



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

MARCELA CRAVO FERREIRA

**AVALIAÇÃO DO USO DO ETANOL PARA A EXTRAÇÃO
SÓLIDO-LÍQUIDO DE ÓLEO DE SOJA E PARA A
PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO PELA ANÁLISE DO
EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO**

**CAMPINAS
2016**

MARCELA CRAVO FERREIRA

**AVALIAÇÃO DO USO DO ETANOL PARA A EXTRAÇÃO
SÓLIDO-LÍQUIDO DE ÓLEO DE SOJA E PARA A
PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO PELA ANÁLISE DO
EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO**

*Tese apresentada à Faculdade de
Engenharia de Alimentos da Universidade
Estadual de Campinas como parte dos
requisitos exigidos para obtenção do título
de Doutora em Engenharia de Alimentos.*

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista
Coorientadores: Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
Profa. Dra. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR
MARCELA CRAVO FERREIRA E
ORIENTADA PELO PROF. DR. EDUARDO
AUGUSTO CALDAS BATISTA.**

**CAMPINAS
2016**

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos
Claudia Aparecida Romano - CRB 8/5816

F413a Ferreira, Marcela Cravo, 1986-
Avaliação do uso do etanol para a extração sólido-líquido de óleo de soja e para a produção de biodiesel etílico pela análise do equilíbrio líquido-líquido / Marcela Cravo Ferreira. – Campinas, SP : [s.n.], 2016.

Orientador: Eduardo Augusto Caldas Batista.

Coorientador: Antonio José de Almeida Meirelles; Christianne Elisabete da Costa Rodrigues.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Extração por solventes. 2. Etanol. 3. Biodiesel. 4. Equilíbrio líquido-líquido. 5. UNIFAC, Método. I. Batista, Eduardo Augusto Caldas. II. Meirelles, Antonio José de Almeida; Rodrigues, Christianne Elisabete da Costa. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Evaluation of ethanol use for the solid-liquid extraction of soybean oil and for the ethylic biodiesel production by analysis of the liquid-liquid equilibrium

Palavras-chave em inglês:

Solvent extraction

Ethanol

Biodiesel

Liquid-liquid equilibrium

UNIFAC, Method

Área de concentração: Engenharia de Alimentos

Titulação: Doutora em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora:

Eduardo Augusto Caldas Batista [Orientador]

Irede Angela Lucini Dalmolin

Mariana Conceição da Costa

Moysés Naves de Moraes

Pedro de Alcântara Pessoa Filho

Data de defesa: 06-12-2016

Programa de Pós-Graduação: Engenharia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista

Universidade Estadual de Campinas

Membro Titular

Profa. Dra. Irede Angela Lucini Dalmolin

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Membro Titular

Profa. Dra. Mariana Conceição da Costa

Universidade Estadual de Campinas

Membro Titular

Prof. Dr. Moisés Naves de Moraes

Universidade Federal de São Carlos

Membro Titular

Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessoa filho

Universidade de São Paulo

Membro Titular

Profa. Dra. Cintia Bernardo Gonçalves

Universidade de São Paulo

Membro Suplente

Profa. Dra. Gisele Atsuko Medeiros Hirata

Universidade Federal de São Paulo

Membro Suplente

Dr. Renato Grimaldi

Universidade Estadual de Campinas

Membro Suplente

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

*“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é
senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria
menor se lhe faltasse uma gota.”
(Madre Teresa de Calcutá)*

À minha família, com carinho.

AGRADECIMENTOS

A minha família por todo amor, proteção e por todo apoio incondicional.

Ao Vinicius, obrigada pelo imenso incentivo e de poder contar com você acima de qualquer coisa.

Agradeço ao meu orientador professor Eduardo, pela oportunidade e confiança no meu trabalho e por todas as horas dispensadas em me ensinar.

Ao meu co-orientador professor Antonio Meirelles, pelas orientações durante esse trabalho e pela oportunidade de vivenciar um pouco de sua sabedoria.

A minha co-orientadora professora Christianne, por sempre me cativar e mesmo quando longe conseguir ser tão atenciosa.

Ao professor Martin Aznar por descomplicar a termodinâmica, e para mim um eterno exemplo de pessoa e professor.

Agradeço de forma muito especial a minha amiga Larissa, por todos os momentos bons e inesquecíveis compartilhados durante essa nossa jornada, e também pela compreensão e paciência nas horas mais difíceis, pelo seu incentivo, preocupação e carinho. A Irene pela amizade e por todos os momentos divertidos durante esses anos. Ao Gui por todo apoio, pelas inúmeras conversas, por sempre me ajudar e me ouvir. A Simone Shiozawa pela indescritível ajuda e pelo exemplo de paciência. Enfim, a esses 4 grandes amigos que a salinha 17 me deu, que me ajudaram a evoluir muito, como profissional e como ser humano, que tanto aprecio e que são meus amigos para toda vida. Adoro vocês!

À Taiana e a Tábata pela amizade e por sempre estarem dispostas a ajudar.

Aos colegas do EXTRAE, Lilian, Ariel, Simone, Gisele, Rafael, Klícia, Oscar, Rodrigo, Marina, Patrícia, Telma, Flávio, Gláucia, Paula, Júlia e Rapha, pelo companheirismo

Às amigas da república Andresa, Ana, Janaína e Gabriela pelo ótimo convívio e amizade.

À empresa Metalúrgica Metalquim Ltda., em especial ao Dr. Roberto Rinaldi, Marco Riera e Bruno Idiga, por todo apoio no desenvolvimento da coluna de extração.

Ao Prof. Dr. Charles Rubber de Almeida Abreu, pelo desenvolvimento e auxílio no programa em Fortran

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Nos últimos anos, a busca por fontes alternativas para atender crescentes demandas globais de energia está aumentando continuamente. O impacto ambiental causado pelos combustíveis fósseis tem estimulado o interesse por combustíveis renováveis, como o biodiesel e o etanol. O Brasil possui além da diversidade e da alta produtividade de óleos vegetais, um domínio tecnológico da produção de etanol via processo fermentativo, o que confere ao país, do ponto de vista econômico, grande vantagem na produção do biodiesel etílico. A produção desse biodiesel pode modificar a indústria de óleos e desenvolver um processo que envolva operações unitárias que sejam compartilhadas pela produção de óleo para fins alimentícios e para biocombustível, pode melhorar a eficiência e diminuir custos do processo. O etanol pode ser utilizado em diferentes etapas do processo, desde a extração do óleo da matriz oleaginosa, seguida pela desacidificação e na transesterificação. Neste contexto, este trabalho visou estudar o processo de extração de óleo de soja e o equilíbrio líquido-líquido (ELL) da etapa de transesterificação do biodiesel. Foram realizados experimentalmente ensaios de extração sólido-líquido de óleo de soja utilizando etanol como solvente que permitiram verificar que o processo é limitado pela solubilidade do óleo no solvente na temperatura de operação. Foi realizado a simulação da extração sólido-líquido em contracorrente obtendo concentração de óleo residual no refinado final inferior a 0,5 %. Além disso, foi realizada a determinação teórica da vazão mínima de solvente e verificou-se que na extração utilizando-se hexano é possível trabalhar com vazões de solvente mais baixas. No que concerne ao equilíbrio líquido-líquido de sistemas envolvidos na produção de biodiesel, novos dados de equilíbrio líquido-líquido foram obtidos para sistemas presentes na transesterificação de óleos vegetais. Notou-se que com o aumento da temperatura e da concentração de mono e diacilgliceróis, a solubilidade de ambas as fases aumenta. Dados de equilíbrio líquido-líquido de substâncias puras da produção de biodiesel foram obtidos e novos parâmetros de interação do modelo UNIFAC foram reajustados. Diferentes matrizes de parâmetros UNIFAC foram testadas para a predição do equilíbrio líquido-líquido de sistemas envolvidos na etanólise, e uma matriz de parâmetros da literatura foi capaz de diminuir significativamente os valores dos desvios entre os dados experimentais e os calculados. Dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas reais obtidos no decorrer da reação de transesterificação foram obtidos, e foi possível verificar a região bifásica durante a etanólise e a distribuição dos acilgliceróis parciais nas fases.

Palavras-chave: Extração por solventes; Etanol; Biodiesel; Equilíbrio líquido-líquido; Método UNIFAC.

