)$$

onde, w_2 = fração mássica de ácido

w_{3+4} = fração mássica de solvente

A Tabela 6.12 apresenta os valores obtidos de fração mássica de ácido em base livre de solvente para os experimentos na PRDC. Os resultados apresentados referem-se às amostras de saída da corrente de refinado acumuladas durante todo o período de ensaio em regime permanente.

Tabela 6.12. Frações mássicas de ácido em base livre de solvente (w''_2)

Velocidade de Rotação (rpm)	Md / Mc	w''_2
220	1,35	0,0130
79	1,35	0,0157
220	0,65	0,0029
79	0,65	0,0063
250	1,00	0,0092
50	1,00	0,0135
150	1,50	0,0167
150	0,50	0,0035
150	1,00	0,0089
150	1,00	0,0075
150	1,00	0,0127

Em apenas um dos experimentos foi alcançado o objetivo de óleo com fração mássica de ácido menor que 0,003. As condições de operação de 220 rpm para a variável velocidade de rotação dos discos com 0,65 para a relação entre as vazões mássicas da fase dispersa pela fase contínua proporcionaram um óleo com satisfatório teor de ácidos graxos livres (0,29% em massa).

Algumas outras condições resultaram em valores de concentração de ácidos graxos livres baixo, mas que ainda necessitariam de uma coluna com uma maior zona de extração ou que fossem realizadas mais algumas passagens do óleo pelo extrator. Os melhores resultados foram observados quando a vazão de entrada de solvente (fase contínua) foi maior que a vazão de entrada do óleo (fase dispersa), sendo que quanto mais a relação M_d / M_c diminuía menores foram as concentrações de ácido na corrente de refinado. A rotação dos discos perfurados tende a aumentar a transferência de massa, assim, quanto maior a velocidade desta rotação melhores foram os resultados em relação às frações mássicas de ácido encontradas no óleo retirado da coluna de extração.

5.2.3.2. Balanço de massa

Com o conhecimento das vazões e das concentrações do soluto, foram realizados cálculos de balanço de massa para verificação da qualidade dos resultados experimentais, já que não deveria ocorrer uma grande variação da massa global e da massa do soluto entre as entradas e saídas. As variações detectadas no balanço de massa são indicativas dos erros experimentais e de processo.

Visando uma boa visualização da transferência de massa do ácido durante o processo de desacidificação, um balanço de massa somente para este componente foi determinado. Assim, o erro deste balanço de massa dos ácidos graxos (E_{BMA}) pode ser calculado a partir da seguinte equação (equação 6.7).

$$E_{BMA}(\%) = \frac{|w_{2,F} \times F - (w_{2,E} \times E + w_{2,R} \times R)|}{w_{2,F} \times F} \times 100 \quad (6.7)$$

onde, $w_{2,F}$ = fração mássica de ácido no óleo na alimentação (entrada)

F = vazão mássica de óleo na alimentação (entrada)

$w_{2,E}$ = fração mássica de ácido no extrato (saída)

E = vazão mássica de extrato (saída)

$w_{2,R}$ = fração mássica de ácido no refinado (saída)

R = vazão mássica de refinado (saída)

Não é necessária a inclusão do termo de entrada de solvente na equação 6.7, pelo fato de não existir ácido presente no solvente e, portanto, esse termo é nulo.

O balanço de massa global permite uma visão geral do processo em relação às massas de entrada e saída, não especificando os componentes, ou seja, são consideradas apenas a massa total que entra na coluna de extração (alimentação – F e solvente – S) e a massa total que sai da mesma (correntes de refinado – R e de extrato – E). Um erro grande neste tipo de balanço indica um possível acúmulo de material no interior da coluna, formando, por exemplo, uma emulsão de difícil separação. Com a equação 6.8 calculou-se o erro do balanço de massa global (E_{BMG}).

$$E_{BMG}(\%) = \frac{|(F + S) - (E + R)|}{F + S} \times 100 \quad (6.8)$$

Como descrito para a equação 6.7, os termos da equação acima indicam as vazões mássicas de cada corrente de entrada (alimentação e solvente) e de saída (extrato e refinado).

A Tabela 6.13 mostra os resultados dos erros do balanço de massa dos ácidos graxos (E_{BMA}) e do balanço de massa global (E_{BMG}) para cada ensaio na PRDC.

No caso do balanço de ácidos graxos, do total de 11 ensaios, em mais de 90% dos mesmos os erros encontrados foram menores que 10%: em cerca de 55% dos experimentos os erros foram menores que 5% e em 36% dos casos ficaram entre 5 e 10%. Em apenas 1 ensaio o erro foi superior a 15%, que é o limite aceitável.

Para o balanço global os erros ficaram distribuídos do seguinte modo: em 27% dos experimentos realizados o erro foi menor que 1%; em 55% ficaram entre 1 e 4%; e os 2 experimentos (18% do total de experimentos) que apresentaram maior erro no balanço global tiveram esse valor menor que 5%.

Os erros do balanço de massa global expressam os erros experimentais, como nas medidas de vazões das entradas e das saídas e nas análises para determinação das composições das correntes. Deste modo, os maiores erros tendem a ocorrer para os compostos presentes em menor concentração como os ácidos graxos.

Tabela 6.13. Erros dos balanços de massa

Velocidade de rotação (rpm)	Md / Mc	E_{BMA} (%)	E_{BMG} (%)
220	1,35	4,65	0,51
79	1,35	6,38	1,28
220	0,65	4,93	3,89
79	0,65	2,18	1,30
250	1,00	7,51	4,66
50	1,00	0,71	4,62
150	1,50	19,83	0,21
150	0,50	0,03	2,23
150	1,00	7,81	3,77
150	1,00	7,18	3,28
150	1,00	3,47	0,67

5.2.3.3. Índice de extração dos ácidos graxos livres e perda de óleo neutro

Para uma avaliação tecnológica do processo de desacidificação de óleo de algodão por extração líquido-líquido com etanol foram determinadas duas importantes respostas: índice de extração de ácidos graxos livres (T_2) e perda de óleo neutro na corrente de extrato (L_1). As condições adequadas de extração devem proporcionar um alto índice de extração de ácidos graxos com uma baixa perda de óleo neutro. Na Tabela 6.14 estão expostos todos os experimentos realizados a partir do planejamento experimental com suas respectivas respostas T_2 e L_1 .

Os valores do índice de extração de ácidos graxos livres foram calculados através de balanços de massa, dos quais a equação 6.9 pode ser obtida (PINA, 2001):

$$T_2 (\%) = \frac{(w_{2,F} \times F - w_{2,R} \times R)}{w_{2,F} \times F} \times 100 \quad (6.9)$$

onde, $w_{2,F}$ = fração mássica de ácidos graxos na alimentação

$w_{2,R}$ = fração mássica de ácidos graxos na saída do refinado

F = vazão mássica total da alimentação

R = vazão mássica total de saída do refinado

Os valores de perda de óleo neutro foram calculados pela equação 6.10, a partir da qual avaliou-se a alíquota de óleo neutro presente na corrente de extrato em relação ao total de óleo utilizado como alimentação da PRDC.

$$L_1 (\%) = \frac{w_{1,E} \times E}{w_{1,F} \times F} \times 100 \quad (6.10)$$

onde, $w_{1,E}$ = fração mássica de óleo neutro no extrato

$w_{1,F}$ = fração mássica de óleo neutro na alimentação

E = vazão mássica total da saída do extrato

F = vazão mássica total da alimentação

Tabela 6.14. Índice de extração de ácidos graxos livres (T_2) e perda de óleo neutro (L_1)

Velocidade de rotação (rpm)	Md / Mc	T_2 (%)	L_1 (%)
220	1,35	60,32	1,64
79	1,35	52,44	1,52
220	0,65	91,51	3,64
79	0,65	80,96	3,31
250	1,00	73,60	1,66
50	1,00	55,46	1,54
150	1,50	47,24	1,23
150	0,50	89,76	4,28
150	1,00	72,75	1,82
150	1,00	78,16	1,81
150	1,00	65,90	1,86

O índice de extração dos ácidos graxos livres (T_2) foi utilizado como uma resposta para avaliação do processo de desacidificação em coluna de discos rotativos perfurados. Observando a tabela, percebe-se que em mais da metade dos experimentos realizados T_2 foi maior que 70%, sendo que em um dos casos este índice foi maior que 90%. Apenas uma das condições de processo avaliadas resultou em T_2 menor de 50%. Tais valores indicam a boa extração de ácidos graxos livres do óleo de algodão pelo etanol hidratado.

Considerando os resultados obtidos para as amostras acumuladas a análise estatística realizada a partir das variáveis codificadas (-1,41; -1; 0; +1; +1,41) mostrou que tanto a relação Md / Mc (linear) quanto a velocidade de rotação dos discos (linear) possuem efeito significativo a 95% de confiança quando calculados pelo SS residual. Quando calculados pelo erro puro, a relação Md / Mc (linear) apresentou efeito significativo a 95% de confiança, enquanto que a velocidade de rotação (linear) apresentou efeito significativo a um nível de confiança de 87% e, ainda assim foi considerada para a obtenção do modelo, já que o processo de desacidificação possui uma soma de erros experimentais consideráveis. Ambas as variáveis quadráticas não apresentaram efeito significativo, estas foram, então, ignoradas. A análise de variância (ANOVA) está representada na Tabela 6.15.

Tabela 6.15. Análise de variância (ANOVA) para o modelo codificado

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Fcal	Ftab
Regressão	2038,055	2	1019,027	47,88	$F_{0,95; 2; 8} = 4,46$
Resíduos	170,2796	8	21,28495		
Falta de ajuste	94,78022	6	15,7967	0,42	$F_{0,95; 7; 1} = 19,33$
Erro puro	75,4994	2	37,7497		
Total	2208,334	10			

$R^2 = 0,92$

SQ = soma quadrática; GL = graus de liberdade; MQ = média quadrática

Já que $F_{cal \text{ regressão / resíduos}} > F_{tab \text{ regressão / resíduos}}$ e $F_{cal \text{ falta de ajuste / erro puro}} < F_{tab \text{ falta de ajuste / erro puro}}$, a análise de variância foi satisfatória. Deste modo, os coeficientes de regressão determinados através do *software* Statistica são válidos como modelo estatístico codificado (equação 6.11).

$$Y = 69,82727 + 5,517339(X_1) - 15,0025(X_2) \quad (6.11)$$

onde, $Y = T_2$

X_1 = velocidade de rotação (variável codificada)

X_2 = Md / Mc (variável codificada)

Com a finalidade de validar também um modelo real, as mesmas análises estatísticas realizadas para as variáveis codificadas foram aplicadas também para os valores reais das variáveis. Os resultados dos efeitos (tanto pelo erro puro como para SS residual) e da análise de variância (ANOVA) foram quase idênticos aos obtidos para os parâmetros codificados (APÊNDICE B). Assim, o modelo real (equação 6.12) foi considerado válido

para descrever a extração de ácidos graxos livres (T_2) como função da velocidade de rotação dos discos perfurados e da razão das vazões mássicas de entrada Md / Mc .

$$T_2(\%) = 100,72735 + 0,07799(Veloc.rotação) - 42,5843(Md / Mc) \quad (6.12)$$

As superfícies de resposta construídas a partir do modelo codificado e do modelo real, validados estatisticamente, apresentaram-se idênticas e, por isso, ambas são representadas pela Figura 6.17.

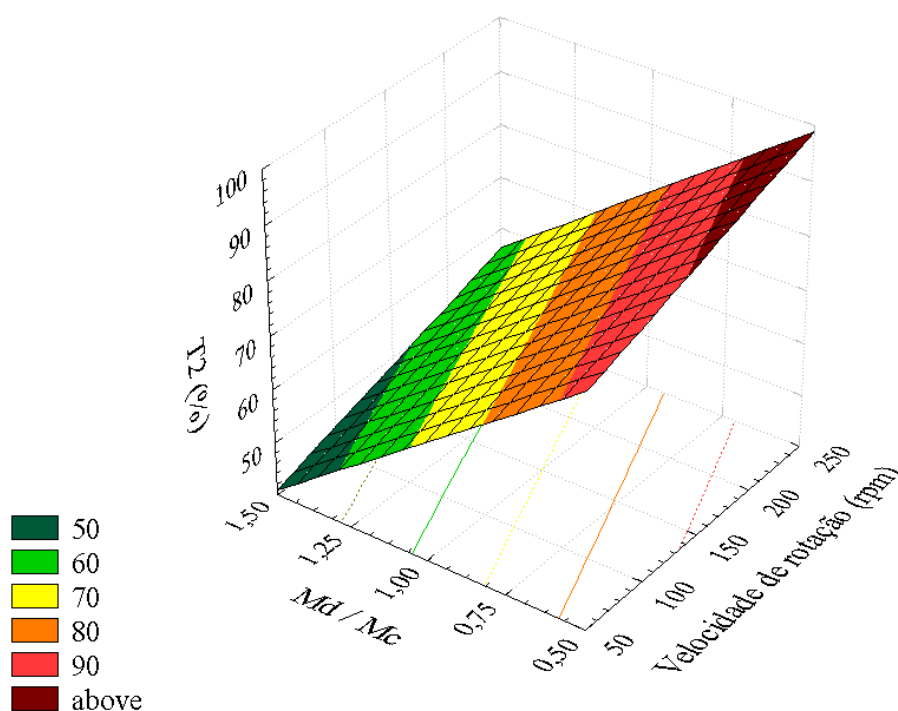


Figura 6.17. Superfície de resposta do índice de extração de ácidos graxos livres (T_2) em função da velocidade de rotação dos discos (rpm) e da relação entre as vazões mássicas de entrada Md / Mc .

A superfície de resposta permite a identificação das melhores condições de operação para uma maior extração de ácidos graxos livres do óleo introduzido como alimentação na coluna de extração. Percebe-se que o aumento da velocidade de rotação e a diminuição da razão Md / Mc tendem a apresentar os resultados mais satisfatórios. Tal verificação já era

esperada pelo fato do aumento da velocidade de rotação proporcionar melhor dispersão e contato entre as fases no interior da zona de extração da coluna, aumentando a transferência de massa dos ácidos graxos livres do óleo para o solvente. A diminuição da razão entre as velocidades da fase dispersa pela fase contínua caracterizam uma maior vazão de entrada de solvente quando comparada à vazão de entrada de óleo, havendo, portanto, no sistema uma grande oferta de solvente capaz de capturar os ácidos graxos livres. Nos casos onde a vazão de entrada de óleo é muito maior que a de solvente, a capacidade diminui em função da menor presença relativa de solvente.

A perda de óleo neutro na corrente de extrato (L_1) também é um aspecto importante a ser avaliado do processo de desacidificação. Em todos os experimentos realizados os valores de perda de óleo neutro foram baixos, menores que 5%, sendo que do total de 11 ensaios em 8 deles os resultados foram menores que 2% (Tabela 6.14).

Avaliando estatisticamente (variáveis codificadas) a perda de óleo neutro na corrente de extrato das amostras de acumulado ao longo do período de operação em regime permanente, as variáveis velocidade de rotação (linear) e M_d / M_c (linear e quadrática) apresentaram efeitos significativos a um nível de 95% de confiança quando calculados pelo erro puro. Pelo SS residual, somente a relação M_d / M_c (linear e quadrática) mostrou efeitos significativos a 95% de confiança, mas apesar da velocidade (linear) não apresentar efeito significativo ao mesmo nível de confiança, ainda assim foi considerado para a obtenção do modelo, já que calculado pelo erro puro apresentou resultado satisfatório.

Para a validação do modelo estatístico, determinou-se a análise de variância (ANOVA), a qual está apresentada na Tabela 6.16.

De acordo com a tabela $F_{cal} \text{ regressão / resíduos} > F_{tab} \text{ regressão / resíduos}$, mas $F_{cal} \text{ falta de ajuste / erro puro} > F_{tab} \text{ falta de ajuste / erro puro}$. Apesar da falta de ajuste ser baixa, o erro puro é extremamente pequeno, assim, na divisão de suas médias quadráticas a resposta possui valor alto, não indicando que seja devido a uma elevada falta de ajuste. Deste modo, os coeficientes de regressão determinados através do *software* Statistica são válidos como modelo estatístico codificado (equação 6.13).

Tabela 6.16. Análise de variância (ANOVA) para o modelo codificado

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Fcal	Ftab
Regressão	10,1843	3	3,394767	78,45	$F_{0,95; 3; 7} = 4,35$
Resíduos	0,3029	7	0,043271		
Falta de ajuste	0,3015	5	0,0603	86,14	$F_{0,95; 5; 2} = 19,30$
Erro puro	0,0014	2	0,0007		
Total	10,4872	10			

$$R^2 = 0,97$$

SQ = soma quadrática; GL = graus de liberdade; MQ = média quadrática

$$Y = 1,802872 + 0,077631(X_1) - 1,01433(X_2) + 0,561471(X_2)^2 \quad (6.13)$$

onde, $Y = L_1$

X_1 = velocidade de rotação (variável codificada)

X_2 = Md / Mc (variável codificada)

Para a validação de um modelo real para a perda de óleo neutro em função da velocidade de rotação dos discos perfurados e da razão entre as vazões mássicas de entrada (Md / Mc), aplicou-se as análises estatísticas para as variáveis com valores reais. Para esta resposta os resultados dos efeitos (tanto pelo erro puro como para SS residual) e da análise de variância (ANOVA) também tiveram valores muito parecidos aos obtidos para os parâmetros codificados (APÊNDICE B). Assim, o modelo real foi validado estatisticamente e está apresentado na equação 6.14.

$$L_1(\%) = 8,9889 + 0,001087(Veloc.rotação) - 11,80698(Md / Mc) + 4,46334(Md / Mc)^2 \quad (6.14)$$

A superfície de resposta obtida a partir do modelo codificado mostrou-se exatamente igual à superfície obtida a partir do modelo real. Assim, ambas estão representadas na Figura 6.18.