ABSTRACT

Nowadays, the search for alternative sources to meet the global energy demand is continuously increasing. The environmental impact caused by fossil fuels has spurred interest in renewable fuels such as biodiesel and ethanol. Brazil, besides having a high diversity and productivity of vegetable oils, masters the technology in production of ethanol by fermentation processes, which gives the country, from an economic point of view, an advantage in the production of ethylic biodiesel. The production of biodiesel can modify the oil industry and develop a process that involves unit operations that are shared by the production of oil for food and for ethyl biodiesel, improving efficiency and reducing process costs. Ethanol can be used in different stages of the process, from the extraction of oil from oleaginous matrix, followed by deacidification and transesterification. In this context, this work aimed at studying the process of soybean oil extraction and the liquid-liquid equilibrium (LLE) of the biodiesel transesterification step. It was performed solid-liquid extractions of soybeans using ethanol as solvent that allowed verifying that the process is limited by the oil solubility in the solvent at the operating temperature. The simulation of the solid-liquid countercurrent extraction was carried out obtaining residual oil concentration in the final raffinate lower than 0.5%. Furthermore, the minimum flow of solvent was theoretically determined and it was found that extraction with hexane allows working with lower solvent flow rates. As regards the liquid-liquid equilibrium systems involved in the production of biodiesel, new liquid-liquid equilibrium (LLE) data were obtained for systems present in the transesterification of vegetable oils. It was noted that with the increase in temperature and diacylglycerol and monoacylglycerol concentration, solubility of both phases increased. New liquid-liquid equilibrium experimental measurements were obtained for systems composed of pure substances and data were used to estimate UNIFAC parameters. Different sets of UNIFAC binary interaction parameters were used to test the prediction of the liquid-liquid equilibrium of systems involved in the ethanolysis and a set of parameters, obtained from literature, was able to significantly decrease the values of the deviations between experimental and calculated data. Liquid-liquid equilibrium data for real systems obtained during the transesterification reaction were obtained and it was possible to verify biphasic region during ethanolysis and phases distribution of partial acylglycerol.

Keywords: Solvent extraction; Ethanol; Biodiesel; Liquid-liquid equilibrium; UNIFAC method.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Etapas do processamento de óleo de soja bruto e farelo.	24
Figura 2. Reação de transesterificação. R', R'' e R''' são cadeias de ácidos graxos.....	27
Figura 3. Etapas da reação de transesterificação.	27
Figura 4. Diagrama do processo de produção de biodiesel	28
Figura 5. Esquema da unidade de extração sólido-líquido.....	36
Figura 6. Unidade de extração sólido-líquido.	37
Figura 7. Estruturas de telas metálicas utilizadas na (a) base e no (b) topo da coluna.....	37
Figura 8. Amostrador para coleta de extrato ao longo do tempo.	38
Figura 9. Esquema da extração sólido-líquido contracorrente de 3 estágios.....	41
Figura 10. Esquema da extração sólido-líquido contracorrente de 5 estágios.....	42
Figura 11. Representação esquemática da extração em contracorrente com n estágios.....	44
Figura 12. Diagrama esquemático dos experimentos de equilíbrio líquido-líquido.....	51
Figura 13. Diagrama esquemático do experimento de equilíbrio durante a transesterificação.	59
Figura 14. Soja expandida: (a) <i>in natura</i> (b) tamanhos de partículas entre <i>mesh</i> 3,5 e 8.....	60
Figura 15. Cinética de extração de óleo de soja em diferentes condições de processo.....	62
Figura 16. Cinética de extração de óleo de soja a 60 °C	64
Figura 17. Teor mássico de óleo nas fases extrato e refinado em um estágio de extração, a 60 °C.	66
Figura 18. Teor mássico de óleo nas fases extrato e refinado na condição de equilíbrio a 60 °C: ○: soja expandida; Δ: soja expandida seca.....	68
Figura 19. Diagrama de equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de soja + água + etanol a 60 °C.....	69
Figura 20. Comparação dados de ELL do sistema óleo de soja + água + etanol a 60 °C	70
Figura 21. Teor mássico de óleo na fase extrato de cada etapa da extração (Contracorrente simulada 3 estágios)	72
Figura 22. Teor mássico de óleo residual na fase refinado de cada etapa da extração (Contracorrente simulada 3 estágios)	73
Figura 23. Perfil de extração de óleo ao longo dos estágios (Contracorrente simulada 3 estágios)	74

Figura 24. Teor de óleo na fase refinado ao longo dos estágios (Contracorrente simulada 3 estágios).....	74
Figura 25. Teor de óleo nas fases extrato: (Contracorrente simulada 3 estágios).....	75
Figura 26. Teor mássico de óleo na fase extrato de cada etapa da extração (Contracorrente simulada 5 estágios).	77
Figura 27. Teor mássico de água na fase extrato de cada etapa da extração (Contracorrente simulada 5 estágios).	78
Figura 28. Teor mássico de óleo residual na fase refinado de cada etapa da extração (Contracorrente simulada 5 estágios).	78
Figura 29. Extratos E_{35}' , E_{34}' , E_{33}' , E_{32}' e E_{31}' da extração contracorrente simulada 5 estágios.	79
Figura 30. Perfil de extração de óleo ao longo dos estágios (Contracorrente simulada 5 estágios).	80
Figura 31. Perfil de extração de água ao longo dos estágios (Contracorrente simulada 5 estágios).....	81
Figura 32. Teor de óleo na fase refinado ao longo dos estágios (Contracorrente simulada 5 estágios).....	81
Figura 33. Perfil de extração de ácidos graxos livres ao longo dos estágios (Contracorrente simulada 5 estágios).	82
Figura 34. Relação de equilíbrio entre as fases refinado e extrato:.....	84
Figura 35. Representação da extração em contracorrente simulada 3 estágios 90 minutos.....	85
Figura 36. Representação da extração em contracorrente simulada 3 estágios 20 minutos.....	86
Figura 37. Representação da extração em contracorrente simulada 5 estágios.....	86
Figura 38. Número de estágios ideais e teor de óleo no extrato final em função da razão S/F	87
Figura 39. Curva de equilíbrio e retas de operação para: (a) $S/F= 2,622$	89
Figura 40. Curva de equilíbrio e retas de operação com hexano para: (a) $S/F= 0,4$:	90
Figura 41. Equilíbrio Líquido-Líquido para o sistema TAG_Canola [1] + DAG_A [2] + MAG_A [3] + Etanol [6] a 30 °C. Explícito em MAG.	100
Figura 42. Equilíbrio Líquido-Líquido para o sistema TAG_Canola [1] + DAG_A [2] + MAG_A [3] + Etanol [6] a 30 °C. Explícito em DAG.....	100

Figura 43. Equilíbrio Líquido-Líquido para o sistema TAG_Milho [1] + DAG_B [2] + MAG_B [3] + Etanol [5] a 30 °C.....	101
Figura 44. Equilíbrio Líquido-Líquido para o sistema TAG_Canola [1] + DAG_A [2] + MAG_A [3] + Oleato de etila [4] + Ácido oleico [5] + Etanol [6] a 30 °C	102
Figura 45. Equilíbrio Líquido-Líquido para o sistema TAG_Milho [1] + DAG_B [2] + MAG_B [3] + Linoleato de etila [4] + Etanol [5] a 30 °C.	102
Figura 46. Coeficiente de distribuição médio a 30 e 45 °C.....	103
Figura 47. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema Trioleína + Ácido linoleico + Etanol a 45 °C.....	106
Figura 48. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema Trioleína + Monolaurina + Etanol a 45 °C:.....	107
Figura 49. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema Trioleína + Dilaurina + Etanol a 45 °C:.....	107
Figura 50. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema Trioleína + Oleato de etila + Etanol a 45 °C:.....	108
Figura 51. Equilíbrio Líquido-Líquido para o sistema Óleo de girassol alto oleico + diacilglicerol + monoacilglicerol + oleato de etila + ácido oleico + etanol:.....	110
Figura 52. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema TAG_azeite + DAG_azeite + Ácido_azeite + Ácido_cáprico + Etanol a 30 °C:	116
Figura 53. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema TAG_girassol + DAG_girassol + DAG_Laurico + MAG_Láurico + Etanol a 30 °C:	117
Figura 54. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema TAG_coco + Éster capróico + Etanol a 30 °C:.....	117
Figura 55. Comparação dos dados experimentais e calculados para os componentes do sistema TAG_azeite + DAG_azeite + Ácido_azeite + Ácido_cáprico + Etanol expressos em termos de TAG nas fases oleosa (a) e alcoólica (b) e em termos de DAG nas fases oleosa (c) e alcoólica (d):	120
Figura 56. Comparação dos dados experimentais e calculados para os componentes do sistema TAG_girassol + DAG_girassol + DAG_Láurico + MAG_Láurico + Etanol expressos em termos de TAG nas fases oleosa (a) e alcoólica (b) e em termos de DAG nas fases oleosa (c) e alcoólica (d).....	121

Figura 57. Comparação dos dados experimentais e calculados para os componentes do sistema TAG_coco + Éster capróico + Etanol expressos em termos de TAG nas fases oleosa (a) e alcoólica (b) e em termos de DAG nas fases oleosa (c) e alcoólica (d)	122
Figura 58. Separação de fases no início da reação de transesterificação.	126
Figura 59. Equilíbrio Líquido-Líquido da mistura reacional (NaOH: 0,02 %) Explícito em MAG.....	129
Figura 60. Equilíbrio Líquido-Líquido da mistura reacional (NaOH: 0,02 %) Explícito em DAG	129
Figura 61. Equilíbrio Líquido-Líquido da mistura reacional (NaOH: 0,02 %) Explícito em Éster	130
Figura 62. Equilíbrio Líquido-Líquido da mistura reacional (NaOH: 0,5 %): (●) dados experimentais.....	131
Figura 63. Diagrama pseudo-ternário do equilíbrio líquido-líquido para a transesterificação com diferentes concentrações de catalisador.....	132

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição em ácidos graxos de óleo de soja (O'Brien, 2009).	23
Tabela 2. Razão sólido:solvente utilizada nos experimentos de um estágio de extração.....	40
Tabela 3. Balanços globais de massa para cada estágio.	45
Tabela 4. Composição química da soja expandida.....	60
Tabela 5. Coeficientes de transferência de massa e concentrações no equilíbrio calculadas pelo modelo de So e MacDonald (1986) para cinética de extração de óleo de soja a 60 °C.	63
Tabela 6. Resultados das análises para os experimentos de extração em um estágio.	65
Tabela 7. Resultados das análises para os experimentos de extração em um estágio para a soja expandida seca.	67
Tabela 8. Dados de equilíbrio líquido-líquido óleo de soja refinado [1] + água [2] + etanol [3] a 60 °C.	69
Tabela 9. Composição das misturas em ácidos graxos (% mássica).	91
Tabela 10. Composição dos reagentes graxos (% mássica).	92
Tabela 11. Composição estimada das misturas graxas (Triacilglicerol).	93
Tabela 12. Composição estimada das misturas graxas (Acilglicerol parcial).	94
Tabela 13. Dados de ELL para o sistema TAG_ milho [1] + DAG_B [2] + MAG_B [3] + Linoleato de etila [4] + Etanol [5] ^a	96
Tabela 14. Dados de ELL para o sistema TAG_ Canola[1] + DAG_A[2] + MAG_A[3] + Oleato de etila [4] + Ácido oleico[5] +Etanol[6] ^a	97
Tabela 15. Parâmetros de interação NRTL.	98
Tabela 16. Desvios médios entre as composições calculadas e experimentais.	99
Tabela 17. Dados de Equilíbrio líquido-líquido para o sistema Trioleína [1] + Ácido Linoleico [2] + Etanol [3] a 45 °C.	104
Tabela 18. Dados de Equilíbrio líquido-líquido para o sistema Trioleína [1] + Monolaurina[2] + Etanol [3] a 45 °C.....	104
Tabela 19. Dados de Equilíbrio líquido-líquido para o sistema Trioleína [1] + Dilaurina [2] + Etanol [3] a 45 °C.	105
Tabela 20. Dados de Equilíbrio líquido-líquido para o sistema Trioleína [1] + Oleato de etila [2] + Etanol [3] a 45 °C.	105
Tabela 21. Parâmetros de interação do modelo UNIFAC reajustados.	105

Tabela 22. Desvio médio entre as composições calculadas e experimentais.	106
Tabela 23. Desvios calculados para sistemas da literatura contendo acilgliceróis parciais. ..	109
Tabela 24. Composição dos óleos vegetais em ácidos graxos (% mássica).	112
Tabela 25. Composição dos componentes graxos (% mássica).	112
Tabela 26. Composição provável em triacilgliceróis.	113
Tabela 27, Composição provável em diacilgliceróis.	114
Tabela 28. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema TAG_azeite [1] + DAG_azeite [2]+Acido_azeite [3] + ácido_cáprico [4] + Etanol [5] a 30 °C.	115
Tabela 29. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema TAG_girassol [1] + DAG_girassol [2]+DAG_Laurico [3] + MAG_Laurico [4] + Etanol [5] a 30 °C.	115
Tabela 30. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema TAG_coco [1] + Éster caprónico [2] + Etanol [3] a 30 °C.	116
Tabela 31. Desvios entre os dados experimentais e calculados.	118
Tabela 32. Porcentagem mássica de ácidos graxos provenientes do azeite de oliva nas fases, valores experimentais.	118
Tabela 33. Porcentagem mássica de ácidos graxos provenientes do óleo de girassol nas fases, valores experimentais.	119
Tabela 34. Porcentagem mássica de ácidos graxos provenientes do óleo de coco nas fases, valores experimentais.	119
Tabela 35. Desvio médio absoluto para os sistemas com os componentes considerados.	122
Tabela 36. Composição em ácidos graxos do óleo de soja refinado (% mássica).	123
Tabela 37. Composição provável em triacilglicerol.	124
Tabela 38. Composição provável em diacilglicerol.	125
Tabela 39. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema reacional de transesterificação de óleo de soja (0,02% NaOH) composto por TAG [1] + DAG [2] + MAG [3] + Ácido graxo [4] + Biodiesel [5] + Etanol [6] a 30 °C.	126
Tabela 40. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema reacional de transesterificação de óleo de soja (0,5% NaOH) composto por TAG [1] + DAG [2] + MAG [3] + Ácido graxo [4] + Biodiesel [5] + Glicerol [6] + Etanol [7] a 30 °C.	128
Tabela 41. Desvio entre os dados experimentais e calculados para os sistemas de equilíbrio da reação de transesterificação a 30 °C.	130

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	Introdução e Objetivos	17
CAPÍTULO 2	Revisão Bibliográfica	20
2.1	Extração de óleos vegetais	20
2.1.1	Soja e óleo de soja	22
2.2	Produção de biodiesel	25
2.2.1	Equilíbrio líquido-líquido (ELL) na produção de biodiesel	29
CAPÍTULO 3	Material e Métodos	34
3.1	Extração de óleo de soja com etanol	34
3.1.1	Caracterização da matéria-prima	35
3.1.2	Ensaio de extração sólido-líquido	35
3.1.3	Análises das fases resultantes do processo de extração sólido-líquido	42
3.1.4	Determinação do número de estágios ideais do extrator em contracorrente	44
3.1.5	Vazão mínima de solvente	47
3.1.6	Equilíbrio líquido-líquido sistemas soja + etanol + água	48
3.2	Equilíbrio Líquido-Líquido na produção de biodiesel	49
3.2.1	Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo triacilgliceróis (óleo de canola e milho), diacilgliceróis, monoacilgliceróis, ácidos graxos, éster e etanol	50
3.2.2	Equilíbrio líquido-líquido para sistemas modelo e ajuste dos parâmetros do modelo UNIFAC	55
3.2.3	Predição do equilíbrio líquido-líquido para sistemas contendo triacilgliceróis, monoacilgliceróis, diacilgliceróis, ácidos graxos e ésteres.	56
3.2.4	Etanólise de óleos vegetais: equilíbrio de fases durante a transesterificação	57
CAPÍTULO 4	Resultados e Discussão	60
4.1	Estudo da extração de óleo de soja com etanol	60
4.1.1	Caracterização da matéria-prima: soja expandida	60

4.1.2	Cinética de extração	61
4.1.3	Estudo do processo de extração em um estágio	64
4.1.4	Ensaio de extração sólido-líquido de óleo de soja em sistema simulado de múltiplos estágios em contracorrente	71
4.1.5	Determinação do número de estágios ideais de um extrator contínuo contracorrente	82
4.1.6	Determinação da taxa mínima de solvente.....	88
4.2	Equilíbrio Líquido-Líquido na produção de biodiesel etílico	91
4.2.1	Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo triacilgliceróis (óleo de canola e milho), diacilgliceróis, monoacilgliceróis, ácidos graxos, éster e etanol a 30 e 45 °C.....	91
4.2.2	Equilíbrio líquido-líquido para os sistemas composto por Trioleína + ácido graxo/ acilgliceróis parciais/éster + etanol: dados experimentais e modelagem UNIFAC	104
4.2.3	Equilíbrio líquido-líquido para sistemas contendo triacilgliceróis, monoacilgliceróis, diacilgliceróis, ácidos graxos e ésteres: dados experimentais e predição.....	111
4.2.4	Etanolise de óleos vegetais: equilíbrio de fases durante a transesterificação	123
CAPÍTULO 5	Conclusões	134
CAPÍTULO 6	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	136
CAPÍTULO 7	Referências	137
APÊNDICE A	- Tabelas de resultados dos ensaios de extração sólido-líquido.....	145
APÊNDICE B	- Partição multicomponente nas fases	148
APÊNDICE C	- Partição multicomponente nas fases – composição das classes de compostos graxos: TAGs, DAGs, MAGs e ácidos graxos livres normalizadas em base livre dos outros componentes	153