Observando a superfície de resposta, percebe-se a grande influência da razão de vazões de entrada M_d / M_c sobre a resposta L_1 . O aumento da proporção de solvente em relação à de óleo (menor M_d / M_c) aumenta consideravelmente a perda de óleo neutro na corrente de extrato, já que esta corrente torna-se mais abundante. Com a grande oferta de solvente, o etanol tende mais vagarosamente à saturação podendo, portanto, solubilizar maior parte de óleo neutro durante o processo de extração. Por outro lado, a velocidade de rotação dos discos rotativos perfurados causa uma influência muito pequena sobre a perda de óleo neutro, sendo que menores velocidades de rotação levam ligeiramente a menores perdas de óleo.

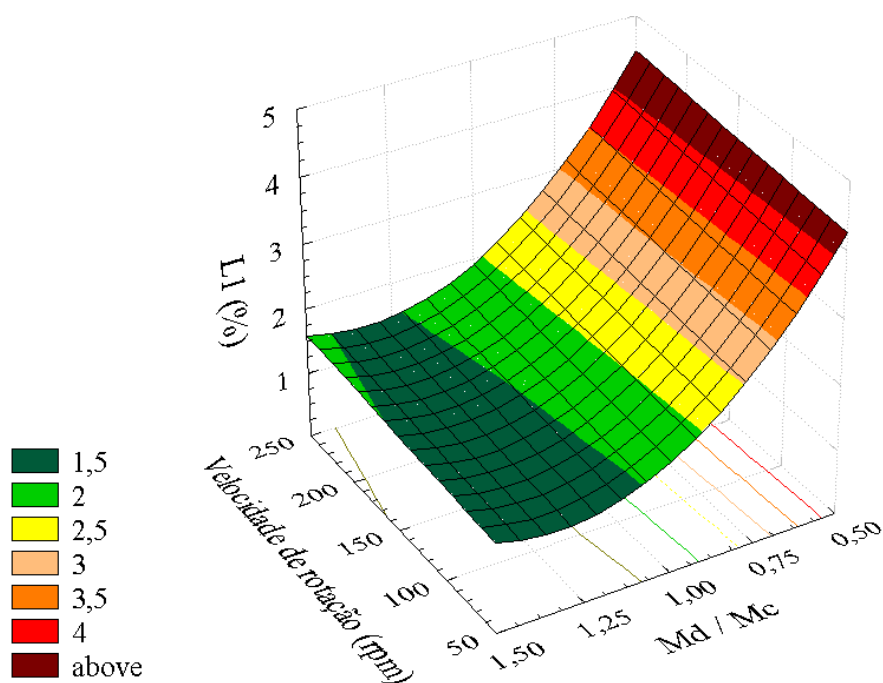


Figura 6.18. Superfície de resposta da perda de óleo neutro na corrente de extrato (L_1) em função da velocidade de rotação dos discos (rpm) e da relação entre as vazões mássicas de entrada M_d / M_c

Na extração líquido-líquido a perda de óleo neutro é muitas vezes determinada pela solubilidade do óleo no solvente (RODRIGUES, 2004). De acordo com os dados de equilíbrio, a solubilidade do óleo em etanol azeotrópico varia de 2,92 a 3,80% em massa quando o conteúdo de ácidos graxos muda de 0 a 6% em massa. Assim, usando, por

exemplo, uma razão de entrada de vazões mássicas (M_d / M_c) de 0,5, a perda de óleo neutro adequada à solubilidade do óleo no solvente pode atingir valores situados na faixa de 5,8 a 7,6%.

Já que todos os valores experimentais para perda de óleo neutro mostraram-se menores ou no máximo próximos do limite da solubilidade do óleo no solvente, pode-se concluir que a perda adicional de óleo por arraste mecânico das gotas da fase oleosa pela fase extrato foi negligenciável (RODRIGUES, 2004).

Tendo em vista que a condição mais adequada para o processo como um todo é aquela na qual a extração de ácidos graxos livres é máxima, enquanto a perda de óleo neutro é mínima, foi estudada uma função objetivo (FO) a fim de otimizar o processo. Esta função foi calculada como a razão entre as duas respostas propostas anteriormente, T_2 e L_1 , de acordo com a equação 6.15, sendo que os resultados com maior valor indicam as melhores condições de operação. Em geral, as condições que favorecem uma elevada extração de ácidos graxos livres tendem a causar uma grande perda de óleo neutro, e vice-versa. A Tabela 6.17 apresenta os resultados obtidos no cálculo da FO para cada ensaio realizado na PRDC.

$$FO = \frac{T_2(\%)}{L_1(\%)} \quad (6.15)$$

Tabela 6.17. Resultados da função objetivo (FO)

Velocidade de rotação (rpm)	M_d / M_c	FO
220	1,35	36,78
79	1,35	34,50
220	0,65	25,14
79	0,65	24,46
250	1,00	44,34
50	1,00	36,01
150	1,50	38,41
150	0,50	20,97
150	1,00	39,97
150	1,00	43,18
150	1,00	35,43

A análise estatística a partir dos parâmetros das variáveis codificados mostrou significância a 95% de confiança nos efeitos da variável razão entre as vazões Md / Mc (linear e quadrático) somente quando calculados para o SS residual. Tais efeitos foram significativos a 93% de confiança calculados pelo erro puro, logo puderam ser considerados parâmetros do modelo estatístico. Os efeitos da velocidade de rotação (linear e quadrático) e da interação entre as duas variáveis avaliadas foram ignoradas por não terem valores significativos a um nível confiável. A análise de variância (ANOVA) está apresentada na Tabela 6.18, de modo a tornar válido o modelo estatístico para a resposta FO.

Tabela 6.18. Análise de variância (ANOVA) para o modelo codificado

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Fcal	Ftab
Regressão	480,3752	2	240,1876	16,45	$F_{0,95; 2; 8} = 4,46$
Resíduos	116,8086	8	14,60107		
Falta de ajuste	86,48251	6	14,41375	0,95	$F_{0,95; 6; 2} = 19,33$
Erro puro	30,32607	2	15,16303		
Total	597,1838	10			

$$R^2 = 0,80$$

SQ = soma quadrática; GL = graus de liberdade; MQ = média quadrática

Já que $F_{cal \text{ regressão / resíduos}} > F_{tab \text{ regressão / resíduos}}$ e $F_{cal \text{ falta de ajuste / erro puro}} < F_{tab \text{ falta de ajuste / erro puro}}$, a análise de variância foi satisfatória. Deste modo, os coeficientes de regressão determinados através do *software* Statistica são válidos como modelo estatístico codificado (equação 6.16).

$$Y = 38,7386 + 5,801058(X_2) - 5,88433(X_2)^2 \quad (6.16)$$

onde, $Y = FO$

$X_2 = Md / Mc$ (variável codificada)

Um modelo real (variáveis com valores reais) para tal função objetivo em função da velocidade de rotação dos discos perfurados e da razão entre as vazões mássicas de entrada (M_d / M_c) foi também validado. Assim, os valores dos efeitos (tanto pelo erro puro como para SS residual) e da análise de variância (ANOVA) resultaram em valores muito próximos aos obtidos com os parâmetros codificados (APÊNDICE B). A equação 6.17 mostra o modelo real estatisticamente válido.

$$FO = -24,4467 + 109,7602(M_d / M_c) - 46,6437(M_d / M_c)^2 \quad (6.17)$$

A Figura 6.19 mostra a superfície de resposta obtida para a função objetivo (FO) em função das variáveis estudadas (os modelos codificado e real resultaram em superfícies de resposta iguais).

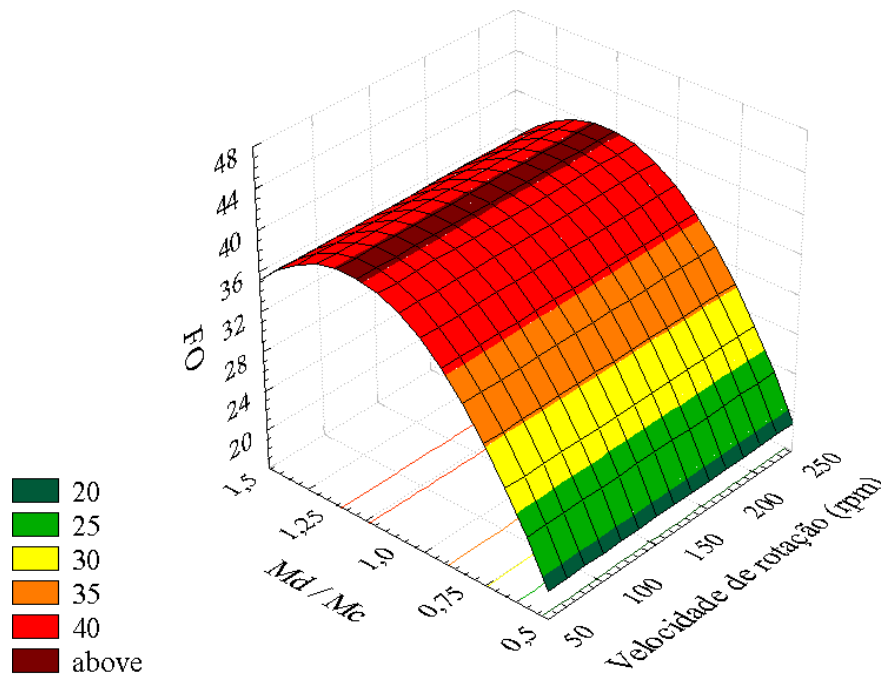


Figura 6.19. Superfície de resposta da função objetivo (T_2 / L_1) em função da velocidade de rotação dos discos (rpm) e da relação entre as vazões mássicas de entrada M_d / M_c .

A visualização da superfície de resposta revela o aumento dos resultados da FO para um aumento da razão Md / Mc até uma faixa onde os valores são máximos. Após esta faixa, o aumento de Md / Mc inicia uma queda dos valores de FO. Os melhores resultados foram obtidos para relação de vazões de entrada da fase dispersa pela fase contínua aproximadamente entre 1,10 e 1,25. Como os efeitos da velocidade de rotação dos discos foram descartados por não terem valores significativos, diz-se não haver influência desta variável, nos níveis estudados, sobre função objetivo sugerida.

5.2.3.4. Perda de Tocoferóis

A análise de tocoferóis das correntes de saída da coluna no processo de desacidificação de óleo de algodão por extração líquido-líquido visou a verificação das perdas deste composto ao ser exposto a um processo utilizando solvente. Sendo os tocoferóis (vitamina E) compostos nutracêuticos importantes dos óleos vegetais, é desejável que permaneçam na maior quantidade possível no produto final.

Tendo as quantidades de tocoferóis presentes no óleo de algodão neutro (usado como alimentação da PRDC) e na corrente de saída do extrato (APÊNDICE D), ambos determinados em ppm, calculou-se a perda deste componente como mostra a equação 6.18.

$$L_s(\%) = \frac{q_{5,E} \times E}{q_{5,F} \times F} \times 100 \quad (6.18)$$

onde, $q_{5,E}$ = quantidade de tocoferóis no extrato (ppm)

E = vazão mássica total da saída do extrato

$q_{5,F}$ = quantidade de tocoferóis na alimentação (ppm)

F = vazão mássica total da alimentação

Os valores obtidos para o cálculo da perda de tocoferóis para todos os experimentos de desacidificação realizados na PRDC estão na Tabela 6.19. Estes valores indicam que 65 a 90% dos tocoferóis permanecem no óleo, já que as perdas oscilam na faixa de 10 a 35%.

Tabela 6.19. Perda de tocoferóis (L_5) para os ensaios de desacidificação na PRDC

Velocidade de rotação (rpm)	Md / Mc	L_5 (%)
220	1,35	14,65
79	1,35	12,84
220	0,65	35,99
79	0,65	33,98
250	1,00	20,34
50	1,00	16,93
150	1,50	10,46
150	0,50	31,58
150	1,00	21,47
150	1,00	21,82
150	1,00	16,21

O *software* Statistica indicou que a 95% de confiança somente a variável relação de vazões mássicas de entrada Md / Mc (linear) apresentou efeito significativo (erro puro e SS residual). As demais variáveis, assim como a interação entre elas, não causaram influência estatisticamente significativa (valores de p muito elevados) e foram, então, ignoradas na análise.

A Tabela 6.20 expõe a análise de variância (ANOVA) usada como ferramenta para a validação do modelo codificado.

Os coeficientes de regressão foram validados como modelo estatístico codificado (equação 6.19), já que $F_{\text{cal regressão / resíduos}} > F_{\text{tab regressão / resíduos}}$ e $F_{\text{cal falta de ajuste / erro puro}} < F_{\text{tab falta de ajuste / erro puro}}$, tornando a análise de variância satisfatória. O modelo codificado válido estatisticamente está apresentado na equação 6.19.

Tabela 6.20. Análise de variância (ANOVA) para o modelo codificado

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Fcal	Ftab
Regressão	654,6215	1	654,6215	55,16	$F_{0,95; 1; 9} = 5,12$
Resíduos	106,8082	9	11,86758		
Falta de ajuste	87,05413	7	12,4363	1,26	$F_{0,95; 7; 2} = 19,35$
Erro puro	19,75407	2	9,877033		
Total	761,4297	10			

$$R^2 = 0,86$$

SQ = soma quadrática; GL = graus de liberdade; MQ = média quadrática

$$Y = 21,47909 - 9,05935(X_2) \quad (6.19)$$

onde, $Y = L_5$

$X_2 = Md / Mc$ (variável codificada)

Um modelo real também foi validado, apresentando efeitos e resultados da análise de variância muito parecidos aos do modelo codificado (APÊNDICE B). A equação 6.20 indica o modelo real validado estatisticamente. As superfícies para ambos os modelos mostraram-se idênticas, sendo portanto, a superfície de resposta para ambos os modelos caracterizada pela Figura 6.20.

$$L_5(\%) = 47,16394 - 25,6848(Md / Mc) \quad (6.20)$$

A equação do modelo assim como a superfície de resposta indicam que a perda de tocoferóis pela corrente de extrato é influenciada apenas por Md / Mc . A diminuição desta relação de vazões, ou seja, quantidades maiores de solvente em relação à de óleo (alimentação), causa um aumento linear da perda de tocoferóis, qualquer que seja a velocidade de rotação dos discos (de 50 a 250 rpm).

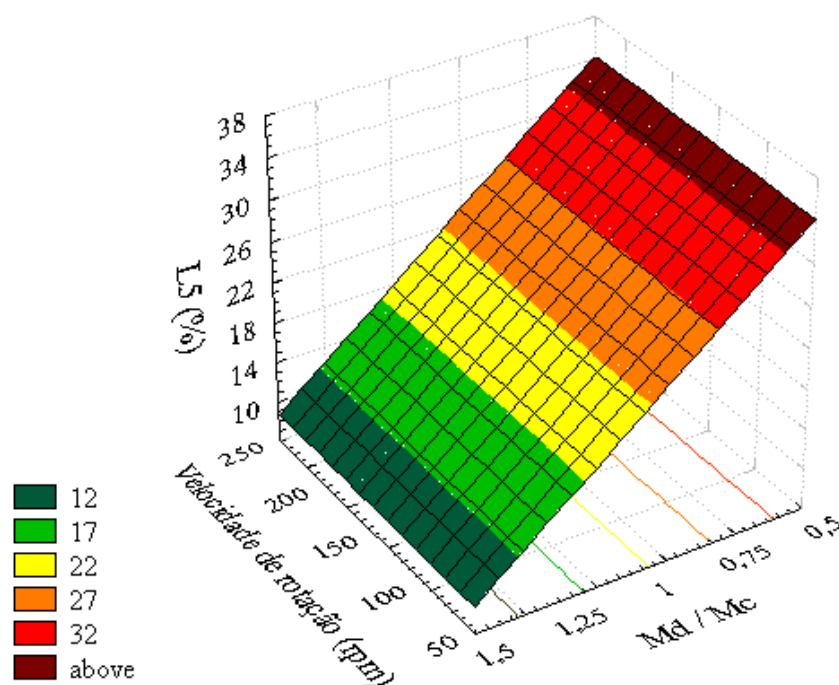


Figura 6.20. Superfície de resposta da perda de tocoferóis (L_5) em função da velocidade de rotação dos discos (rpm) e da relação entre as vazões mássicas de entrada M_d / M_c .

5.2.3.5. Coeficiente Global Volumétrico de Transferência de Massa

Para análise dos experimentos de desacidificação de óleo de algodão em PRDC em relação à transferência de massa, estimaram-se os coeficientes globais de transferência de massa baseados em unidades de concentração da fase dispersa. A possibilidade de cálculo de um coeficiente global aplicável a todo o equipamento requer que a curva de equilíbrio possa ser considerada uma reta e que os coeficientes de transferência de massa para cada fase sejam aproximadamente constantes em todo o extrator (TREYBAL, 1980). Como tais aproximações são válidas para este processo, este tipo de cálculo foi utilizado. A transferência de massa de outros componentes, além de ácidos graxos livres, foi considerada muito baixa.

Para a determinação dos coeficientes de transferência de massa os sistemas foram considerados como compostos por pseudocomponentes, assim como foi aproximado por BATISTA *et al.* (1999), GONÇALVES *et al.* (2002) e RODRIGUES *et al.* (2003, 2004), os

quais atingiram resultados satisfatórios para os fins propostos. Neste caso, o ácido linoléico comercial é considerado o ácido graxo livre, o óleo de algodão é considerado como um triacilglicerol equivalente, além de etanol e água.

Os coeficientes volumétricos de transferência de massa puderam ser calculados a partir da utilização da equação 6.20 (PINA, 2001):

$$R'(w'_{2,F} - w'_{2,R}) = K_R \times a \times v \times \Delta w'_{R,2M} \quad (6.20)$$

onde, $K_R \times a$ = coeficiente global volumétrico de transferência de massa;

K_R = coeficiente global de transferência de massa

[kg ácidos graxos / (m².s.(kg ácidos graxos / kg fase oleosa))];

a = área de transferência de massa por unidade de volume da zona de extração
[m²/m³];

R' = vazão mássica da fase dispersa (refinado) em base livre de ácidos graxos
[kg/s];

$w'_{2,F}$ = fração mássica de ácido graxo na alimentação em base livre de ácidos graxos;

$w'_{2,R}$ = fração mássica de ácido graxo na saída do refinado em base livre de ácidos graxos;

v = volume da zona de extração [m³];

$\Delta w'_{R,2M}$ = média logarítmica das diferenças de concentração nos extremos da coluna baseada nas unidades de concentração da fase oleosa.

Calculou-se o termo $\Delta w'_{R,2M}$ através da relação entre as concentrações de equilíbrio obtida após a elaboração da curva de equilíbrio para o óleo de algodão.

A curva de equilíbrio é uma linha contínua (reta) que foi obtida a partir dos dados de equilíbrio para o sistema óleo de algodão neutro + ácido linoléico comercial + etanol hidratado a 6,44% em massa. A linha de equilíbrio está apresentada na equação 6.21, para a qual o coeficiente de correlação foi de 0,99996, indicando que em unidades de fração

mássica em base livre de ácidos graxos a curva de equilíbrio pode ser muito bem descrita por uma reta que passa pela origem.

$$w'_{2,E} = 1,07417 w'_{2,R} \quad (6.21)$$

Estas frações mássicas de ácidos graxos nas correntes de extrato e de refinado, ambas em base livre de ácidos graxos (w'_2), foram calculadas a partir da equação (6.22):

$$w'_2 = \frac{w_2}{1 - w_2} \quad (6.22)$$

onde, w_2 = fração mássica de ácidos graxos.

Os resultados numéricos calculados para os coeficientes globais volumétricos de transferência de massa para cada ensaio de desacidificação de óleo de algodão estão presentes na Tabela 6.21.

Tabela 6.21. Coeficientes globais volumétricos de transferência de massa

Velocidade de rotação (rpm)	Md / Mc	G_E (kg/m ² s)*	$K_R \times a \times 10^{**}$
220	1,35	0,51	13,08
79	1,35	0,50	5,20
220	0,65	0,41	6,64
79	0,65	0,41	4,24
250	1,00	0,43	7,19
50	1,00	0,41	5,50
150	1,50	0,58	7,63
150	0,50	0,43	5,83
150	1,00	0,45	7,28
150	1,00	0,44	8,44
150	1,00	0,43	5,30

* G_E = velocidade mássica de entrada na coluna

$G_E = G_D$ (velocidade mássica da fase dispersa) + G_C (velocidade mássica da fase contínua)

** [kg ác. graxo / m³s (kg ác. graxo / kg fase oleosa)]

Para uma melhor visualização da tendência dos resultados dos coeficientes de transferência de massa em função da velocidade de rotação dos discos e da relação entre as vazões mássicas de entrada (M_d / M_c), esta resposta foi analisada estatisticamente através do *software* Statistica.

Partindo das variáveis codificadas, os efeitos calculados tanto pelo erro puro como pelo SS residual não foram significativos a 95% de confiança (somente a média foi significativa). Entretanto, as variáveis velocidade de rotação (linear) e M_d / M_c (linear) e a interação entre as duas variáveis independentes não foram desconsideradas por terem significância em até 77% pelo erro puro e 80% pelo SS residual. Deste modo, somente os efeitos da velocidade de rotação (quadrática) e de M_d / M_c (quadrática) foram ignorados para o cálculo da análise de variância (ANOVA) que está apresentado na Tabela 6.22.

Tabela 6.22. Análise de variância (ANOVA) para o modelo codificado

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Fcal	Ftab
Regressão	39,99336	3	13,33112	5,48	$F_{0,95; 2; 8} = 4,35$
Resíduos	17,01334	7	2,430477		
Falta de ajuste	11,97147	5	2,394294	0,95	$F_{0,95; 6; 2} = 19,30$
Erro puro	5,041867	2	2,520933		
Total	57,00669	10			

$R^2 = 0,70$

SQ = soma quadrática; GL = graus de liberdade; MQ = média quadrática

Já que $F_{cal \text{ regressão / resíduos}} > F_{tab \text{ regressão / resíduos}}$ e $F_{cal \text{ falta de ajuste / erro puro}} < F_{tab \text{ falta de ajuste / erro puro}}$, a análise de variância foi satisfatória. Apesar do valor de R^2 não ter sido adequado, os coeficientes de regressão foram considerados válidos como modelo estatístico codificado (equação 6.23), pelo fato de os desvios relativos entre os valores calculados e os valores preditos terem seus resultados ao redor de 10% em sua maioria (APÊNDICE C).

$$Y = 6,939091 + 1,587586(X_1) + 1,245957(X_2) + 1,37(X_1)(X_2) \quad (6.23)$$

onde, $Y = K_R \times a \times 10$

X_1 = velocidade de rotação (variável codificada)

X_2 = M_d / M_c (variável codificada)

Os parâmetros reais utilizados para as variáveis também forneceram um modelo real válido estatisticamente (equação 6.24), já que os efeitos e a ANOVA tiveram resultados extremamente próximos dos calculados com os valores codificados (APÊNDICE C).

$$K_R \times a \times 10 = 8,3469 - 0,0329(\text{Veloc.rotação}) - 4,7625(M_d / M_c) + 0,0553(\text{Veloc.rotação})(M_d / M_c) \quad (6.24)$$

A superfície de resposta obtida através do modelo real mostrou-se idêntica à superfície obtida através do modelo codificado e está apresentada na Figura 6.21.

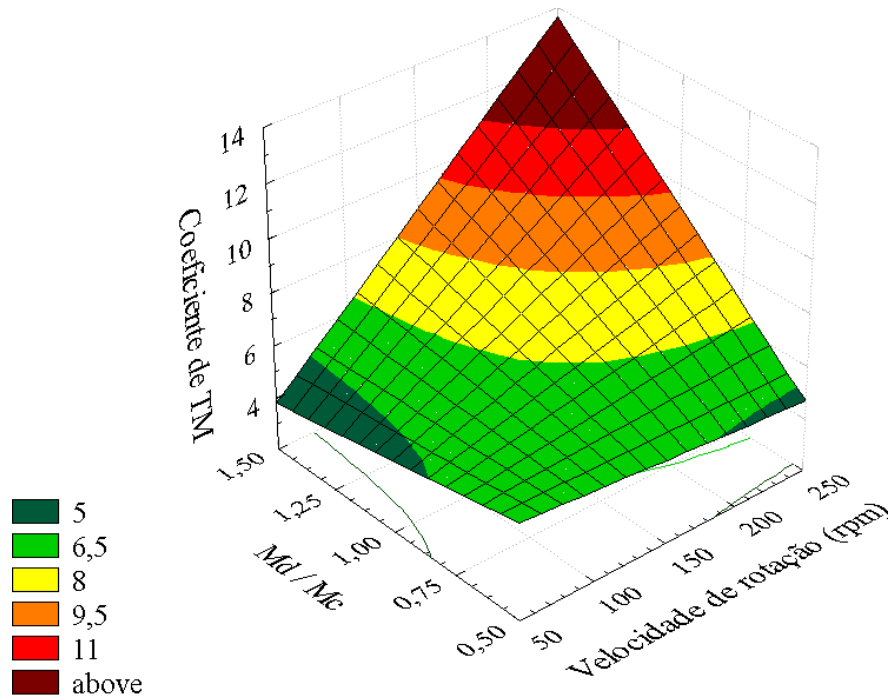


Figura 6.21. Superfície de resposta dos coeficientes globais volumétricos de transferência de massa em função da velocidade de rotação dos discos e da relação entre as vazões mássicas de entrada M_d / M_c .

Observando a superfície de resposta percebe-se que o coeficiente global volumétrico de transferência de massa tende a valores mais elevados com o aumento da relação de vazões mássicas (M_d / M_c) aliado ao aumento da velocidade de rotação dos discos. Também é perceptível que a influência de M_d / M_c é mais significativa na resposta que a influência da velocidade de rotação dos discos perfurados. O aumento de M_d / M_c indica um grande fluxo de fase dispersa (óleo) em relação ao fluxo de fase contínua (solvente) causando um maior nível de turbulência no equipamento. O aumento da velocidade de rotação dos discos também proporciona este aumento na turbulência, aumentando, desta maneira, os valores do coeficiente de transferência de massa. Em estudos realizados por PINA (2001) e RODRIGUES (2004) na desacidificação de óleo de milho e de óleo de arroz, respectivamente, ambos em PRDC, a mesma tendência quanto aos resultados para os coeficientes globais volumétricos de transferência de massa foi constatada.

Os valores de coeficientes ($K_R \times a \times 10$) apresentados por RODRIGUES (2004) para a desacidificação do óleo de arroz encontram-se na faixa de 3,52 a 5,15 kg ác. graxo / m³s (kg ác. graxo / kg fase oleosa). No caso de óleo de milho, PINA (2001) apresenta coeficientes que se situam em uma faixa de valores de 2,47 a 5,02 kg ác. graxo / m³s (kg ác. graxo / kg fase oleosa), para colunas PRDC.

Como se nota na Tabela 6.21, os coeficientes de transferência de massa obtidos no presente caso são da mesma ordem de grandeza dos valores mencionados anteriormente, mas concentram-se na faixa superior daqueles valores ou são maiores que os mesmos. Deve-se destacar que o óleo de algodão é um óleo rico em ácido linoléico, enquanto o óleo de milho é rico em ácido linoléico e oléico e o óleo de arroz é rico em ácidos oléico e palmítico. Estas características geram efeitos em termos de propriedades físicas, principalmente viscosidade, já que um maior grau de insaturação reduz a viscosidade dos ácidos graxos e dos triacilgliceróis correspondentes. Desta forma, embora não se tenha determinado a viscosidade das fases, é provável que a viscosidade da fase oleosa com óleo de algodão seja menor que os valores correspondentes para as fases oleosas com óleos de milho e farelo de arroz. Valores menores de viscosidade podem gerar os seguintes efeitos: aumentar o nível de turbulência no interior das gotas da fase dispersa, diminuir o tamanho

das gotas elevando a área específica de transferência de massa e, por fim, aumentar a difusividade do ácido graxo no interior da fase oleosa, efeitos que por suas vezes tendem a aumentar o coeficiente volumétrico de transferência de massa. É provável que os valores maiores de coeficiente de transferência tenham sido causados por estes motivos.

5.2.3.6. Ensaio com óleo de algodão bruto

Os experimentos realizados com óleo de algodão neutro acidificado artificialmente com ácido linoléico comercial mostraram as condições mais favoráveis para a realização dos ensaios de desacidificação desse óleo em PRDC.

Visando uma possível aplicação industrial do processo em questão foi realizada a desacidificação em PRDC usando óleo de algodão bruto como alimentação da coluna. Para tanto, foram determinadas as condições de trabalho a partir do melhor resultado obtido para o índice de extração de ácidos graxos livres (T_2). A perda de óleo neutro (L_1) não foi considerada nesta escolha pelo fato de todas as condições estudadas não ocasionarem perdas significativas por arraste, sendo estas explicadas apenas pela solubilidade do óleo no solvente. Assim, o experimento foi realizado com velocidade de rotação dos discos perfurados de 250 rpm e razão de vazões mássicas de entrada da fase dispersa pela da fase contínua de 0,5.

Inicialmente, o ensaio com o óleo de algodão em seu estado bruto não foi realizado com sucesso. Logo no início do processo, quando o óleo começou a entrar na coluna que estava completa de solvente, formou-se uma substância sólida que entupiu os discos perfurados impedindo o fluxo descendente da corrente de refinado. Esta substância foi formada assim que o óleo entrou em contato com o solvente.

Para a solução deste problema foi proposta a realização de uma degomagem no óleo, já que seria possível que as gomas em contato com a água se hidratassem e precipitassem. No procedimento de degomagem colocou-se uma pequena alíquota do óleo, somente para verificação dos resultados em uma amostra de óleo, em um recipiente com agitação e temperatura entre 60-70°C. Adicionou-se 0,25% em massa de ácido cítrico mantendo a agitação por 5 minutos (opcional). Adicionou-se 0,8% em massa de água

destilada deixando em agitação por mais 15 minutos. O material foi transferido para dois tubos de centrifuga de polipropileno com capacidade para 50 ml, sendo que no primeiro a mistura havia sido preparada adicionando somente água no óleo e no segundo a adição ao óleo havia sido de ácido e água. Ambos sofreram centrifugação a 4000 g por 10 minutos. No caso de presença de gomas, estas deveriam decantar ao fundo do tubo. No entanto, em nenhum dos dois casos foi detectada a presença significativa de gomas, aparecendo um precipitado em quantidade negligenciável.

Outras substâncias que se precipitam que poderiam ser encontradas no óleo são as ceras. Com o intuito de verificar a presença de ceras procedeu-se uma deceragem. Os tubos com as amostras já degomadas sofreram resfriamento à temperatura de 8°C em banho termostático por aproximadamente 2 horas. Uma nova centrifugação foi efetuada a 5000 g por 10 minutos. O decantado resultante está mostrado na Figura 6.22.



Figura 6.22. Decantados resultantes da degomagem seguida da deceragem do óleo de algodão bruto

A foto mostra que existe uma pequena quantidade de substâncias que podem ser ceras. A coloração esbranquiçada sugere que se trate de ceras, embora não se tenha validado esta hipótese através de algum método analítico.

De toda forma, as quantidades de gomas e ceras encontradas nestes procedimentos não seriam suficientes para provocar o entupimento completo dos dois primeiros discos superiores do equipamento, que ocorreu no caso do primeiro experimento.

Como o óleo havia sido homogeneizado no interior da bombona onde estava acondicionado antes do experimento, poderiam haver sólidos e impurezas em suspensão que foram bombeadas para a coluna. Assim, a alíquota necessária para o ensaio de desacidificação foi cuidadosamente retirada da bombona e filtrada a vácuo. Estando o óleo livre de sólidos em suspensão (impurezas), foi, então, efetuado o experimento, desta vez, com sucesso. A Figura 6.23 retrata a PRDC em funcionamento durante a desacidificação do óleo de algodão bruto com etanol hidratado.



Figura 6.23. Experimento de desacidificação de óleo bruto de algodão na PRDC

A partir da foto mostrada na Figura 6.23, pode-se perceber a coloração escura do óleo de algodão em seu estado bruto. O processo de desacidificação por extração líquido-líquido não foi capaz de retirar os pigmentos que conferem tal cor ao óleo. Portanto, seria

necessária a realização da etapa de clarificação do óleo para torná-lo atrativo ao consumidor.

O comportamento do processo ao longo de todo o experimento, quanto ao teor de ácidos graxos livres, está graficado na Figura 6.24.

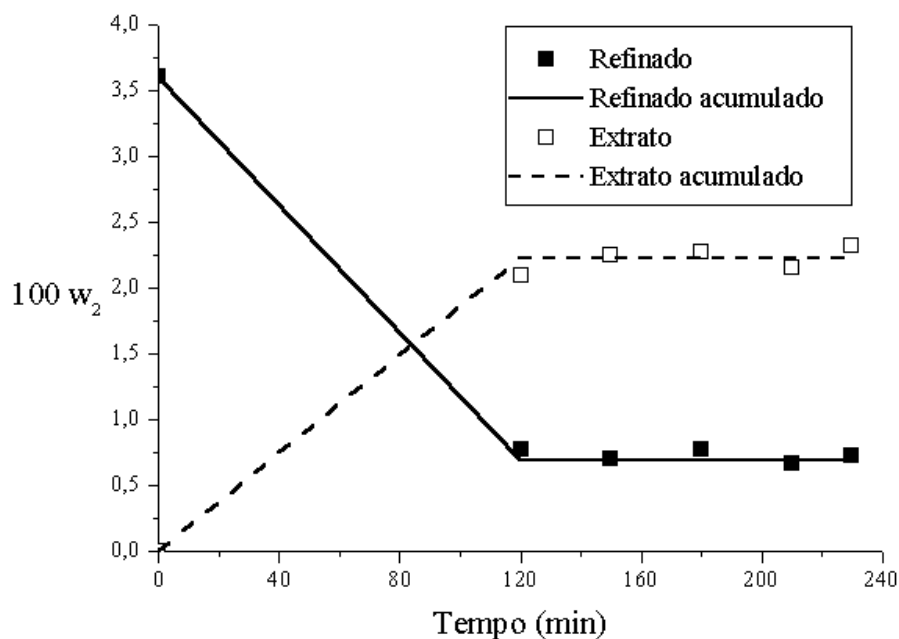


Figura 6.24. Ensaio realizado com óleo de algodão bruto com velocidade de rotação dos discos perfurados de 250 rpm e M_d / M_c de 0,50.