CAPÍTULO 1 Introdução e Objetivos

Atualmente, a principal fonte energética que movimenta o setor de transportes, responsável pela distribuição de alimentos, bens de consumo, transporte de pessoas dentre outras aplicações de grande importância para a economia brasileira é o óleo diesel. O óleo diesel é um combustível fóssil, derivado do petróleo. A combustão de combustíveis fósseis, como diesel e gasolina, constitui uma das principais causas da emissão de gás carbônico, considerado o principal componente causador do efeito estufa.

Além dos combustíveis fósseis serem extremamente poluidores e não renováveis, estas fontes possuem previsão de esgotamento em um futuro próximo. Por este motivo, fontes alternativas de energia economicamente viáveis, ambientalmente menos ofensivas e, principalmente, renováveis ganham cada vez mais destaque.

Diante deste cenário, o biodiesel, que é um substituto do diesel de petróleo, que pode ser produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais tem se tornado uma notável alternativa para substituição dos combustíveis fósseis na matriz energética mundial.

Biodiesel é definido como ésteres alquílicos de ácidos graxos produzidos pela reação de transesterificação alcoólica de óleos e gorduras, com álcoois de cadeia curta - metanol ou etanol - na presença, ou não de catalisadores.

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP estabelece que, para ser usado em motores de combustão interna, o biodiesel deve ser composto de ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, e deve atender a uma série de especificações contidas na resolução ANP nº 14 (ANP, 2015).

Dentre as fontes de óleos vegetais para a produção de biodiesel, a soja é responsável por mais de 82 % da produção no Brasil, de acordo com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2015). Em 2015, a soja contribuiu com 61 % da produção de oleaginosas mundial (Soystats, 2016), possuindo uma posição de destaque no agronegócio mundial.

O processo de extração do óleo de soja baseia-se no arraste dos componentes oleosos por um solvente, seguido de etapas subsequentes de purificação e refino do óleo. O solvente mais amplamente utilizado na extração de óleos vegetais é o hexano. Sendo um derivado de petróleo, de alta toxicidade e inflamabilidade, além de um grande agente poluidor

do meio ambiente. Para substituir o hexano na etapa de extração, solventes alternativos têm sido estudados, preferencialmente solventes obtidos de fontes renováveis. O etanol surgiu como substituto do hexano em consequência da sua produção em larga escala no Brasil. Seu grande potencial se deve ao fato de ser produzido por via biotecnológica, além de ser considerado seguro para a saúde humana (Rodrigues, 2011).

O álcool utilizado predominantemente no mundo para a produção de biodiesel é o metanol. A razão desta escolha deve-se ao baixo preço atribuído a este álcool na maioria dos países. Porém, em países como o Brasil, a disponibilidade de matéria-prima e a tecnologia permite a produção economicamente viável do etanol por processos fermentativos, tornando o biodiesel etílico um produto em potencial (Knothe, Van Gerpen e Krahl, 2005).

A produção de biodiesel pela rota etílica apresenta algumas dificuldades relacionadas à separação de fases, associadas à etapa reacional, devido à restrição de solubilidade entre os triacilgliceróis e etanol, além de problemas relativos às etapas de purificação, em função da maior presença de etanol em ambas as fases e formação de ponto de azeotropia homogêneo entre etanol e água, que impossibilita a purificação do etanol em excesso por destilação convencional. Atualmente, a rota etílica para a produção de biodiesel ainda não é muito explorada, devido a essas dificuldades técnicas e uma série de outros obstáculos. Portanto, um estudo dos principais pontos críticos deste processo é necessário para viabilizar a utilização do etanol em diferentes etapas da produção do biodiesel.

Assim, este trabalho teve como objetivo geral o estudo da utilização do etanol na produção de biodiesel, no processo de extração do óleo de soja e em sistemas reacionais de etanolise. Para atingir o objetivo geral, os objetivos específicos foram:

- ✓ Montar uma unidade de extração sólido-líquido em escala laboratorial;
- ✓ Realizar ensaios de extração sólido-líquido com etanol para obtenção de óleo soja;
- ✓ Realizar a caracterização dos extratos obtidos nos ensaios de extração sólido-líquido e calcular o número de estágios necessários para obter um produto dentro de especificações pré-determinadas e avaliar a viabilidade do processo;
- ✓ Determinar experimentalmente dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas envolvidos na etapa de produção do biodiesel etílico por transesterificação, estudando sistemas compostos por óleo vegetal (milho e canola) + diacilgliceróis + monoacilgliceróis + ésteres etílicos + ácidos graxos + etanol;

- ✓ Determinar experimentalmente dados de equilíbrio líquido-líquido de substâncias puras envolvidas na etapa de produção do biodiesel etílico por transesterificação e reajuste de parâmetros UNIFAC a partir desse conjunto de dados;
- ✓ Determinar experimentalmente dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas envolvidos na etapa de produção do biodiesel etílico por transesterificação e avaliar a capacidade preditiva de parâmetros UNIFAC desse trabalho e da literatura analisando a distribuição dos compostos nas fases;
- ✓ Determinar dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas reais obtidos durante a reação de transesterificação homogênea básica;

Através desses objetivos pretende-se auxiliar no desenvolvimento de uma rota etílica para produção de biodiesel que seja compatível com a produção de óleo para fins alimentícios. O principal intuito desta proposta é inserir o etanol desde a primeira etapa do processo, que consiste da extração do óleo da fonte oleaginosa. O óleo extraído com etanol seria utilizado para fins alimentícios (passando pelas demais etapas de refino) e também na produção de biodiesel, na forma de extrato (óleo + solvente). Utilizar o mesmo solvente em todas as etapas da cadeia de produção de óleos vegetais e do biodiesel contribui para o projeto de equipamentos e otimização de processos, com impacto positivo nos custos de implantação e operação.

CAPÍTULO 2 Revisão Bibliográfica

2.1 Extração de óleos vegetais

A extração do óleo contido nos materiais oleaginosos pode ser via prensagem mecânica, por meio de emprego de solvente ou por combinação destes dois métodos, sendo que as características do material oleaginoso determinam qual método será empregado. O método combinado de pré-prensagem seguido de extração por solvente é normalmente utilizado para sementes com alto teor de óleo (acima de 35 %), como o milho, o algodão, o girassol e a linhaça (Rodrigues, 2011). Para grãos com baixo teor de óleo como a soja, a extração direta com solvente é o caminho mais viável (Anderson, 2005).

A extração sólido-líquido é caracterizada pela extração do material solúvel contido em uma matriz sólida, utilizando um solvente específico (Takeuchi *et al.*, 2008). A extração de óleos vegetais por solvente consiste em um processo de transferência de massa de uma fase para a outra, envolvendo mecanismos de lixiviação, lavagem, difusão e diálise (Becker, 1978; Williams, 2005).

Atualmente, utilizam-se nas indústrias extratores contínuos de múltiplos estágios, onde a matriz sólida com alto teor de óleo é colocada em contato em contracorrente com solvente puro. Em virtude do gradiente de concentração, a fase solvente se enriquece continuamente com o componente solúvel (Sawada, 2012).