Observando o gráfico, verifica-se a boa desacidificação do óleo (refinado) em relação à alimentação. Ainda pode-se confirmar o regime permanente após as duas horas de ensaio, permanecendo assim até o fim da retirada de amostras.

As análises a que foram submetidas as amostras retiradas das correntes de refinado e de extrato confirmaram a eficiência do processo utilizado. Os resultados do teor de ácidos graxos livres na corrente de refinado em base livre de solvente (w''_2), índice de extração de ácidos graxos livres (T_2) e perda de óleo neutro na corrente de extrato (L_1) estão apresentados na Tabela 6.22.

Tabela 6.23. AGL em base livre de solvente, índice de extração de ácidos graxos livres, perda de óleo neutro e coeficiente global volumétrico de transferência de massa

w''_2	T_2 (%)	L_1 (%)	$K_R \times a \times 10^*$
0,0076	82,99	4,34	4,64

* [kg ác. graxo / m³s (kg ác. graxo / kg fase oleosa)]

Sabendo que a concentração de AGL inicial do óleo de algodão usado na alimentação da PRDC era 3,60% ($w_2 = w''_2 = 0,036$) e verificando que a concentração final deste componente foi de 0,76% pode-se afirmar que a desacidificação por extração líquido-líquido utilizando etanol hidratado como solvente é viável. Para que o óleo como produto final estivesse próprio para o consumo, segundo a ANVISA (2005), provavelmente seria necessária uma nova passagem do óleo (retirado como refinado) pela PRDC ou o uso de uma coluna com uma maior zona de extração.

A eficácia na desacidificação é retratada também pelo índice de extração de ácidos graxos livres que apresentou valor acima de 80%. Além disso, a perda de óleo neutro na corrente de extrato também resultou em valor satisfatório, estando dentro do limite de solubilidade do óleo no solvente.

As vazões mássicas de entrada de óleo (alimentação) e solvente, assim como de saída das correntes de refinado e extrato possibilitaram a identificação do erro do balanço de massa global, que foi de 2,46%. O valor baixo indica que não houve acúmulo de material no interior da coluna de extração.

Na Tabela 6.22 também está expresso o valor do coeficiente global volumétrico de transferência de massa relativo ao ensaio de desacidificação do óleo de algodão bruto. Para o cálculo foi utilizado o coeficiente angular proveniente da linearização dos pontos componentes da curva de equilíbrio definida para o óleo de algodão neutro. Tal aproximação foi considerada já que este valor não tende a diferir substancialmente.

O coeficiente global volumétrico de transferência de massa resultante deste experimento foi menor que os mesmos coeficientes provenientes dos ensaios com óleo de algodão neutro utilizando velocidades de rotação dos discos e razão entre as vazões mássicas de entrada das fases dispersa e contínua similares às escolhidas para este caso.

Este resultado está de acordo com os obtidos por RODRIGUES (2004) na desacidificação em PRDC de óleo de farelo de arroz refinado (com adição artificial de ácidos graxos livres), bruto e degomado, onde os menores valores dos coeficientes volumétricos de transferência de massa foram detectados para a alimentação usando óleo degomado e óleo bruto. No caso do óleo de farelo de arroz a identificação de um nível mais elevado de fósforo nestes dois tipos de óleo pode explicar a diminuição no coeficiente de transferência de massa, sendo que este componente ao precipitar na interface das gotas de fase dispersa pode prejudicar um pouco a transferência de massa, assim como a separação de fases na parte inferior do equipamento.

As respostas índice de extração de ácidos graxos livres (T_2), perda de óleo neutro na corrente de extrato (L_1) e coeficiente global volumétrico de transferência de massa ($K_R \times a \times 10$) obtidas para o experimento de desacidificação do óleo de algodão bruto foram comparadas a valores calculados a partir dos modelos reais resultantes das análises estatísticas para os sistemas modelo (óleo de algodão neutro acidificado com ácido linoléico comercial), os quais foram representados pelas equações 6.12, 6.14 e 6.24, respectivamente. Os valores calculados pelos modelos estão expressos na Tabela 6.23.

Tabela 6.24. Índice de extração de ácidos graxos livres, perda de óleo neutro e coeficiente global volumétrico de transferência de massa, calculados pelos modelos reais

T_2 (%)	L_1 (%)	$K_R \times a \times 10^*$
98,93	4,47	4,65

* [kg ác. graxo / m³s (kg ác. graxo / kg fase oleosa)]

As diferenças entre os resultados experimentais e os calculados foram muito pequenas. Deste modo, verificou-se a validade das análises efetuadas a partir de sistemas modelo para o estudo da desacidificação de óleo de algodão por extração líquido-líquido em PRDC usando etanol hidratado como solvente.

Uma maior diferença nas estimativas foi observada para o índice de extração de ácidos graxos livres (T_2). O provável motivo para isto deve ser a diferença entre o teor de ácidos graxos livres nos óleos usados durante a obtenção do modelo e do óleo bruto. O

efeito dos AGL não foi considerado no desenvolvimento do modelo, já que esta concentração não foi variada. Por outro lado, a perda de óleo neutro depende principalmente da solubilidade do óleo no solvente e da proporção óleo:solvente (variável estudada); como o teor de água no solvente foi o mesmo, a predição funcionou bem e indicou que o fato de se empregar óleo bruto não gerou efeito adicional significativo. Quanto ao coeficiente de transferência de massa, este depende das condições de escoamento, da geometria dos equipamentos e das propriedades físicas das fases. Tais parâmetros não foram muito alterados e compostos minoritários presentes no óleo bruto também não afetaram o processo.

7. CONCLUSÕES

- Os dados de equilíbrio líquido-líquido foram obtidos para os sistemas óleo de babaçu refinado + ácido láurico + etanol + água variando a concentração em massa de água adicionada ao etanol (solvente): $0,26\% \pm 0,02$; $5,57\% \pm 0,05$; $10,45\% \pm 0,06$; $20,29\% \pm 0,05$ e $29,72\% \pm 0,07$. Os resultados quanto às composições da fase oleosa e da fase alcoólica apresentaram-se coerentes com a variação da composição do solvente. O aumento da quantidade de água adicionada ao etanol resultou em uma maior região de separação de fases com menor perda de óleo neutro para a fase alcoólica.
- Os valores dos coeficientes de partição do ácido e das seletividades calculados a partir dos dados de equilíbrio dos sistemas óleo de babaçu refinado + ácido láurico + etanol + água permitiram a comparação do comportamento dos sistemas com a variação da quantidade de água. O aumento da concentração de água no solvente provoca uma diminuição nos coeficientes de partição do ácido, sendo assim, quanto maior a quantidade de água no sistema, menor é a capacidade do solvente extrair os ácidos graxos livres. Para a seletividade, o aumento da concentração de água no solvente causa um aumento em seus valores, diminuindo assim a perda de óleo neutro. Conciliando ambas as considerações o etanol hidratado a 10,45% em massa foi escolhido como o solvente mais adequado para a extração líquido-líquido de óleo de babaçu, dentre as composições de solvente estudadas.
- O modelo NRTL foi capaz de descrever adequadamente as composições das fases dos sistemas óleo de babaçu refinado + ácido láurico + etanol + água estudados, sendo que para todos os sistemas o desvio médio foi menor que 0,85% em relação aos dados experimentais.
- Os dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de algodão neutro + ácido linoléico comercial + etanol + água foram determinados utilizando o solvente etanol azeotrópico contendo 6,44% em massa de água. Deste modo, os coeficientes de partição do ácido e as seletividades foram calculadas, resultando em valores

capazes de confirmar a capacidade do etanol azeotrópico de extrair o ácido linoléico do óleo de algodão.

- As amostras do sistema óleo de algodão neutro + ácido linoléico comercial + etanol + água também foram submetidas a análises de quantificação de tocoferóis totais. Com o cálculo dos coeficientes de partição de tocoferóis, verificou-se que o aumento da concentração de ácido linoléico no óleo de algodão resulta em maiores perdas de tocoferóis para a fase alcoólica.
- Não foi possível, sob as condições estudadas, efetuar a desacidificação de óleo de babaçu bruto por extração líquido-líquido em PRDC. Durante os experimentos houve a formação de uma emulsão de difícil separação na região da interface (fundo) que seguia a tendência de crescimento ascendente pela coluna.
- O processo de desacidificação de óleo de algodão por extração líquido-líquido em PRDC foi considerado viável a partir da análise de diversos parâmetros. Realizando o processo usando óleo de algodão neutro acidificado artificialmente como alimentação da coluna de extração, foi possível a obtenção de um produto final com 0,29% em massa de ácidos graxos livres, valor este dentro dos padrões recomendados pela ANVISA, sob as condições de 220 rpm de velocidade de rotação dos discos perfurados combinada a uma razão entre as vazões mássicas de entrada da fase dispersa pela da fase contínua de 0,65. Além disso, a função objetivo caracterizada pela relação entre o índice de extração de ácidos graxos livres e a perda de óleo neutro mostrou uma região ótima para trabalho com M_d / M_c entre 1,10 e 1,25. A velocidade de rotação não causou influência sobre a resposta.
- Também foi avaliada a perda de tocoferóis no processo de desacidificação de óleo de algodão em PRDC. Os resultados mostraram que a perda de tocoferóis é influenciada apenas por M_d / M_c , de modo que a diminuição desta relação causa um aumento linear da perda deste componente, qualquer que seja a velocidade de rotação dos discos na faixa estudada.
- Em relação à transferência de massa ao longo do processo de desacidificação em PRDC foram determinados os coeficientes globais volumétricos de transferência de massa. Tais coeficientes tiveram resultados mais elevados com a elevação da

velocidade de rotação dos discos e com o aumento da relação entre as vazões mássicas de entrada da fase dispersa e da fase contínua. Esta tendência apresentou coerência com os resultados obtidos por outros pesquisadores que utilizaram a mesma metodologia usada neste trabalho.

- A desacidificação de óleo de algodão bruto com etanol azeotrópico realizada na PRDC promoveu um índice de extração de ácidos graxos livres maior que 80% com uma perda de óleo neutro inferior a 5%. O coeficiente global volumétrico de transferência de massa apresentou valor menor que para os experimentos com óleo neutro acidificado artificialmente sob as mesmas condições. Isto provavelmente ocorreu devido a substâncias presentes no óleo bruto que podem dificultar a transferência de massa e a separação das fases na região inferior da coluna. Tais componentes deveriam ser retirados em etapa anterior à desacidificação

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar as razões da formação de emulsão na desacidificação do óleo de babaçu em PRDC para viabilizar alternativas para solução do problema.
- Descrever os sistemas óleo de babaçu refinado + ácido láurico + etanol + água, propostos neste trabalho, a partir de ajuste de parâmetros de outros modelos termodinâmicos, como o UNIQUAC, para comparação.
- Estudar a viabilidade da execução da desacidificação em PRDC para uma maior gama de óleos vegetais.
- Otimizar a concentração de água no etanol a ser utilizado como solvente da PRDC, de modo a minimizar a perda de óleo neutro durante o processo.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTONIASSI, R. *Desacidificação de Óleo de Milho com Etanol em Coluna de Discos Rotativos (RDC)*. 188 f. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

ANTONIOSI FILHO, N. R.; MENDES, O. L., LANÇAS, F. M. Computer Prediction of Triacylglycerol Composition of Vegetable Oils by HRGC. *Chromatographia*, v. 40, p. 557-562, 1995.

ANVISA. Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. Agência Nacional de Vigilância Sanitária aprova o “Regulamento Técnico para Óleos Vegetais, Gorduras Vegetais e Creme Vegetal”. Diário Oficial da União, 23 set, 2005.

A.O.C.S. Official Methods and Recommended Practices of the A.O.C.S. 5.ed. Champaign: American Oil Chemists' Society, v. 1-2, 1998.

ASHTON, N. F.; McDERMOTT, C.; BRENCH, A. Chemistry of Extraction of Nonreacting Solutes. In: LO, T. C.; BAIRD, M. H. I.; HANSON, C. *Handbook of Solvent Extraction*. New York: John Wiley & Sons, p. 1-35, 1983.

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 Chemical and Engineering Data*, v. 44 (6), p. 1360-1364, 1999.

BIBVIRT. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível na Internet: <http://www.bibvirt.futuro.usp.br/especiais/frutasdobrasil/babacu.html>. Acesso em janeiro de 2005.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER J. S. *Statistic for Experimenters – an Introduction to Design , Data Analysis and Model Building*. New York: John Wiley & Sons, 1978.

CHUMPITAZ, L. D. *Separação de Proteínas de Soro de Queijo com Sistema Aquoso Bifásico em uma Coluna de Discos Rotativos*. 112 p. Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

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

CUSACK, R. W.; FREMEAUX, P. A Fresh Look at Liquid-Liquid Extraction Part 2: Inside the Extractor. *Chemical Engineering*, v. 98 (3), p. 132-138, 1991.

EMBRAPA. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível na Internet: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Algodao/AlgodaoAgriculturaFamiliar/index.htm>. Acesso em fevereiro de 2005.

FEI, W. Y.; WANG, Y. D.; WAN, Y. K. Physical Modeling and Numerical Simulation of Velocity Fields in Rotating Disc Contactor Via CFD Simulation and LDV Measurement. *Chemical Engineering Journal*, v. 78, p. 131-139, 2000.

FIRESTONE, D. *Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes*. Washington: AOCS Press, 1999. 152p.

FISCOSoft. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível na Internet: <http://www.fiscosoft.com.br/nesh/secao03.htm>. Acesso em fevereiro de 2005.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. *Princípios das Operações Unitárias*. 2.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

GEANKOPLIS, C. J. *Transport Processes and Separation Processes Principles (includes unit operations)*. 4.ed. Upper Saddle Rider, NJ: Prentice Hall PTR, 2003.

GODFREY, J. C.; HOULTON, D.; RAMLOCHAN, K. R. M.; SLATER, M. J. Single Phase Axial Mixing in Rotating Disc Contactors. *Chemical Engineering Research and Design: Transactions of the Institution of Chemical Engineers Part A*, v. 79 (2), p. 156-162, 2001.

GONÇALVES, C. B. *Equilíbrio de Fases de Sistemas Compostos por Óleos Vegetais, Ácidos Graxos e Etanol Hidratado*. 153 p. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

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

GONÇALVES, C. B.; BATISTA, E.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-Liquid Equilibrium Data for the System Corn Oil + Oleic Acid + Ethanol + Water at 298.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 47 (3) p. 416-420, 2002.

GRUPO CHEIROS DA TERRA. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível na Internet: <http://www.cheirosdaterra.e1.com.br>. Acesso em fevereiro de 2005.

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

HARTMAN, L.; ESTEVES, W. Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais. Série Tecnologia Agroindustrial, v. 13, 169 p. São Paulo, 1982.

HOFFMANN, G. The Chemistry and Technology of Edible Oils and Fats and Their High Fat Products. London: Academic Press, 1989.

HUI, Y. H. Bailey's Industrial Oil and Fat Products. 5.ed. Volume 1: Edible Oil and Fat Products: General Applications. New York: John Wiley & Sons, 1996.

IUPAC. Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives. 6.ed. Paquot, C. (ed.). Parte 1 (Seções I e II). Oxford: Pergamon Press, 1980.

KARLESKIND, A. In: KARLESKIND, A. Oils and Fats Manual a Comprehensive Treatise: properties, production, applications, v. 1. Paris, London: Lavoisier, 1996.

KHURI, A. I.; CORNELL, J. A. Response Surface-Design and Analysis. New York: ASQC Quality Press, 1987.

KORCHINSKY, W. J.; CRUZ-PINTO, J. J. C. Mass Transfer Coefficients – Calculation for Oscillating Drops in Extraction Columns. *Chemical Engineering Science*, v. 34 (4), p. 551-561, 1979.

KOSTERS, W. C. G. Rotating-Disk Contactor. In: LO, T. C.; BAIRD, M. H. I.; HANSON, C. *Handbook of Solvent Extraction*. New York: John Wiley & Sons, p. 391-405, 1983.

KUMAR, A.; HARTLAND, S. Correlations for Prediction of Mass Transfer Coefficients in Single Drop Systems and Liquid-Liquid Extraction Columns. *Chemical Engineering Research and Design: Transactions of the Institution of Chemical Engineers Part A*, v. 77 (5), p. 372-384, 1999.

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

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

LOGSDAIL, D. H.; THORNTON, J. D.; PRATT, H. R. C. Liquid-Liquid Extraction Part XII: Flooding Rates and Performance Data for a Rotary Disc Contactor. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, v. 35, p. 301-315. 1957.

MAZA, A.; ORMSBEE, R. A.; STRCKER, L. R. Effects of Deodorization and Steam-Refining Parameters on Finished Oil Quality. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 69 (10), p. 1003-1008, 1992.

MORÍS, M. A.; DÍEZ, F. V., COCA, J. Hydrodynamics of a Rotating Disc Contactor. *Separation and Purification Technology*, v. 11, p. 79-92, 1997.

NIEDZIALKOWSKI, W.; KACZMARSKI, K. Recommended Operating Range for a Rotating Disc Contactor. *Chemical Engineering and Technology*, v. 18, p. 63-67, 1995.

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

PARRISH, D. B. Determination of Vitamin E in Foods – a Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 13, p. 161-187, 1980.

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. Manual de Engenharia Química. 5. ed. cap. 21. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1986.

PINA, C. G. *Desempenho de uma Coluna de Discos Rotativos na Desacidificação do Óleo de Milho*. 115 p. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

PINA, C. G.; MEIRELLES, A. J. A. Deacidification of Corn Oil by Solvent Extraction in a Perforated Rotating Disk Column. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 77 (5), p. 553-559, 2000.

PRATT, H. R. C.; BAIRD, M. H. I. Axial Dispersion. In: LO, T. C.; BAIRD, M. H. I.; HANSON, C. *Handbook of Solvent Extraction*. New York: John Wiley & Sons, p. 199-247, 1983.

RODRIGUES, C. E. C. *Desacidificação do Óleo de Farelo de Arroz por Extração Líquido-Líquido*. 221 p. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

RODRIGUES, C. E. C.; PESSÔA FILHO, P. A.; MEIRELLES, A. J. A. Phase Equilibrium for the System Rice Bran Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water + γ -Oryzanol + Tocols. *Fluid Phase Equilibria*, v. 216 (2), p. 271-283, 2004.

RODRIGUES, C. E. C.; ANTONIASSI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Equilibrium Data for the System Rice Brain Oil + Fatty Acids + Etanol + Water at 298.2 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 48 (2), p. 367-373, 2003.

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

SREENIVASAN, K.; VISWANATH, D. S. Refining of Cottonseed Oil Using Solvents. *Indian Journal of Technology*, v.11, p. 83-90, 1973.

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

STRAGEVITCH, L.; D'AVILA, S. G. Application of a Generalized Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium Data. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 14, p. 41-52, 1997.

TREYBAL, R. E. Mass-Transfer Operations. 3.ed. New York: Mc Graw-Hill, 1980. 784 p.

TUDOSE, R. Z.; APREOTESEI, G. Mass Transfer Coefficients in Liquid-Liquid Extraction. *Chemical Engineering and Processing*, v. 40, p. 477-485, 2001.

WILLIAMS, K. A. Oils, Fats and Fatty Foods: Their Practical Examination. 4.ed. London: J. & A. Churchill, 1966, 488p.

WONG, M. L.; TIMMS, R. E.; GOH, E. M. Colorimetric Determination of Total Tocopherols in Palm Oil, Olein and Stearin. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 65 (2), p. 258-261, 1988.

APÊNDICE A

Tabela A.1. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de babaçu refinado (1) + ácido láurico (2) + etanol (3) + água (4) a 30°C

100w_{4,S} [*]	Ponto de Mistura (PM)				Fase Oleosa (FO)				Fase Alcoólica (FA)			
	100w₁	100w₂	100w₃	100w₄	100w₁	100w₂	100w₃	100w₄	100w₁	100w₂	100w₃	100w₄
0,26 ± 0,02	50,00	0,00	49,87	0,13	67,60	0,00	32,21	0,19	27,87	0,00	71,66	0,47
	49,44	0,55	49,88	0,13	66,00	0,48	33,29	0,23	28,41	0,60	70,63	0,36
	48,95	1,05	49,87	0,13	59,55	1,00	39,10	0,35	34,59	1,15	63,89	0,37
	48,75	1,25	49,87	0,13	58,64	1,14	39,85	0,37	35,99	1,33	62,18	0,50
	48,45	1,54	49,88	0,13	54,90	1,46	43,42	0,22	38,90	1,62	58,98	0,51
5,57 ± 0,05	50,00	0,00	47,22	2,79	89,30	0,00	9,95	0,76	4,68	0,00	88,55	6,78
	49,46	0,55	47,21	2,78	88,39	0,27	10,64	0,70	5,20	0,68	86,48	7,65
	48,93	1,07	47,21	2,79	86,56	0,89	11,99	0,55	4,68	1,26	88,43	5,63
	47,95	2,05	47,21	2,79	85,93	1,76	11,76	0,55	5,58	2,55	85,55	6,33
	45,95	4,05	47,21	2,79	80,30	3,57	15,37	0,76	7,64	4,92	81,41	6,03
	43,94	6,05	47,22	2,79	76,49	5,42	16,92	1,17	9,24	7,27	78,47	5,02
	41,89	8,04	47,28	2,79	70,87	6,91	20,98	1,24	9,01	9,13	77,11	4,74

^{*}100w_{4,S} = porcentagem em massa de água no solvente

Tabela A.1. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de babaçu refinado (1) + ácido láurico (2) + etanol (3) + água (4) a 30°C

100w_{4,S} *	Ponto de Mistura (PM)				Fase Oleosa (FO)				Fase Alcoólica (FA)			
	100w₁	100w₂	100w₃	100w₄	100w₁	100w₂	100w₃	100w₄	100w₁	100w₂	100w₃	100w₄
10,45 ± 0,06	50,00	0,00	44,78	5,23	93,00	0,00	6,21	0,79	1,73	0,00	90,67	7,60
	48,90	1,05	44,82	5,23	91,38	0,87	7,43	0,31	2,01	1,05	87,99	8,95
	47,95	2,05	44,77	5,23	89,40	1,90	7,78	0,92	2,11	2,33	83,26	12,29
	46,95	3,05	44,77	5,23	88,70	2,71	8,37	0,23	2,60	3,30	85,24	8,85
	43,96	6,05	44,77	5,22	83,43	5,52	9,98	1,07	3,87	6,65	78,22	11,26
	40,96	9,04	44,78	5,22	78,32	8,30	11,94	1,44	5,41	9,93	74,60	10,06
	37,96	12,04	44,77	5,23	71,91	11,29	15,02	1,79	7,62	13,27	69,01	10,11
20,29 ± 0,05	49,99	0,00	39,86	10,15	94,25	0,00	4,95	0,79	0,48	0,00	79,49	20,03
	49,45	0,55	39,86	10,14	93,99	0,58	4,68	0,76	0,46	0,50	77,55	21,49
	48,98	1,05	39,83	10,14	92,51	1,10	5,59	0,79	0,45	0,95	78,38	20,22
	46,95	3,05	39,85	10,15	90,13	3,23	5,43	1,21	0,89	2,77	76,02	20,32
	43,92	6,03	39,92	10,17	84,23	6,46	8,17	1,14	1,04	5,54	72,20	21,21
	39,94	10,03	39,88	10,15	78,48	10,63	9,23	1,67	2,90	9,39	68,87	18,83
	35,01	15,00	39,85	10,14	68,87	15,58	13,30	2,24	3,28	14,41	63,90	18,42
29,72 ± 0,07	50,01	0,00	35,14	14,86	95,62	0,00	3,90	0,48	0,14	0,00	70,29	29,56
	49,45	0,55	35,14	14,86	94,57	0,73	4,12	0,59	0,02	0,33	69,42	30,23
	46,95	3,05	35,14	14,86	89,75	4,11	5,38	0,76	0,11	1,87	69,70	28,32
	43,93	6,04	35,16	14,87	84,01	8,18	6,76	1,05	0,06	3,76	67,96	28,22
	39,70	9,97	35,37	14,96	76,28	13,46	8,78	1,48	0,10	6,62	65,00	28,28
	34,98	15,02	35,14	14,86	66,83	19,49	11,72	1,96	0,66	10,47	60,88	28,00

* 100w_{4,S} = porcentagem em massa de água no solvente

Tabela A.2. Coeficientes de distribuição do ácido e do óleo e seletividade para os dados de equilíbrio do sistema óleo de babaçu refinado (1) + ácido láurico (2) + etanol (3) + água (4) a 30°C

$100w_{4,S}^*$	$100w_{2,PM}^{**}$	Coeficiente de partição do ácido (k_2)	Coeficiente de partição do óleo (k_1)	Seletividade ($S_{2/1}$)
0,26 $\pm 0,02$	0,50	1,26	0,43	2,93
	1,00	1,15	0,58	1,98
	1,20	1,160	0,61	1,90
	1,50	1,11	0,71	1,56
5,57 $\pm 0,05$	0,50	2,510	0,06	42,61
	1,02	1,41	0,05	26,00
	2,00	1,45	0,07	22,32
	4,00	1,38	0,10	14,45
	6,00	1,340	0,12	11,11
	8,00	1,320	0,13	10,40
10,45 $\pm 0,06$	1,00	1,21	0,02	54,85
	2,00	1,23	0,02	51,91
	3,00	1,22	0,03	41,63
	6,00	1,21	0,05	25,96
	9,00	1,20	0,07	17,33
	12,00	1,18	0,11	11,10
20,29 $\pm 0,05$	0,50	0,85	0,01	172,85
	1,00	0,86	0,01	176,32
	3,00	0,86	0,01	87,10
	5,98	0,86	0,01	69,46
	9,99	0,88	0,04	23,91
	15,00	0,93	0,05	19,43
29,72 $\pm 0,07$	0,50	0,46	0,00	2487,96
	3,00	0,46	0,00	356,31
	5,99	0,46	0,00	611,07
	9,93	0,50	0,00	364,30
	14,98	0,54	0,01	54,60

* $100w_{4,S}$ = porcentagem em massa de água no solvente

** $100w_{2,PM}$ = porcentagem em massa de acidez em ácido láurico no ponto de mistura

Tabela A.3. Propagação de erro para os coeficientes de distribuição do ácido (k_2) e do óleo (k_1) e seletividade ($S_{2/1}$) para os dados de equilíbrio do sistema óleo de babaçu refinado (1) + ácido láurico (2) + etanol (3) + água (4) a 30°C

$100w_{4,S}^*$	$100w_{2,PM}^{**}$	Desvio padrão (k_2)	Desvio padrão (k_1)	Desvio padrão ($S_{2/1}$)
0,26 $\pm 0,02$	0,50	0,02	0,00	0,10
	1,00	0,02	0,00	0,06
	1,20	0,00	0,00	0,01
	1,50	0,00	0,00	0,00
5,57 $\pm 0,05$	0,50	0,00	0,00	0,39
	1,02	0,01	0,00	5,96
	2,00	0,01	0,00	3,68
	4,00	0,00	0,00	0,42
	6,00	0,02	0,00	1,97
	8,00	0,01	0,00	0,81
10,45 $\pm 0,06$	1,00	0,03	0,00	90,12
	2,00	0,01	0,00	23,89
	3,00	0,00	0,00	2,44
	6,00	0,01	0,00	7,57
	9,00	0,01	0,00	1,21
	12,00	0,00	0,00	0,70
20,29 $\pm 0,05$	0,50	0,01	0,00	250,05
	1,00	0,00	0,00	14,22
	3,00	0,00	0,00	23,84
	5,98	0,00	0,00	17,18
	9,99	0,00	0,00	2,11
	15,00	0,00	0,00	1,01
29,72 $\pm 0,07$	0,50	0,00	0,00	10824,10
	3,00	0,00	0,00	20,72
	5,99	0,00	0,00	1346,03
	9,93	0,00	0,00	319,52
	14,98	0,00	0,00	5,58

Tabela A.4. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de algodão neutro (1) + ácido linoléico comercial (2) + solvente hidratado a 6,44% [etanol (3) + água (4)] a 25°C

Ponto de Mistura (PM)					Fase Oleosa (FO)					Fase Alcoólica (FA)				
100w ₁ ^a	100w ₂	100w ₃	100w ₄	w ₅ (ppm)	100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w ₄	w ₅ (ppm)	100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w ₄	w ₅ (ppm)
49,98	0,00	46,80	3,22	214,16	92,53	0,00	0,50	6,94	311,31	1,45	0,00	91,74	6,80	74,78
48,98	1,00	46,80	3,22	209,88	91,08	1,01	7,42	0,46	310,20	1,51	1,05	90,06	7,37	80,17
47,94	2,00	46,84	3,22	205,42	89,39	1,95	8,24	0,38	298,60	1,77	2,08	90,42	5,71	75,41
46,98	3,00	46,80	3,22	201,31	88,54	2,87	8,12	0,46	251,46	1,91	3,04	87,71	7,33	63,26
43,98	6,00	46,80	3,22	188,42	83,71	5,58	10,19	0,49	265,66	2,61	6,06	83,54	7,78	79,73
40,98	9,00	46,80	3,22	175,57	79,14	8,49	11,56	0,79	240,91	3,70	9,02	81,75	5,53	88,71
34,97	15,00	46,81	3,22	149,87	67,71	14,06	16,71	1,51	182,07	7,10	15,05	71,60	6,25	87,96
29,99	19,99	46,80	3,22	128,54	55,67	18,83	23,87	1,62	155,48	13,44	19,88	62,24	4,43	99,37

^a 100 w_i = concentração em porcentagem mássica

$\sum_{i=1}^4 100w_i$ é um pouco menor que 100% em função da presença do componente minoritário tocoferol (w₅ dado em partes por milhão mássica).

Tabela A.5. Coeficientes de partição do ácido e do óleo e seletividade para os dados de equilíbrio do sistema óleo de algodão neutro (1) + ácido linoléico comercial (2) + solvente hidratado a 6,44% [etanol (3) + água (4)] a 25°C

100w_{2,PM}^a	Coeficiente de partição do ácido (k₂)	Coeficiente de partição do óleo (k₁)	Seletividade (S_{2/1})
1,00	1,04	0,02	62,56
2,00	1,06	0,02	53,64
3,00	1,06	0,02	49,11
6,00	1,09	0,03	34,80
9,00	1,06	0,05	22,75
15,00	1,07	0,11	10,20
19,99	1,06	0,24	4,38

^a 100w_{2,PM} = porcentagem em massa de acidez em ácido láurico no ponto de mistura

APÊNDICE B

Tabela B.1. Densidade (δ) medida para cada fase da tie-line com acidez de 1% no ponto de mistura do sistema óleo de babaçu refinado + ácido láurico + etanol + água a 30°C

$100 w_{4,s}^*$	$\delta_{FO} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\delta_{FA} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\Delta\delta \text{ (g/cm}^3\text{)}$
0,26	0,86053	0,82431	0,03622
5,57	0,89335	0,80553	0,08782
10,45	0,8993	0,81392	0,08538
20,29	0,90507	0,83808	0,06699
29,72	0,90623	0,86174	0,04449

* $100w_{4,s}$ = porcentagem em massa de água no solvente

Tabela B.2. Erros do balanço de massa dos ácidos graxos (E_{BMA}) do balanço de massa global (E_{BMG}) para o experimento de desacidificação de óleo de babaçu bruto em PRDC

$E_{BMA} \text{ (%)}$	6,48
$E_{BMG} \text{ (%)}$	16,51

APÊNDICE C

Tabela C.1. Composição das correntes de saída referentes aos experimentos de desacidificação de óleo de algodão neutro acidificado com ácido linoléico comercial em PRDC

Ensaio	Tempo (min)	Fase Refinado				Fase Extrato			
		Óleo	Ácido	Etanol	Água	Óleo	Ácido	Etanol	Água
220 rpm Md / Mc = 1,35	0	96,8580	3,1420	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	100,0000	
	60	89,3596	1,0944	8,6927	0,8533	2,4253	2,5333	88,2547	6,7867
	90	88,9314	1,1682	9,3904	0,5100	2,4162	2,6079	87,9359	7,0400
	120	88,8841	1,2074	9,0818	0,8267	2,3516	2,6487	87,9030	7,0967
	150	88,8509	1,1694	9,1597	0,8200	2,4559	2,6170	87,3704	7,5567
	180	89,0359	1,1743	9,0265	0,7633	2,4164	2,6627	87,3242	7,5967
	acumulado	89,1264	1,1721	9,0382	0,6633	2,4126	2,6573	87,3701	7,5600
79 rpm Md / Mc = 1,35	0	96,8580	3,1420	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	100,0000	
	120	89,4184	1,3789	8,5960	0,6067	2,2682	2,1357	88,9428	6,6533
	150	89,2267	1,4232	8,5134	0,8367	2,2475	2,2140	89,4718	6,0667
	180	88,9862	1,4112	9,0659	0,5367	2,2860	2,2150	89,4990	6,0000
	210	89,5320	1,4136	8,4444	0,6100	2,3057	2,2773	88,6037	6,8133
	240	88,9053	1,4457	9,1590	0,4900	2,2983	2,2542	89,0108	6,4367
	acumulado	89,1237	1,4185	8,7445	0,7133	2,2739	2,2412	89,0416	6,4433
220 rpm Md / Mc = 0,65	0	96,9003	3,0997	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	100,0000	
	60	90,9388	0,2518	8,2461	0,5633	2,1185	1,6735	89,4880	6,7200
	90	90,7116	0,2695	8,5056	0,5133	2,1321	1,6784	89,2862	6,9033
	120	90,6199	0,2954	8,3680	0,7167	2,2064	1,6336	89,5333	6,6267
	150	89,9876	0,2767	9,0324	0,7033	2,1456	1,6574	89,5237	6,6733
	180	91,1879	0,2888	7,7933	0,7300	2,0956	1,6840	89,6904	6,5300
	acumulado	91,0304	0,2683	7,9480	0,7533	2,1267	1,6701	89,8565	6,3467