Segundo Kemper (2005), seis parâmetros afetam o desempenho de um equipamento de extração por solvente:

- (i) Tempo de contato: o tempo de residência (o tempo total que o material oleaginoso permanece no extrator) é uma variável crucial para maximizar a eficiência da extração e minimizar a quantidade de óleo residual no material oleaginoso;
- (ii) Tamanho de partícula: a redução do tamanho das partículas diminui a distância que o solvente e o óleo devem percorrer ao se difundirem para dentro e fora do grão. Logo, os resultados desejados de extração podem ser obtidos com menor tempo de contato, ou se mantidos os valores de todas as outras variáveis, pode-se utilizar extratores de menor volume;
- (iii) Temperatura de extração: com o aumento da temperatura, ocorre o aumento da taxa difusional do óleo+solvente através das células do material oleaginoso. Sendo assim, para

a otimização de um extrator é necessário operá-lo a temperaturas tanto mais altas quanto possível;

- (iv) Fluxo de solvente/extrato: o fluxo de solvente/extrato deve ser tal que todos os espaços vazios entre as partículas de material oleaginoso estejam preenchidos com extrato;
- (v) Número de estágios de extração: na maioria das aplicações de extração, o material oleaginoso tem cerca de 20 % de óleo e a extração é considerada eficiente quando o teor residual de óleo na matriz sólida é de até 0,5 %. Quanto maior o número de estágios, maior a eficiência teórica de extração. Comercialmente, a maioria dos extratores possui na faixa de cinco a nove estágios;
- (vi) Retenção de solvente: após a extração, o material sólido deve ser drenado por gravidade. Depois da drenagem, o solvente retido com o material sólido está na faixa de 25 % a 35 %. Um tempo adequado de drenagem é a forma mais econômica para minimizar a retenção.

Segundo Takeuchi *et al.* (2008) outros fatores que podem influenciar na taxa de extração são a umidade da matriz sólida (que irá influenciar a transferência de massa) e o tipo de solvente. O desempenho da extração é afetado consideravelmente pelas propriedades físicas e químicas do solvente empregado. A seleção do solvente deve considerar a seletividade e a capacidade deste em dissolver o soluto, assim como a tensão interfacial, viscosidade, estabilidade, reatividade, toxicidade e custo.

Comercialmente, o solvente mais largamente empregado na extração de óleos é uma mistura de isômeros de hexano conhecida como hexana. Porém seu uso vem sendo questionado, por ser um produto tóxico, inflamável e obtido de fonte não renovável. Por tais motivos, pesquisas têm sido desenvolvidas na busca de solventes alternativos, que apresentam desempenho aceitável e que, também, proporcionem maior segurança do ponto de vista do processo e do alimento.

Inúmeros tipos de solventes têm sido propostos para substituir o hexano tais como aldeídos, cetonas e álcoois (Johnson e Lusas, 1983). O etanol já foi proposto como solvente para extração de óleo de soja por diversos autores (Beckel, Belter e Smith, 1948; Arnold e Choudhury, 1962; Becker, 1978; Gandhi *et al.*, 2003; Rodrigues *et al.*, 2011; Sawada, 2012; Toda, Sawada e Rodrigues, 2016).

A vantagem de se usar etanol no lugar da hexana é seu ponto de fulgor mais elevado, além de ser um solvente de grau alimentício e que pode ser obtido à partir de fontes renováveis. A desvantagem no uso do etanol é sua temperatura de ebulição ser mais elevada, fazendo com que maior montante de energia seja gasto na remoção do solvente do extrato.

Diversos estudos reportam o emprego do etanol na extração de óleos vegetais. Johnson e Lusas (1983) descrevem que a solubilidade de óleos vegetais em etanol depende da temperatura e da hidratação do álcool. Por exemplo, nas temperaturas superiores a 70 °C, o óleo de soja é miscível no etanol absoluto. Por outro lado, em concentrações baixas de álcool e alto teor de água, o solvente torna-se mais polar e, deste modo, o óleo apresenta uma solubilidade reduzida. Não obstante, a capacidade de extrair compostos como fosfolipídeos, pigmentos e açúcares aumenta ao aumentar o teor de água na mistura.

Segundo Rittner (1992), existe uma forte atração entre o álcool (solvente polar) e a superfície do material sólido submetido à extração. Estudos de extração sólido-líquido utilizando etanol como solvente para óleo de milho (Chien *et al.*, 1990; Hojilla-Evangelista e Johnson, 2002; Kwiatkowski e Cheryan, 2002; Navarro *et al.*, 2016) e óleo de farelo de arroz (Rodrigues e Oliveira, 2010; Oliveira, Garavazo e Rodrigues, 2012; Oliveira *et al.*, 2012) mostraram que independentemente da matéria-prima, o aumento da hidratação do etanol suprime fortemente a extração do óleo.

Outro aspecto de suma importância no estudo da extração por solvente é a determinação de dados de equilíbrio sólido-líquido. Estes dados são necessários para o *design* e a simulação de extratores para a agroindústria de óleos vegetais, permitindo calcular o número de estágios teóricos requeridos para atingir um determinado teor de lipídeo residual na fase sólida. Atualmente, são encontrados poucos dados de equilíbrio relacionados à extração de óleos vegetais utilizando etanol. Freitas e Lago (2007) determinaram dados de equilíbrio sólido-líquido para extração de óleos de café e girassol com etanol, no qual os dados são representados por diagramas de solubilidade e curvas de distribuição.

2.1.1 Soja e óleo de soja

A soja ocupa um lugar de destaque dentro do agronegócio mundial, sendo que em 2015, a soja representou 61 % da produção mundial de oleaginosas (Soystats, 2016).

Atualmente, os Estados Unidos é o primeiro produtor mundial de soja, seguido pelo Brasil (USDA, 2016).

A soja (*Glycine max*) é um grão muito versátil que dá origem a produtos e subprodutos muito usados pela agroindústria, indústria química e de alimentos. Apesar de poder ser consumida como um vegetal ou aplicada em ingredientes de diversos produtos, seu uso mais conhecido, no entanto, é como óleo refinado, obtido a partir do óleo bruto (EMBRAPA, 2016).

O óleo de soja é um dos principais óleos vegetais em termos de produção e consumo. Em 2015 o consumo mundial de óleo de soja bateu a marca de 29 % , perdendo apenas para o óleo de palma (Soystats, 2016). Atualmente o Brasil é o 4º maior produtor e 3º maior consumidor de óleo de soja do mundo, sendo este óleo o mais consumido no Brasil (USDA, 2016). De acordo com a Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE, 2016), em 2006 a produção de óleo de soja no Brasil era de 5,43 milhões de toneladas, passando para 8,07 milhões de toneladas em 2015.

O conteúdo total de lipídeos na soja varia de 18 a 23 %, sendo que este óleo possui alto teor de fosfolipídeos (3,7 %), baixo teor de ácidos graxos livres (0,3-0,7 %) e alta concentração de antioxidantes naturais, como os tocoferóis (Hammond *et al.*, 2005).

Os óleos vegetais são uma importante fonte de energia para o corpo humano, além de auxiliarem na absorção de vitaminas e antioxidantes lipossolúveis. Segundo o Institute of Medicine (2005) uma dieta balanceada para um adulto saudável deve conter aproximadamente 17 g/dia de ácido linoleico, ácido graxo presente em grande quantidade no óleo de soja. Assim como os outros óleos, a composição de ácidos graxos do óleo de soja varia de acordo com a variedade da semente, as condições climáticas e o período de plantio. A composição em ácidos graxos do óleo de soja é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição em ácidos graxos de óleo de soja (O'Brien, 2009).

Ácido graxo		%(m/m)
Mirístico	C14:0	0,1
Palmítico	C16:0	10,6
Palmitoléico	C16:1	0,1
Margárico	C17:0	0,1
Esteárico	C18:0	4,0
Oléico	C18:1	23,3
Linoleico	C18:2	53,7
Linolênico	C18:3	7,6
Araquídico	C20:0	0,3
Behênico	C22:0	0,3

O processamento industrial dos grãos de soja para a obtenção óleo bruto e do farelo são apresentados em um fluxograma esquemático (Figura 1).

Para a recuperação do óleo de soja é empregado o método de extração por solvente, devido ao baixo conteúdo de óleo na soja (~20 %). Para uma extração eficiente é necessária uma etapa de preparação do grão de soja, uma vez que o óleo encontra-se fortemente ligado no interior das células. Para tornar o óleo mais acessível ao solvente no extrator, são realizados tratamentos térmicos e mecânicos para proporcionar o rompimento das células.



Figura 1. Etapas do processamento de óleo de soja bruto e farelo (Adaptado de Anderson (2005)).

Primeiramente os grãos recebidos passam por uma pré-limpeza, onde removem-se materiais indesejáveis. Os grãos são secos, passam por quebradores e em seguida são condicionados. O condicionamento consiste no aquecimento úmido (em torno de 70 °C e 10 % de umidade) para tornar a soja um material mais plástico, facilitando a etapa de laminação. A laminação facilita a extração por solvente, uma vez que rompe as células e diminui as distâncias que solvente e óleo devem percorrer ao se difundirem para dentro e fora do material sólido. A última etapa, a de expansão, torna os flocos mais porosos, através da umidificação e injeção de vapor, que facilita a permeação do solvente (Anderson, 2005; Sawada, 2012).