Tabela C.1. Composição das correntes de saída referentes aos experimentos de desacidificação de óleo de algodão neutro acidificado com ácido linoléico comercial em PRDC

Ensaio	Tempo (min)	Fase Refinado				Fase Extrato			
		Óleo	Ácido	Etanol	Água	Óleo	Ácido	Etanol	Água
79 rpm Md / Mc = 0,65	0	96,9186	3,0814	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	100,0000	
	120	90,7049	0,5804	8,1080	0,6067	1,8498	1,4395	89,9707	6,7400
	150	90,5355	0,5897	8,2381	0,6367	1,8951	1,4549	90,1133	6,5367
	180	89,6452	0,5872	8,9476	0,8200	1,9469	1,4564	89,7534	6,8433
	210	90,3493	0,5647	8,3960	0,6900	1,9640	1,4610	90,3717	6,2033
	240	90,2688	0,6196	8,5616	0,5500	1,9549	1,4406	90,2745	6,3300
	acumulado	90,9097	0,5784	7,8519	0,6600	1,8887	1,4425	90,0788	6,5900
250 rpm Md / Mc = 1,00	0	96,7831	3,2169	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	100,0000	
	60	90,2488	0,8007	8,4705	0,4800	1,9375	2,4111	88,8947	6,7567
	90	89,9481	0,8380	8,6439	0,5700	1,8790	2,4711	89,1499	6,5000
	120	89,5532	0,8517	8,9684	0,6267	1,8640	2,4753	89,0374	6,6233
	150	90,3402	0,8381	8,2017	0,6200	1,8947	2,4501	89,1285	6,5267
	acumulado	90,3597	0,8419	8,3717	0,4267	1,8674	2,4718	89,1158	6,5450
50 rpm Md / Mc = 1,00	0	96,9671	3,0329	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	100,0000	
	120	90,0174	1,1392	8,1967	0,6467	2,1109	2,2604	88,4254	7,2033
	150	89,4859	1,1840	8,7068	0,6233	2,1668	2,4453	87,7079	7,6800
	180	89,4678	1,2121	8,8001	0,5200	2,1465	2,5027	88,0908	7,2600
	210	89,4218	1,2233	8,6774	0,6775	2,1669	2,5301	88,0863	7,2167
	230	89,3172	1,2374	8,6987	0,7467	2,1545	2,6246	88,1976	7,0233
	acumulado	89,4056	1,2213	8,8031	0,5700	2,1623	2,4651	88,2959	7,0767

Tabela C.1. Composição das correntes de saída referentes aos experimentos de desacidificação de óleo de algodão neutro acidificado com ácido linoléico comercial em PRDC

Ensaio	Tempo (min)	Fase Refinado				Fase Extrato			
		Óleo	Ácido	Etanol	Água	Óleo	Ácido	Etanol	Água
150 rpm Md / Mc = 1,50	0	96,9360	3,0640	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	100,0000	
	120	88,3916	1,4762	9,4755	0,6567	2,5000	2,5496	87,7771	7,1733
	150	88,5702	1,5012	9,1053	0,8233	2,4305	2,6390	87,7538	7,1767
	180	88,0769	1,5239	9,5392	0,8600	2,4506	2,7143	87,9518	6,8833
	210	88,1684	1,5359	9,6724	0,6233	2,4033	2,7340	87,5660	7,2967
	acumulado	88,0749	1,4947	9,8704	0,5600	2,4295	2,6505	88,0767	6,8433
150 rpm Md / Mc = 0,50	0	96,9020	3,0980	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	100,0000	
	120	90,9351	0,3047	2,7902	5,9700	2,1229	1,4567	96,0504	0,3700
	150	91,1981	0,3164	2,4655	6,0200	2,1751	1,4951	95,9865	0,3433
	180	90,3198	0,3025	3,2110	6,1667	2,1719	1,4861	95,8820	0,4600
	210	89,8432	0,2881	3,8612	6,0075	2,1343	1,5323	95,9234	0,4100
	240	89,4529	0,2895	4,4509	5,8067	2,2322	1,4795	95,8550	0,4333
	acumulado	90,6472	0,3215	3,1346	5,8967	2,2161	1,4877	95,9662	0,3300
150 rpm Md / Mc = 1,00	0	96,8784	3,1216	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	100,0000	
	120	90,3149	0,7479	8,3205	0,6167	2,0293	2,2567	88,5207	7,1933
	150	90,3806	0,7937	8,3390	0,4867	2,0642	2,2985	88,6306	7,0067
	180	89,9754	0,8796	8,6450	0,5000	2,0428	2,3322	88,9183	6,7067
	195	90,2613	0,8794	8,3593	0,5000	2,0487	2,2791	89,0422	6,6300
	acumulado	90,1244	0,8052	8,6371	0,4333	1,9948	2,2992	89,1693	6,5367

Tabela C.1. Composição das correntes de saída referentes aos experimentos de desacidificação de óleo de algodão neutro acidificado com ácido linoléico comercial em PRDC

Ensaio	Tempo (min)	Fase Refinado				Fase Extrato			
		Óleo	Ácido	Etanol	Água	Óleo	Ácido	Etanol	Água
150 rpm Md / Mc = 1,00	0	96,8315	3,1685	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	100,0000	
	120	90,4711	0,5784	8,5405	0,4100	1,9967	2,4090	88,8843	6,7100
	150	90,5125	0,6417	8,4258	0,4200	1,9966	2,4457	88,8277	6,7300
	180	88,7944	0,7308	9,7248	0,7500	1,9726	2,3602	89,6005	6,0667
	210	90,3477	0,8075	8,2815	0,5633	1,9381	2,3831	89,3055	6,3733
	acumulado	90,6722	0,6865	8,0580	0,5833	1,9128	2,4462	88,9443	6,6967
150 rpm Md / Mc = 1,00	0	96,5001	3,4999	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	100,0000	
	120	89,0782	1,0475	9,3876	0,4867	2,2436	2,1096	88,9601	6,6867
	150	89,1250	1,0749	9,2201	0,5800	2,1957	2,2316	89,4127	6,1600
	180	88,9765	1,1816	9,4152	0,4267	2,1268	2,3683	89,0516	6,4533
	210	88,8395	1,1771	9,4701	0,5133	2,2079	2,3632	88,8056	6,6233
	240	89,0939	1,1825	9,1836	0,5400	2,1784	2,4077	88,7539	6,6600
	acumulado	89,0938	1,1455	9,1474	0,6133	2,1350	2,3634	89,0049	6,4967

Tabela C.2. Efeitos estatísticos obtidos para a resposta índice de extração de ácidos graxos livres (T₂) para o modelo codificado

	Efeito	Erro puro		SS Residual	
		desvio padrão	p	desvio padrão	p
Média	72,251	3,5472	0,0024	2,9269	0,0000
X1 (L)	11,035	4,3510	0,1266	3,5901	0,0277
X1 (Q)	-5,339	5,1919	0,4119	4,2840	0,2678
X2 (L)	-30,005	4,3510	0,0204	3,5901	0,0004
X2 (Q)	-1,345	5,1919	0,8198	4,2840	0,7661
X1 x X2	-1,335	6,1441	0,8481	5,0696	0,8028

$R^2 = 0,94181$; $p \leq 0,05$

Tabela C.3. Efeitos estatísticos obtidos para a resposta índice de extração de ácidos graxos livres (T₂) para o modelo real

	Efeito	Erro puro		SS Residual	
		desvio padrão	p	desvio padrão	p
Média	72,264	3,5471	0,0024	2,9243	0,0000
X1 (L)	11,028	4,3381	0,1261	3,5765	0,0274
X1 (Q)	-5,330	5,1553	0,4098	4,2502	0,2653
X2 (L)	-29,804	4,3226	0,0204	3,5637	0,0004
X2 (Q)	-1,410	5,0949	0,8080	4,2004	0,7508
X1 x X2	-1,335	6,1440	0,8482	5,0653	0,8027

$R^2 = 0,94191$; $p \leq 0,05$

Tabela C.4. Desvios relativos calculados para o índice de extração de ácidos graxos livres (T_2) a partir do modelo codificado

Velocidade de rotação (rpm)	Md / Mc	T_2 experimentais	T_2 preditos	Desvios Relativos
220	1,35	60,32	60,34	-0,04
79	1,35	52,44	49,31	5,97
220	0,65	91,51	90,35	1,27
79	0,65	80,96	79,31	2,03
250	1,00	73,60	77,61	-5,44
50	1,00	55,46	62,05	-11,88
150	1,50	47,24	48,67	-3,03
150	0,50	89,76	90,98	-1,36
150	1,00	72,75	69,83	4,02
150	1,00	78,16	69,83	10,66
150	1,00	65,90	69,83	-5,96

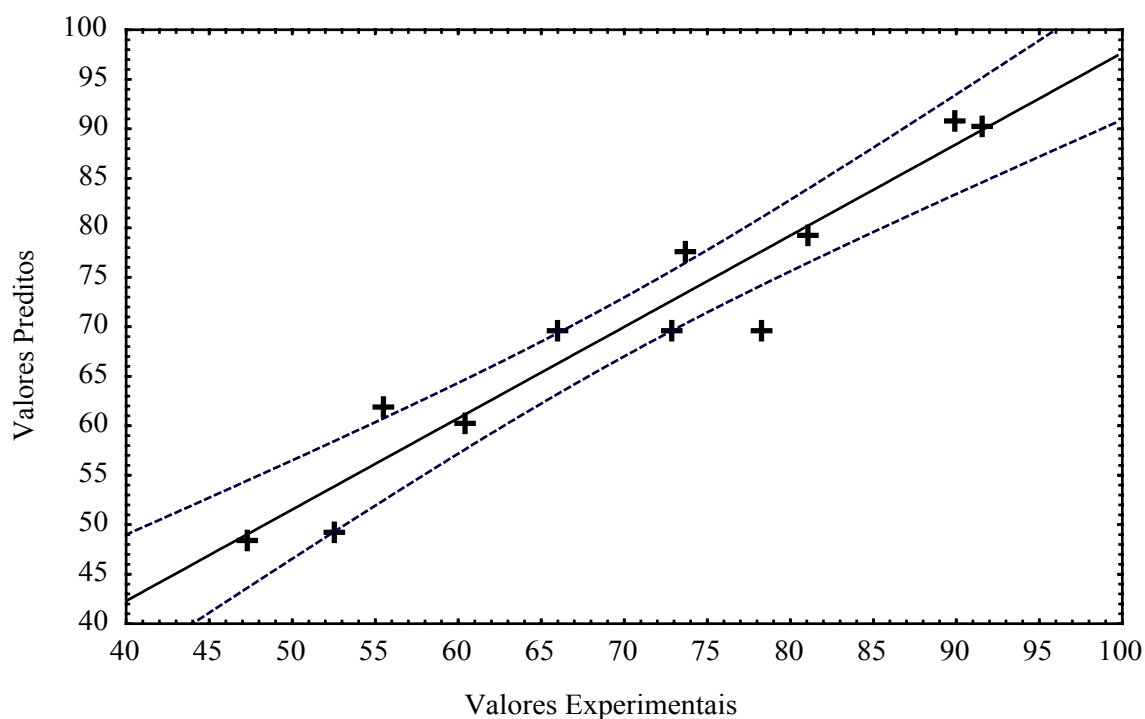


Figura C.1. Valores experimentais e preditos pelo modelo codificado para o índice de extração de ácidos graxos livres (T_2)

Tabela C.5. Desvios relativos calculados para o índice de extração de ácidos graxos livres (T_2) a partir do modelo real

Velocidade de rotação (rpm)	Md / Mc	T_2 experimentais	T_2 preditos	Desvios Relativos
220	1,35	60,32	60,40	-0,13
79	1,35	52,44	49,40	5,80
220	0,65	91,51	90,21	1,43
79	0,65	80,96	79,21	2,16
250	1,00	73,60	77,64	-5,49
50	1,00	55,46	62,04	-11,87
150	1,50	47,24	48,55	-2,77
150	0,50	89,76	91,13	-1,53
150	1,00	72,75	69,84	4,00
150	1,00	78,16	69,84	10,64
150	1,00	65,90	69,84	-5,98

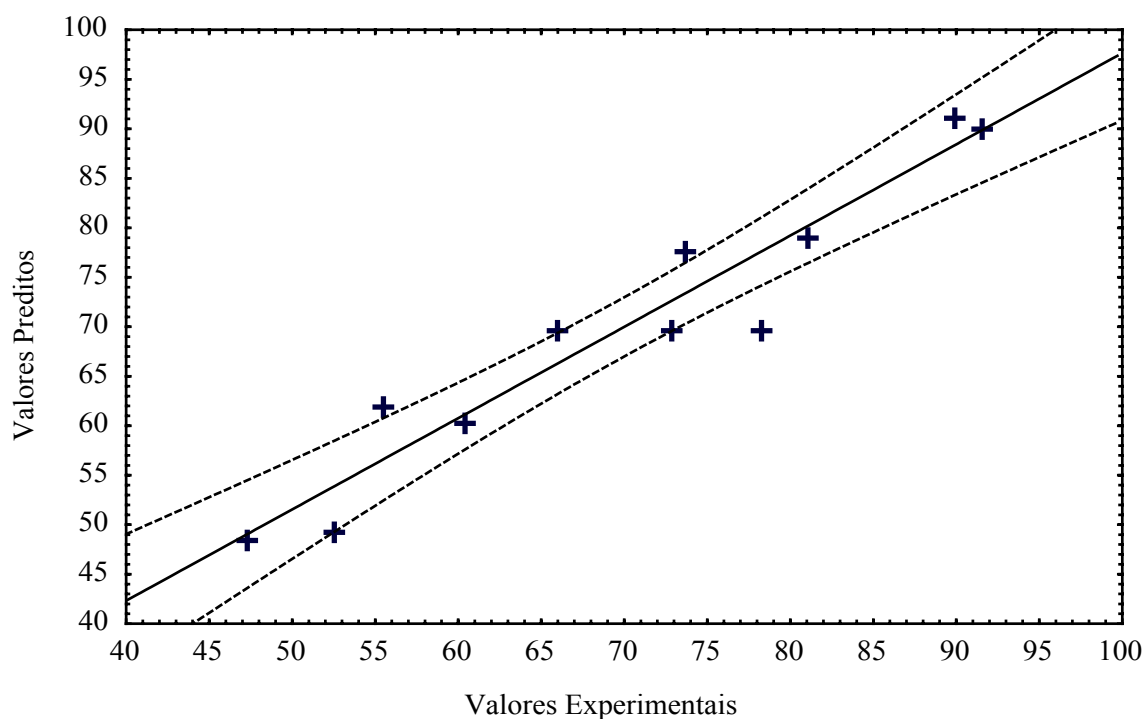


Figura C.2. Valores experimentais e preditos pelo modelo real para o índice de extração de ácidos graxos livres (T_2)

Tabela C.6. Efeitos estatísticos obtidos para a resposta perda de óleo neutro (L_1) para o modelo codificado

	Efeito	Erro puro		SS Residual	
		desvio padrão	P	desvio padrão	p
Média	1,829	0,0153	0,0001	0,1385	0,0000
X1 (L)	0,155	0,0187	0,0143	0,1699	0,4026
X1 (Q)	-0,055	0,0224	0,1331	0,2027	0,7970
X2 (L)	-2,029	0,0187	0,0001	0,1699	0,0001
X2 (Q)	1,107	0,0224	0,0004	0,2027	0,0028
X1 x X2	-0,105	0,0265	0,0580	0,2398	0,6798

$R^2 = 0,97257$; $p \leq 0,05$

Tabela C.7. Efeitos estatísticos obtidos para a resposta perda de óleo neutro (L_1) para o modelo real

	Efeito	Erro puro		SS Residual	
		desvio padrão	p	desvio padrão	p
Média	1,833	0,0153	0,0001	0,1417	0,0000
X1 (L)	0,154	0,0187	0,0145	0,1733	0,4159
X1 (Q)	-0,053	0,0222	0,1407	0,2060	0,8081
X2 (L)	-2,016	0,0186	0,0001	0,1727	0,0001
X2 (Q)	1,078	0,0219	0,0004	0,2036	0,0032
X1 x X2	-0,106	0,0265	0,0572	0,2455	0,6843

$R^2 = 0,97127$; $p \leq 0,05$

Tabela C.8. Desvios relativos calculados para a perda de óleo neutro (L_1) a partir do modelo codificado

Velocidade de rotação (rpm)	Md / Mc	L_1 experimentais	L_1 preditos	Desvios Relativos
220	1,35	1,64	1,43	12,95
79	1,35	1,52	1,27	16,29
220	0,65	3,64	3,46	5,05
79	0,65	3,31	3,30	0,27
250	1,00	1,66	1,91	-15,20
50	1,00	1,54	1,69	-9,96
150	1,50	1,23	1,49	-21,05
150	0,50	4,28	4,35	-1,62
150	1,00	1,82	1,80	0,94
150	1,00	1,81	1,80	0,39
150	1,00	1,86	1,80	3,07

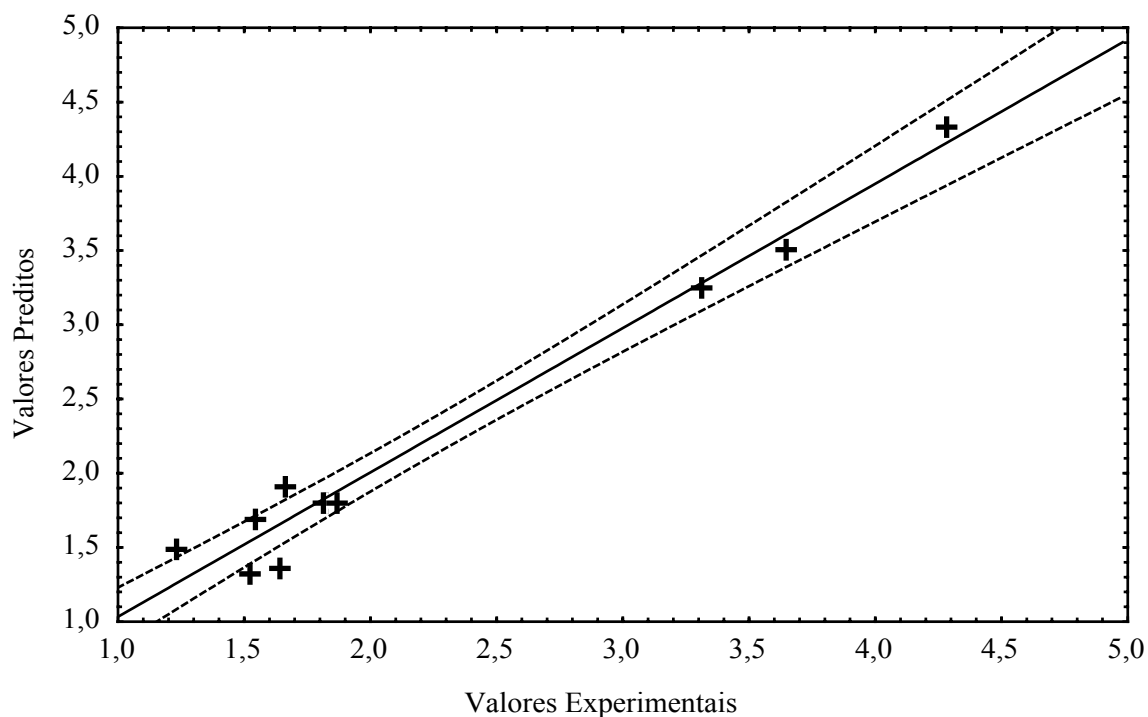


Figura C.3. Valores experimentais e preditos pelo modelo codificado para a perda de óleo neutro (L_1)

Tabela C.9. Desvios relativos calculados para a perda de óleo neutro (L_1) a partir do modelo real

Velocidade de rotação (rpm)	Md / Mc	L_1 experimentais	L_1 preditos	Desvios Relativos
220	1,35	1,64	1,42	13,21
79	1,35	1,52	1,27	16,45
220	0,65	3,64	3,44	5,51
79	0,65	3,31	3,29	0,72
250	1,00	1,66	1,92	-15,50
50	1,00	1,54	1,70	-10,37
150	1,50	1,23	1,48	-20,67
150	0,50	4,28	4,36	-1,97
150	1,00	1,82	1,81	0,63
150	1,00	1,81	1,81	0,08
150	1,00	1,86	1,81	2,77

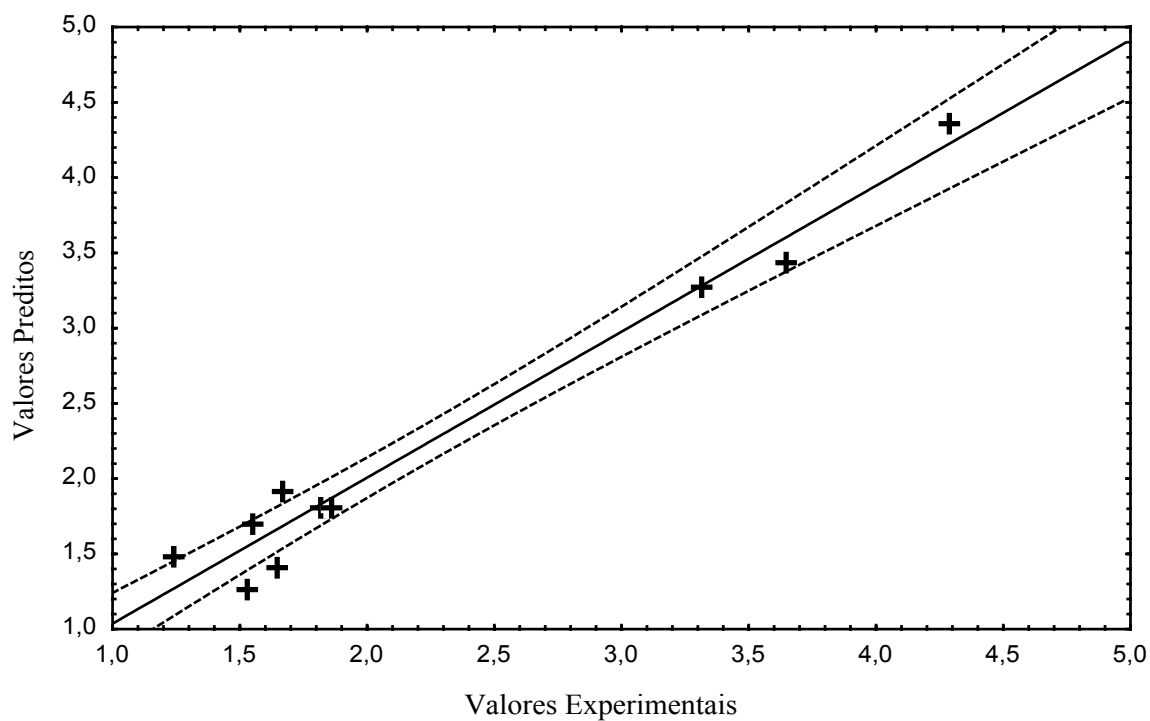


Figura C.4. Valores experimentais e preditos pelo modelo real para a perda de óleo neutro (L_1)

Tabela C.10. Efeitos estatísticos obtidos para a função objetivo FO (T_2 / L_1) para o modelo codificado

	Efeito	Erro puro		SS Residual	
		desvio padrão	p	desvio padrão	p
Média	39,545	2,2482	0,0032	2,3790	0,0000
X1 (L)	3,687	2,7576	0,3130	2,9181	0,2621
X1 (Q)	-1,723	3,2905	0,6528	3,4821	0,6417
X2 (L)	11,602	2,7576	0,0521	2,9181	0,0106
X2 (Q)	-12,271	3,2905	0,0650	3,4821	0,0168
X1 x X2	0,800	3,8940	0,8562	4,1207	0,8537

$R^2 = 0,85783$; $p \leq 0,05$

Tabela C.11. Efeitos estatísticos obtidos para a função objetivo FO (T_2 / L_1) para o modelo real

	Efeito	Erro puro		SS Residual	
		desvio padrão	p	desvio padrão	p
Média	39,461	2,2480	0,0032	2,4170	0,0000
X1 (L)	3,712	2,7494	0,3095	2,9561	0,2647
X1 (Q)	-1,692	3,2673	0,6562	3,5129	0,6504
X2 (L)	11,528	2,7395	0,0521	2,9455	0,0112
X2 (Q)	-11,925	3,2290	0,0661	3,4717	0,0185
X1 x X2	0,805	3,8939	0,8554	4,1866	0,8551

$R^2 = 0,85324$; $p \leq 0,05$

Tabela C.12. Desvios relativos calculados para a função objetivo (FO) a partir do modelo codificado

Velocidade de rotação (rpm)	Md / Mc	FO experimentais	FO preditos	Desvios Relativos
220	1,35	36,78	38,66	-5,10
79	1,35	34,50	38,66	-12,04
220	0,65	25,14	27,05	-7,61
79	0,65	24,46	27,05	-10,60
250	1,00	44,34	38,74	12,63
50	1,00	36,01	38,74	-7,58
150	1,50	38,41	35,22	8,31
150	0,50	20,97	18,86	10,06
150	1,00	39,97	38,74	3,08
150	1,00	43,18	38,74	10,29
150	1,00	35,43	38,74	-9,34

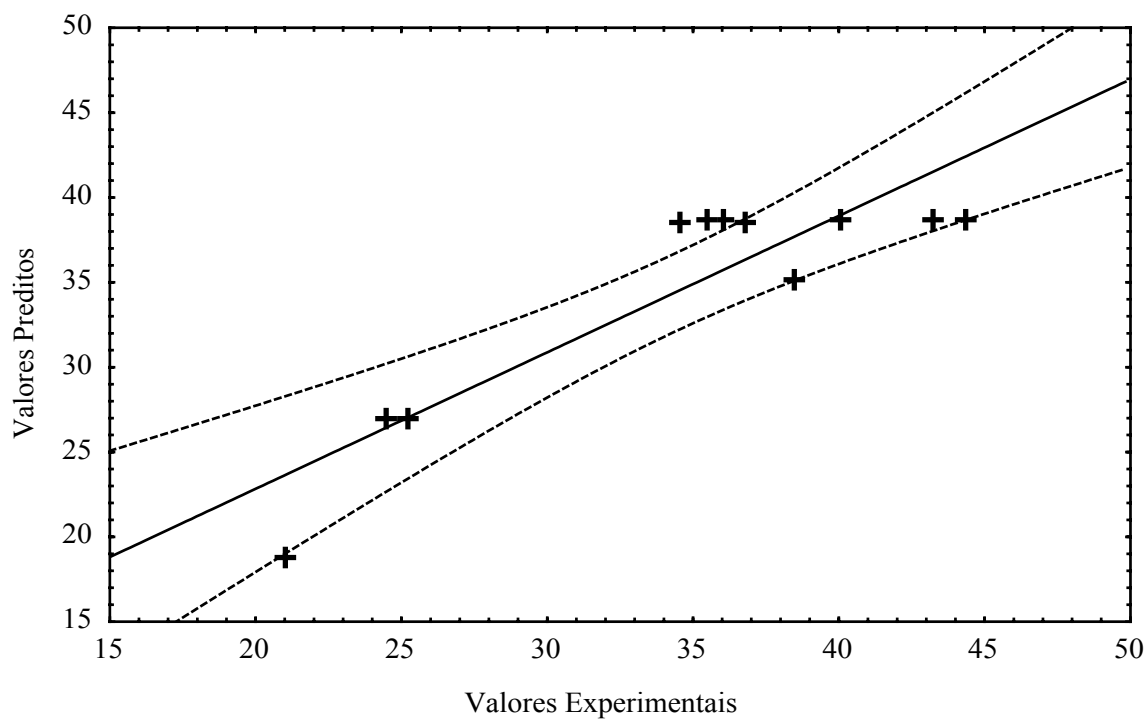


Figura C.5. Valores experimentais e preditos pelo modelo codificado para FO

Tabela C.13. Desvios relativos calculados para a função objetivo (FO) a partir do modelo real

Velocidade de rotação (rpm)	Md / Mc	FO experimentais	FO preditos	Desvios Relativos
220	1,35	36,78	38,72	-5,28
79	1,35	34,50	38,72	-12,24
220	0,65	25,14	27,19	-8,16
79	0,65	24,46	27,19	-11,16
250	1,00	44,34	38,67	12,79
50	1,00	36,01	38,67	-7,39
150	1,50	38,41	35,25	8,24
150	0,50	20,97	18,77	10,48
150	1,00	39,97	38,67	3,25
150	1,00	43,18	38,67	10,45
150	1,00	35,43	38,67	-9,14

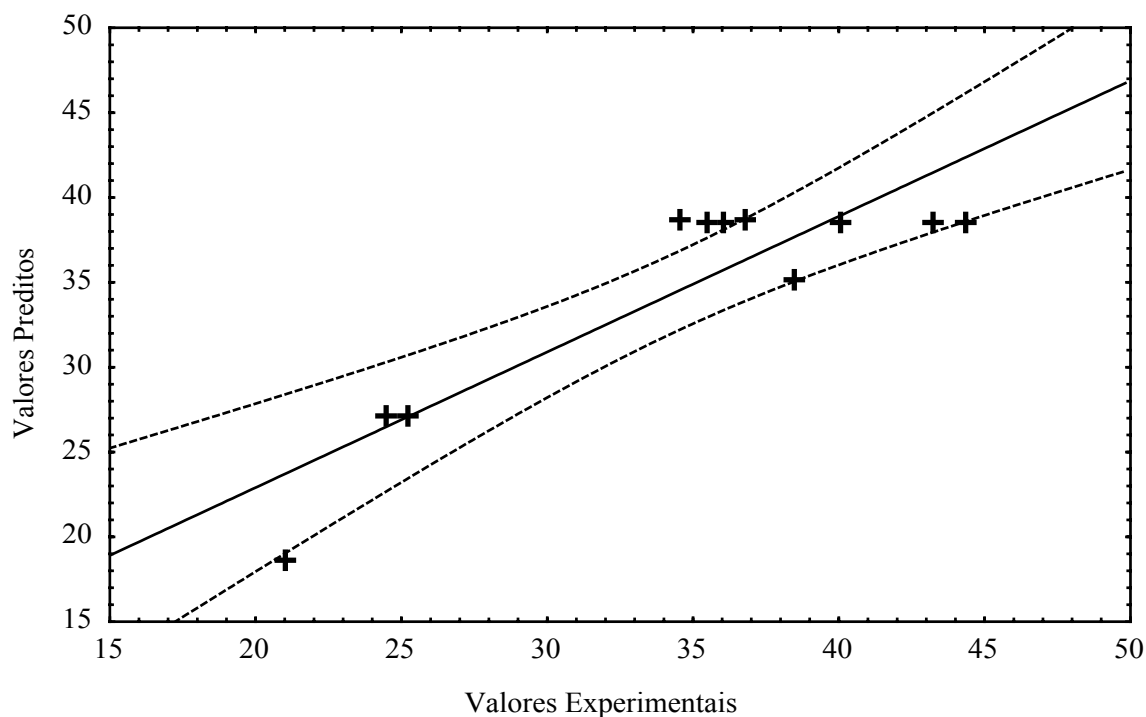


Figura C.6. Valores experimentais e preditos pelo modelo real para FO

Tabela C.14. Efeitos estatísticos obtidos para a perda de tocoferóis (L₅) para o modelo codificado

	Efeito	Erro puro		SS Residual	
		desvio padrão	p	desvio padrão	p
Média	19,815	1,8145	0,0083	2,3145	0,0004
X1 (L)	2,163	2,2256	0,4335	2,8390	0,4804
X1 (Q)	1,095	2,6557	0,7201	3,3876	0,7596
X2 (L)	-18,119	2,2256	0,0148	2,8390	0,0014
X2 (Q)	3,494	2,6557	0,3189	3,3876	0,3496
X1 x X2	-0,100	3,1428	0,9775	4,0089	0,9811

$R^2 = 0,89446$; $p \leq 0,05$

Tabela C.15. Efeitos estatísticos obtidos para a perda de tocoferóis (L₅) para o modelo real

	Efeito	Erro puro		SS Residual	
		desvio padrão	p	desvio padrão	p
Média	19,864	1,8144	0,0082	2,3511	0,0004
X1 (L)	2,134	2,2190	0,4377	2,8754	0,4914
X1 (Q)	1,050	2,6370	0,7289	3,4171	0,7710
X2 (L)	-17,979	2,2110	0,0148	2,8652	0,0015
X2 (Q)	3,339	2,6061	0,3286	3,3771	0,3682
X1 x X2	-0,077	3,1427	0,9827	4,0725	0,9857

$R^2 = 0,89109$; $p \leq 0,05$

Tabela C.16. Desvios relativos calculados para a perda de tocoferóis (L_5) a partir do modelo codificado

Velocidade de rotação (rpm)	Md / Mc	L_5 experimentais	L_5 preditos	Desvios Relativos
220	1,35	14,65	12,42	15,22
79	1,35	12,84	12,42	3,27
220	0,65	35,99	30,54	15,15
79	0,65	33,98	30,54	10,13
250	1,00	20,34	21,48	-5,60
50	1,00	16,93	21,48	-26,87
150	1,50	10,46	8,71	16,77
150	0,50	31,58	34,25	-8,46
150	1,00	21,47	21,48	-0,04
150	1,00	21,82	21,48	1,56
150	1,00	16,21	21,48	-32,51