Posteriormente às etapas de pré-tratamento, a soja expandida é acondicionada no extrator e o solvente é bombeado, resultando em duas correntes após a extração: refinado e extrato. O refinado é uma mistura de farelo de soja, solvente, água e óleo residual e o extrato é composto por óleo e solvente. Ambas as correntes precisam ser desolventizadas para tornar o óleo e o farelo apropriados para o consumo, bem como para a recuperação do solvente para posterior reutilização no processo (Anderson, 2005).

O óleo bruto obtido após o processo de desolventização segue para as etapas de purificação denominadas de refino, que visam a remoção de substâncias indesejáveis no óleo. No refino são realizadas operações de degomagem, desacidificação, branqueamento e desodorização, sendo o produto final denominado óleo refinado.

O farelo resultante da extração é amplamente utilizado na alimentação animal e possui grande valor comercial, sendo que para cada tonelada de óleo de soja produzido, tem-se a produção de 4,5 toneladas de farelo de soja (Berk, 1992).

2.2 Produção de biodiesel

A busca por recursos renováveis, como ventos e biomassa, vem sendo estimulada em decorrência do elevado consumo energético associado a preocupações ambientais. Combustíveis renováveis como etanol e biodiesel tem recebido especial atenção e ganhado grande destaque na economia mundial.

O biodiesel é um combustível alternativo para motores a diesel, produzido através da reação química de um óleo vegetal ou gordura animal com álcool (Knothe, Van Gerpen e Krahl, 2005; Demirbas, 2009; Yusuf, Kamarudin e Yaakub, 2011).

O biodiesel é totalmente compatível com as propriedades do diesel de petróleo e possui algumas vantagens adicionais em relação ao combustível fóssil: é derivado de matérias-primas renováveis, biodegradável, lança menos poluentes nas principais emissões presentes nos gases de exaustão, possui alto ponto de fulgor conferindo manuseio e armazenamento mais seguros, além de possuir excelente lubrificidade (Knothe, Van Gerpen e Krahl, 2005).

A aplicação direta dos óleos vegetais nos motores a diesel é limitada em virtude de algumas propriedades do mesmo, como alta viscosidade, composição de ácidos graxos livres, formação de gomas, além de oxidação e polimerização durante armazenagem (Ma e Hanna, 1999). Assim, visando reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, têm sido consideradas quatro alternativas: uso de misturas binárias com petrodiesel, pirólise, microemulsificação e transesterificação (Knothe, Van Gerpen e Krahl, 2005). Entre estes métodos, a transesterificação é o processo químico empregado mundialmente para a produção de biodiesel.

Transesterificação é uma reação química entre triacilglicerol e álcool, sem ou com a presença de catalisadores. O catalisador é normalmente usado para aumentar a taxa e o rendimento da reação, podendo ser homogêneo (ácido ou básico), heterogêneo ou enzimático. Entre os catalisadores homogêneos podem ser empregados catalisador ácido (H_2SO_4 , sulfato férrico, etc.) ou catalisador básico (NaOH, KOH, etc.), dependendo da concentração de ácidos graxos livres no óleo utilizado. Para que o processo de transesterificação utilizando catalisador básico seja satisfatório é necessário que a quantidade de ácidos graxos livres não exceda 3 % em massa, uma vez que, o catalisador reage com os ácidos graxos livres do óleo, formando sabão (Meher, Vidya Sagar e Naik, 2006; Atadashi *et al.*, 2012). Outra possibilidade é o uso de lipase como catalisador, porém seu custo é um fator limitante (Demirbas, 2009).

Na Figura 2 é representada a reação completa de transesterificação, considerando a reação de triacilglicerol (óleos vegetais) e álcool para a obtenção de biodiesel. A Figura 3 apresenta as reações consecutivas e reversíveis do mecanismo dessa reação. A primeira etapa consiste na conversão de triacilglicerol para diacilglicerol, a qual é seguida pela conversão de diacilglicerol para monoacilglicerol e de monoacilglicerol para glicerol, rendendo uma molécula de etil/metil éster em cada etapa.

As matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel são óleos vegetais, gordura animal e óleos e gorduras residuais. Entre os óleos vegetais que podem ser empregados destacam-se óleo de palma, canola, soja, girassol e colza. Uma variedade de outros óleos também podem ser usados para a produção de biodiesel: babaçu, pinhão manso, milho, algodão,

amendoim dentre outros (Demirbas, 2009). O Brasil apresenta um enorme potencial para a produção de biodiesel, em razão da sua localização geográfica e condições do solo, o país possui diferentes fontes de matéria-prima vegetal (Pousa, Santos e Suarez, 2007).

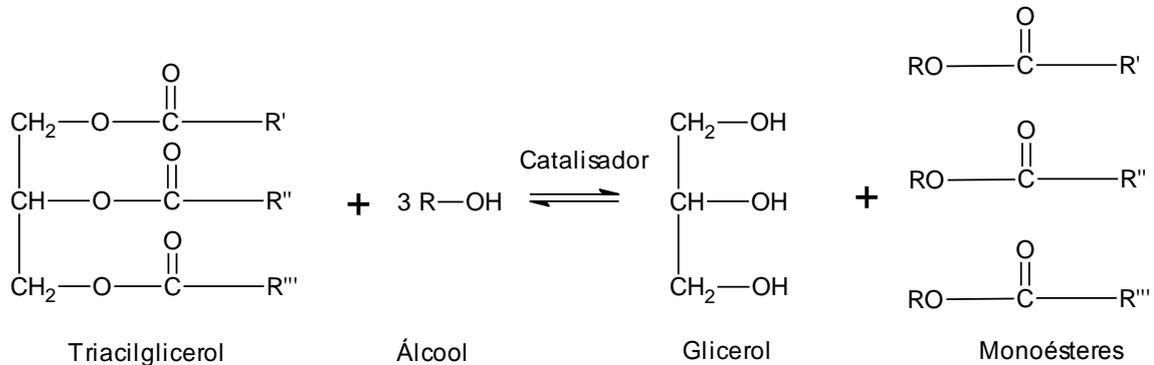


Figura 2. Reação de transesterificação. R', R'' e R''' são cadeias de ácidos graxos.

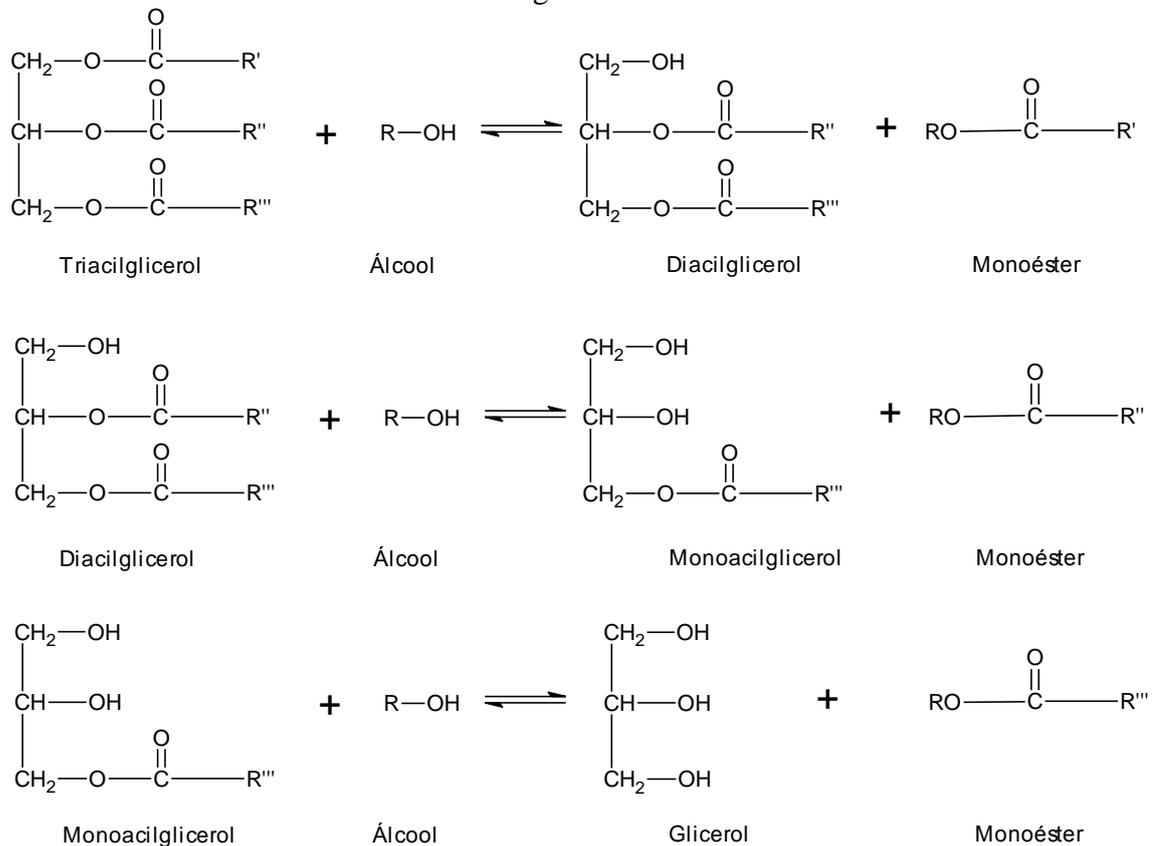


Figura 3. Etapas da reação de transesterificação.

Dentre os diversos álcoois que podem ser usados na reação de transesterificação para a produção de biodiesel, destacam-se o metanol e o etanol. O metanol apresenta algumas vantagens técnicas em relação ao etanol, por permitir a separação instantânea do glicerol, e conseqüentemente diminuir etapas de separação (Marciniuk, Garcia e Schuchardt, 2010).

Apesar do metanol poder ser obtido, em pequenas quantidades, pela destilação seca da madeira, que é uma fonte renovável, o metanol mais acessível financeiramente é proveniente de fontes fósseis não renováveis, como gás metano e gás natural. Assim, para o Brasil, do ponto de vista econômico e ambiental, o uso do etanol é mais vantajoso, uma vez que o país é considerado o segundo maior produtor mundial de etanol (Marciniuk, Garcia e Schuchardt, 2010). O etanol tem vários atrativos, pois é produzido por via biotecnológica, não produz resíduos tóxicos, possui baixa inflamabilidade, é considerado seguro para a saúde humana, além de representar um maior potencial de redução de emissão de gases do efeito estufa e propiciar desenvolvimento social.

A Figura 4 apresenta um fluxograma do processo de produção de biodiesel a partir de matérias-primas com baixo teor de acidez.

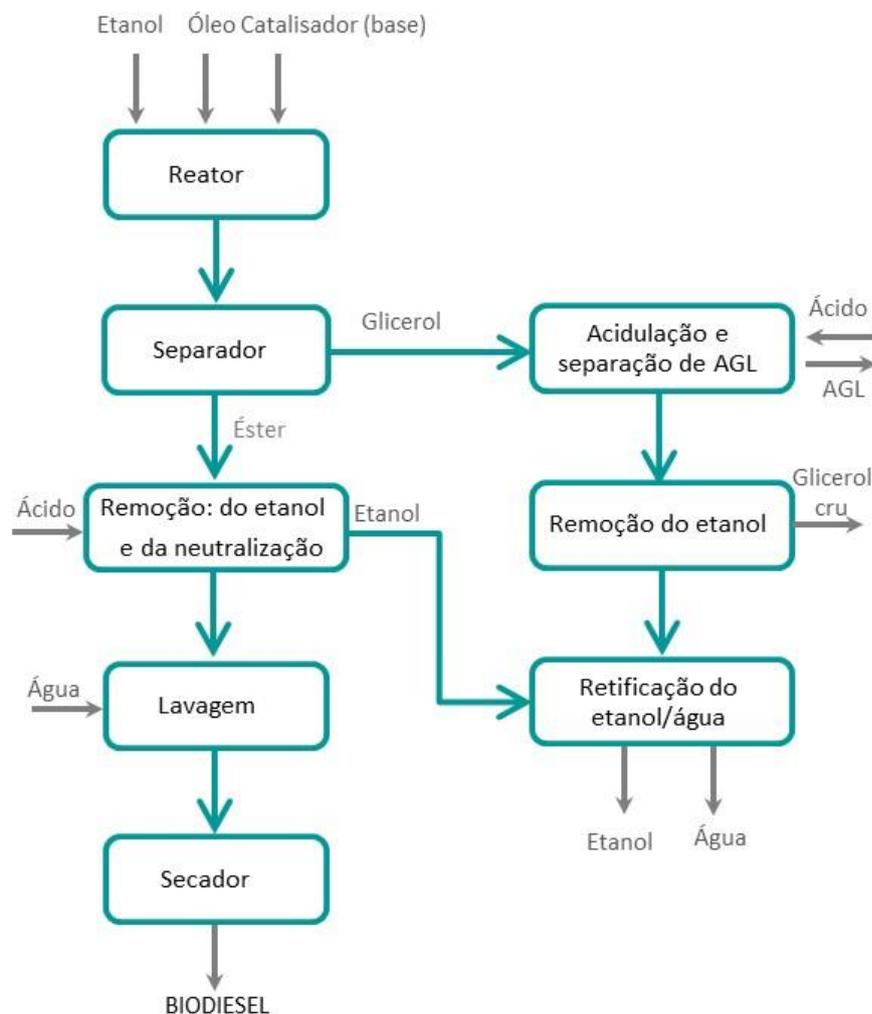


Figura 4. Diagrama do processo de produção de biodiesel (Adaptado de Knothe, Van Gerpen e Krahl (2005)).

Primeiramente, o óleo, o álcool e o catalisador são misturados em um reator e agitados aproximadamente por 1 hora a 60 °C. Finalizada a reação, a corrente segue para um separador onde o glicerol é removido dos ésteres etílicos/metílicos. Após esta etapa, os ésteres passam por um processo de neutralização, onde é adicionado ácido ao produto com o objetivo de neutralizar qualquer catalisador residual e quebrar o sabão que tenha se formado durante a reação. Em seguida, o produto passa por uma etapa de lavagem aquosa que tem como objetivo remover o catalisador residual, sabões, sais, metanol/etanol ou glicerina livre. O biodiesel passa então por um processo de secagem, geralmente evaporação a vácuo, para remoção de água residual. A fase glicerol que deixa o decantador segue para uma etapa de refino, uma vez que esta corrente contém apenas 50 % de glicerol, sendo o restante composto por álcool, catalisador e sabões.

É importante frisar que o biodiesel pode ser usado em qualquer motor de ciclo diesel, com pouca ou nenhuma necessidade de adaptação. O biodiesel é físico-quimicamente semelhante ao óleo diesel mineral, por isto, pode ser utilizado misturado ao diesel, em diferentes proporções. Passou-se a adotar mundialmente uma nomenclatura para identificar a concentração do biodiesel em misturas. É o biodiesel BXX, onde XX é a percentagem em volume do biodiesel numa mistura. Por exemplo, o B2, B5, B20 e B100 são combustíveis com uma concentração de 2%, 5%, 20% e 100% de biodiesel, respectivamente. Desde novembro de 2014 o óleo diesel comercializado no Brasil contém 7 % em volume de biodiesel, lei 13.033/2014 (ANP, 2015).

2.2.1 Equilíbrio líquido-líquido (ELL) na produção de biodiesel

Um dos fatores limitantes no processo de transesterificação para produção de biodiesel é a separação de fases. No processo convencional promove-se intensa agitação durante a etapa reacional de forma a obter uma fase pseudo-homogênea e permitir alcançar alta conversão em ésteres, sendo que estes são purificados em uma etapa seguinte de decantação (Oh *et al.*, 2013). Esta agitação é necessária uma vez que no início da reação forma-se uma mistura heterogênea devido à miscibilidade parcial dos triacilgliceróis e do etanol (Follegatti Romero, 2011).

Nos experimentos de Oh *et al.* (2013) com biodiesel de palma, considerando seis componentes: monoacilgliceróis (MAG), diacilgliceróis (DAG) e triacilgliceróis (TAG),

glicerol, metanol e ésteres metílicos, foi possível verificar que coexistem duas fases durante a reação de transesterificação do biodiesel, uma rica em óleo e outra rica em álcool. Os autores observaram uma região heterogênea de fases durante a reação de transesterificação. Os resultados mostraram que, a fase óleo e a fase metanol são imiscíveis, enquanto que os ésteres metílicos são encontrados miscíveis na fase metanol durante a reação. Devido à miscibilidade dos ésteres metílicos em metanol, nas condições operacionais estudadas, o biodiesel pode ser continuamente removido separando a fase metanol da fase óleo. Este procedimento favorece a reação direta e eventualmente pode favorecer a eficiência da reação para produzir um biodiesel com elevada pureza. Um estudo semelhante foi desenvolvido por Chong *et al.* (2013) utilizando óleo de canola e metanol. A transesterificação foi realizada em um reator com agitação de dois modos: em batelada e com escoamento contínuo. Os dados de equilíbrio líquido-líquido obtidos foram modelados utilizando o modelo UNIQUAC, apresentando boa concordância com os dados experimentais.