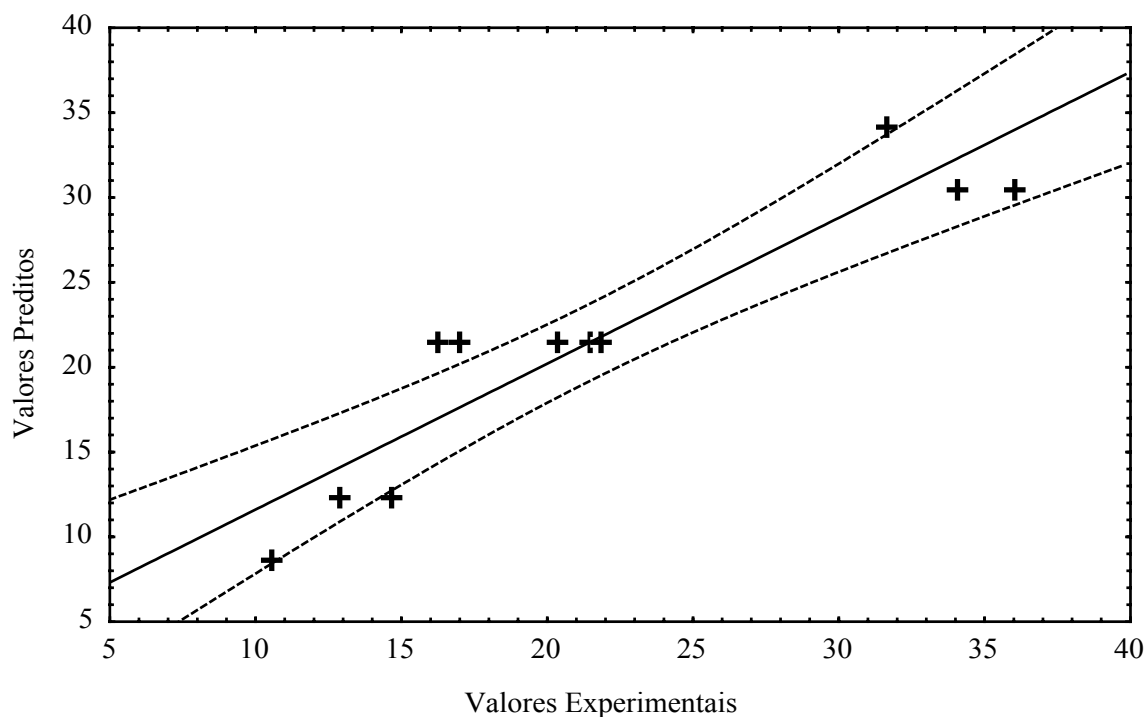


Figura C.7. Valores experimentais e preditos pelo modelo codificado para a perda de tocoferóis (L_5)

Tabela C.17. Desvios relativos calculados para a perda de tocoferóis (L_5) a partir do modelo real

Velocidade de rotação (rpm)	Md / Mc	L_5 experimentais	L_5 preditos	Desvios Relativos
220	1,35	14,65	12,49	14,75
79	1,35	12,84	12,49	2,73
220	0,65	35,99	30,47	15,34
79	0,65	33,98	30,47	10,33
250	1,00	20,34	21,48	-5,60
50	1,00	16,93	21,48	-26,87
150	1,50	10,46	8,64	17,43
150	0,50	31,58	34,32	-8,68
150	1,00	21,47	21,48	-0,04
150	1,00	21,82	21,48	1,56
150	1,00	16,21	21,48	-32,51

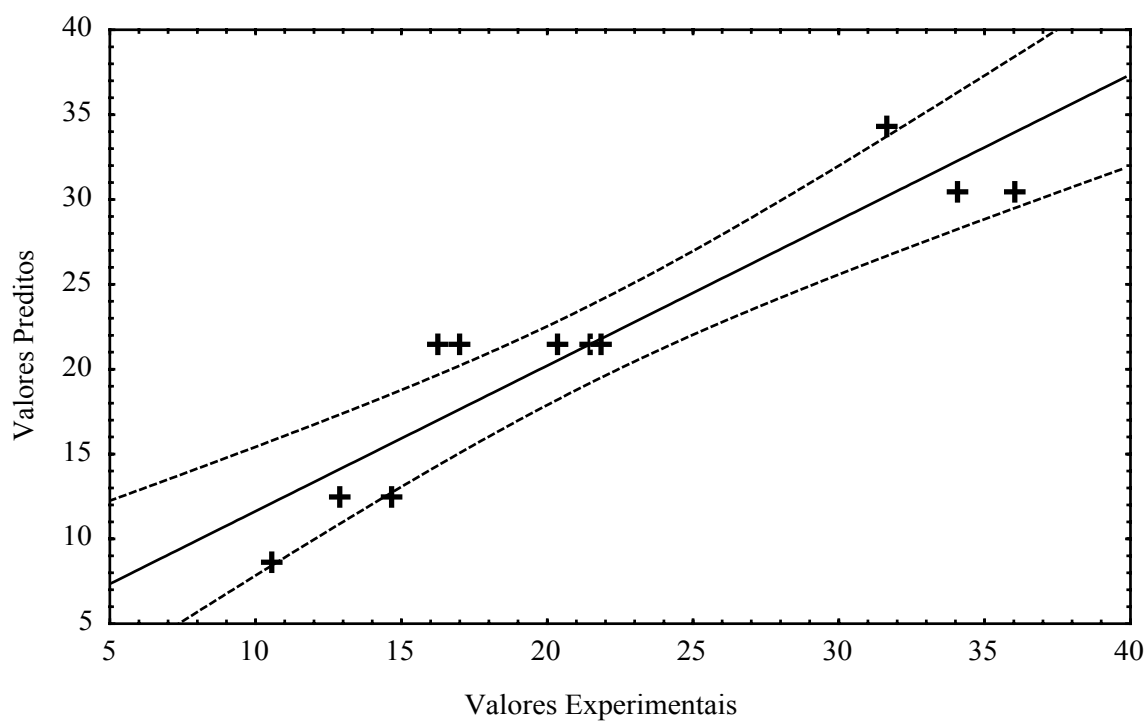


Figura C.8. Valores experimentais e preditos pelo modelo real para a perda de tocoferóis (L_5)

Tabela C.18. Efeitos estatísticos obtidos para o coeficiente de transferência de massa ($K_R \times a \times 10$) para o modelo codificado

	Efeito	Erro puro		SS Residual	
		desvio padrão	p	desvio padrão	p
Média	7,004	0,9167	0,0167	1,0598	0,0012
X1 (L)	3,175	1,1244	0,1059	1,2999	0,0585
X1 (Q)	-0,283	1,3417	0,8526	1,5512	0,8625
X2 (L)	2,492	1,1244	0,1570	1,2999	0,1134
X2 (Q)	0,105	1,3417	0,9450	1,5512	0,9489
X1 x X2	2,740	1,5877	0,2265	1,8356	0,1957

$R^2 = 0,70446$; $p \leq 0,05$

Tabela C.19. Efeitos estatísticos obtidos para o coeficiente de transferência de massa ($K_R \times a \times 10$) para o modelo real

	Efeito	Erro puro		SS Residual	
		desvio padrão	p	desvio padrão	p
Média	7,011	0,9166	0,0167	1,0666	0,0012
X1 (L)	3,159	1,1210	0,1062	1,3044	0,0600
X1 (Q)	-0,304	1,3322	0,8406	1,5502	0,8521
X2 (L)	2,458	1,1170	0,1588	1,2998	0,1172
X2 (Q)	0,086	1,3166	0,9540	1,5320	0,9576
X1 x X2	2,731	1,5878	0,2275	1,8475	0,1994

$R^2 = 0,70063$; $p \leq 0,05$

Tabela C.20. Desvios relativos calculados para o coeficiente de transferência de massa ($K_R \times a \times 10$) a partir do modelo codificado

Velocidade de rotação (rpm)	M_d / M_c	$K_R \times a \times 10$ experimentais	$K_R \times a \times 10$ preditos	Desvios Relativos
220	1,35	13,08	11,14	14,81
79	1,35	5,20	5,23	-0,53
220	0,65	6,64	5,91	10,98
79	0,65	4,24	5,48	-29,14
250	1,00	7,19	9,18	-27,64
50	1,00	5,50	4,70	14,53
150	1,50	7,63	8,70	-13,97
150	0,50	5,83	5,18	11,11
150	1,00	7,28	6,94	4,68
150	1,00	8,44	6,94	17,78
150	1,00	5,30	6,94	-30,93

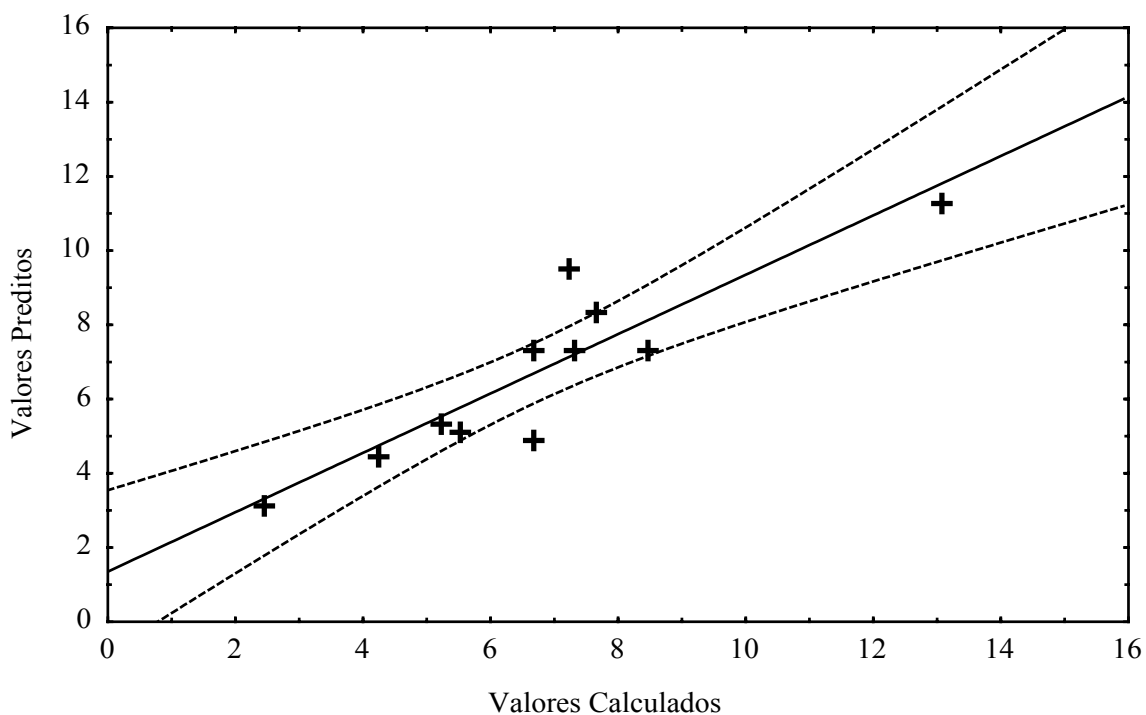


Figura C.9. Valores experimentais e preditos pelo modelo codificado para o coeficiente de transferência de massa ($K_R \times a \times 10$)

Tabela C.21. Desvios relativos calculados para o coeficiente de transferência de massa (K_R
 $\times a \times 10$) a partir do modelo real

Velocidade de rotação (rpm)	M_d / M_c	$K_R \times a \times 10$ experimentais	$K_R \times a \times 10$ preditos	Desvios Relativos
220	1,35	13,08	11,11	15,10
79	1,35	5,20	5,22	-0,32
220	0,65	6,64	5,92	10,90
79	0,65	4,24	5,49	-29,48
250	1,00	7,19	9,18	-27,71
50	1,00	5,50	4,70	14,47
150	1,50	7,63	8,71	-14,19
150	0,50	5,83	5,17	11,26
150	1,00	7,28	6,94	4,63
150	1,00	8,44	6,94	17,74
150	1,00	5,30	6,94	-31,00

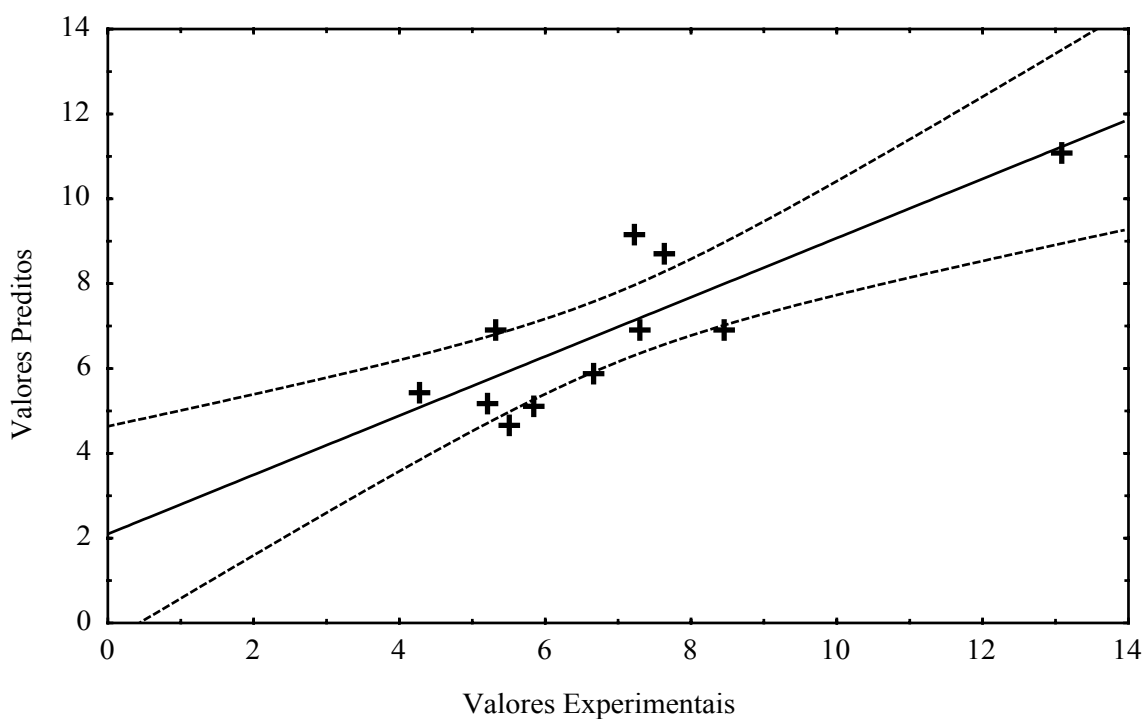


Figura C.10. Valores experimentais e preditos pelo modelo real para o coeficiente de transferência de massa ($K_R \times a \times 10$)

APÊNDICE D

Tabela D.1. Valores resultantes das análises de tocoferóis efetuadas nas correntes de saída dos ensaios de desacidificação de óleo de algodão em PRDC

Velocidade de rotação (rpm)	Md / Mc	Tocoferóis (ppm)	
		Refinado	Extrato
220	1,35	273,84	95,32
79	1,35	258,64	85,21
220	0,65	223,64	92,87
79	0,65	222,73	85,74
250	1,00	253,96	100,99
50	1,00	284,44	105,08
150	1,50	281,86	91,19
150	0,50	156,28	72,33
150	1,00	284,65	104,17
150	1,00	279,00	101,92
150	1,00	223,48	82,70

O óleo de algodão neutro utilizado continha $428,32 \pm 32$ ppm de tocoferóis totais em sua composição.

APÊNDICE E

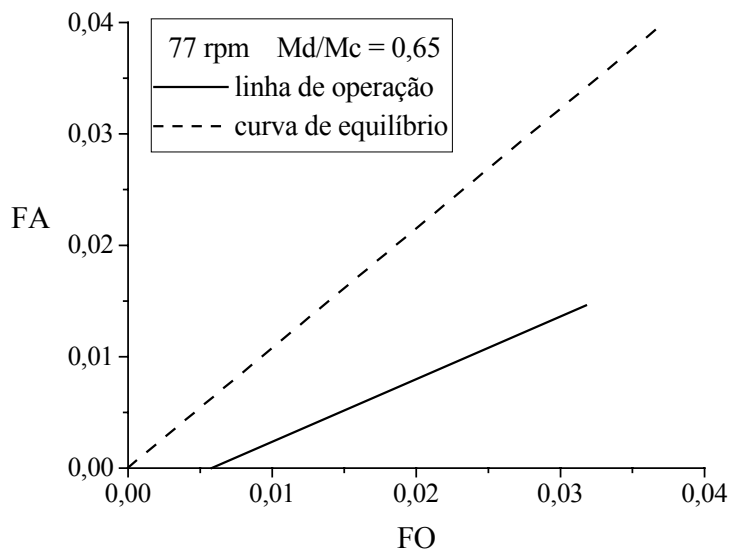


Figura E.1. Curva de equilíbrio e linha de operação para o experimento de desacidificação de óleo de algodão em PRDC com velocidade dos discos de 77 rpm e Md / Mc de 0,65

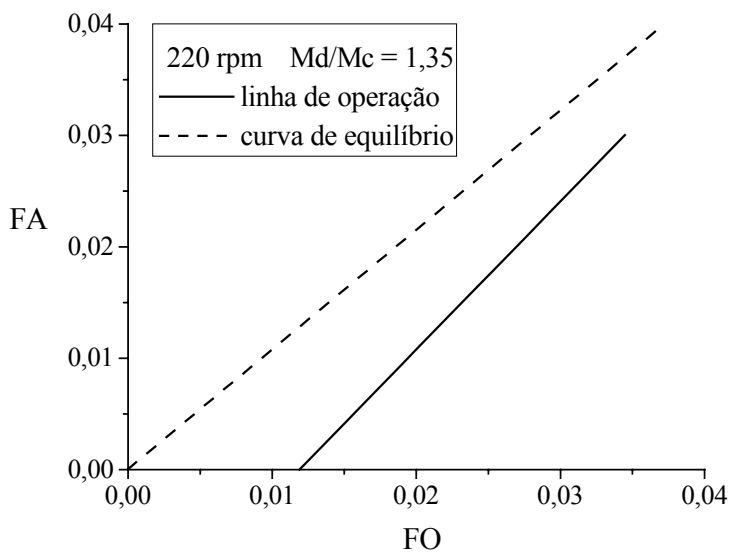


Figura E.2. Curva de equilíbrio e linha de operação para o experimento de desacidificação de óleo de algodão em PRDC com velocidade dos discos de 220 rpm e Md / Mc de 1,35