2.2.1.1 Equilíbrio líquido-líquido – Fundamentos Termodinâmicos

O estado de equilíbrio é uma condição limite que os sistemas tendem a atingir e nessa condição as propriedades do sistema não variam com o tempo (Tester e Modell, 1997). As expressões que denotam o equilíbrio térmico, mecânico e químico quando um sistema atinge o estado de equilíbrio são:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)} \quad (2.1)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)} \quad (2.2)$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(\pi)} \quad (2.3)$$

na qual i representa cada componente e os sobrescritos 1, 2, ..., π representam as fases em equilíbrio, T a temperatura, P a pressão e μ o potencial químico.

A equação 2.3 é geral para o equilíbrio de fases, mostrando que, numa mesma condição de pressão e temperatura, o potencial químico de cada uma das espécies no sistema é o mesmo em cada uma das fases.

A partir da igualdade de potenciais químicos no estado de equilíbrio em um processo isotérmico, obtém-se a relação de igualdade de fugacidades:

$$\hat{f}_i^{(1)} = \hat{f}_i^{(2)} = \dots = \hat{f}_i^{(\pi)} \quad (2.4)$$

O coeficiente de atividade (γ_i) é definido como:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i \hat{f}_i^0} \quad (2.5)$$

em que x_i é a fração molar do componente i , \hat{f}_i é a fugacidade do componente i na mistura, e \hat{f}_i^0 é a fugacidade do componente i puro.

Logo, para um processo isotérmico com duas fases líquidas em equilíbrio, e partindo das equações 2.4 e 2.5, tem-se:

$$(\gamma_i x_i \hat{f}_i^0)^1 = (\gamma_i x_i \hat{f}_i^0)^2 \quad (2.6)$$

na qual os sobrescritos 1 e 2 se referem às fases em equilíbrio. Considerando um sistema numa temperatura em que todas as espécies envolvidas estejam no estado líquido ($\hat{f}_i^{01} = \hat{f}_i^{02}$), a equação 2.6, torna-se:

$$(\gamma_i x_i)^1 = (\gamma_i x_i)^2 \quad (2.7)$$

e essa equação é utilizada para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido.

Existem na literatura diversos modelos para o cálculo do coeficiente de atividade que possuem parâmetros de interação binária entre as moléculas ou grupos ajustáveis aos dados experimentais. Estes modelos podem ser classificados em dois tipos: Modelos moleculares, onde as interações consideradas ocorrem entre as moléculas das espécies presentes na mistura, como os modelos NRTL (*Non-random, two liquid*) e UNIQUAC (*Universal Quasi-Chemical*); e Modelos de contribuição de grupos, onde os parâmetros ajustáveis se referem às interações entre os grupos funcionais que estão presentes nas moléculas da mistura, onde pode-se citar os modelos UNIFAC (*UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient*) e ASOG (*Analytical Solution of Groups*). Os modelos de contribuição de grupos estimam as propriedades de uma substância ou mistura considerando-a como uma solução de grupos funcionais das moléculas que as constituem. Desta forma as propriedades de uma mistura são estimadas a partir da soma das contribuições de cada grupo que compõe a mesma.

O grupo de pesquisa do Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio (ExTrAE), possui uma vasta experiência na determinação experimental de dados de

equilíbrio líquido-líquido envolvendo óleos vegetais e biodiesel, e conseqüentemente, a modelagem termodinâmica dos dados utilizando as equações NRTL (Lanza *et al.*, 2008; Cuevas *et al.*, 2010; Basso, Meirelles e Batista, 2012) e UNIFAC (Batista *et al.*, 1999; Hirata *et al.*, 2013; Bessa *et al.*, 2016).

Segundo Poling, Prausnitz e O'Connell (2001), pela Equação NRTL, os coeficientes de atividade podem ser expressos como:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^N G_{ki} x_k} + \sum_j^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^N G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k^N x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k^N G_{kj} x_k} \right) \quad (2.8)$$

sendo G um parâmetro dado por:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (2.9)$$

τ_{ij} está relacionado à energia das interações entre as espécies i e j e α_{ij} , nesse caso, refere-se à não-aleatoriedade da mistura, ou seja, que os componentes na mistura não se distribuem aleatoriamente, mas que seguem um padrão ditado pela composição local.

No modelo UNIFAC (*Functional-group Activity Coefficient*), o coeficiente de atividade é calculado considerando-se uma contribuição combinatorial ou entrópica, relacionada às diferenças de tamanho e forma das moléculas e uma contribuição residual ou entálpica, devido às interações intermoleculares (Poling, Prausnitz e O'Connell, 2001).

Para um dado componente i , a equação que determina o coeficiente de atividade é:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2.10)$$

em que γ_i^C é a contribuição combinatorial e γ_i^R a contribuição residual do coeficiente de atividade do componente i , que são dados por:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \ln \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (2.11)$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (2.12)$$

e

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1); \quad z = 10; \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}; \quad \Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (2.13)$$

Nestas equações, θ_i é a fração de área da molécula i , Φ_i é a fração de volume, $v_k^{(i)}$ é o número de grupos k na molécula i , Γ_k é o coeficiente de atividade residual do grupo na mistura e $\Gamma_k^{(i)}$ é o coeficiente de atividade do grupo k em uma solução de referência contendo apenas moléculas do tipo i . r_i e q_i são parâmetros do volume molecular e da área superficial da molécula i , respectivamente, e são calculados através da equação:

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k; \quad q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (2.14)$$

sendo R_k e Q_k parâmetros de volume e área do grupo k . Γ_k pode ser calculado por:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (2.15)$$

Sendo

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad e \quad \Psi_{mn} = \exp \left(-\frac{a_{mn}}{T} \right) \quad (2.16)$$

sendo X_m a fração molar do grupo m na mistura, Ψ_{nm} o parâmetro de interação entre os grupos m e n e a_{mn} o parâmetro que mede a energia de interação entre os grupos m e n . A mesma equação pode ser utilizada para o cálculo de $\Gamma_k^{(i)}$.

CAPÍTULO 3 Material e Métodos

3.1 Extração de óleo de soja com etanol

Para a realização dos experimentos de extração de óleo de soja com etanol utilizou-se:

- Soja expandida (Caramuru Alimentos S.A.);
- Etanol anidro comercial com pureza $\geq 99,5$ % (Álcool Moreno Ltda.);
- *n*-Hexano $\geq 98,5$ % (Synth);
- Hidróxido de sódio ≥ 99 % (Merck);
- Éter Etilico ≥ 98 % (Synth);
- Solução Karl Fischer Combititrant 5 (Merck);
- Padrão EDTA (Leco);
- Reagente *Com aid* (Leco);
- Óleo de soja Soya (Bunge);
- Etanol anidro Merck $\geq 99,5$.

Os principais equipamentos utilizados foram:

- Balança analítica (Swissmade Precisa XT 220A, máx. 220 g, incerteza de $\pm 0,0001$ g);
- Estufa com circulação e renovação de ar (Marconi – modelo MA 035/3);
- Estufa a vácuo (Marconi – modelo MA 030/12);
- Unidade de extração sólido líquido em aço inoxidável (Metalúrgica Metalquim Ltda.);
- Karl Fischer coulométrico (Metrohm – modelo 831 KF Coulometer);
- Rotaevaporador (Marconi – modelo MA 120);
- Sistema completo para determinação de nitrogênio/proteína por combustão (Leco – modelo FP-528);
- Célula de equilíbrio líquido-líquido em vidro pyrex (50 mL);
- Banho termostático digital (Cole Parmer, modelo 12101-55, EUA);
- Agitador magnético sem aquecimento (Ika Werke, modelo RH-KT/C, Alemanha).

3.1.1 Caracterização da matéria-prima

Primeiramente, para a padronização do tamanho, os grânulos de soja expandida foram peneirados em peneiras granulométricas. A soja expandida foi então caracterizada em termos de teor de lipídeos por extração em aparelho Soxhlet (IUPAC, 1979) utilizando-se hexano como solvente. A matéria-prima também foi caracterizada em termos de umidade com base no método oficial Ba 2a-38 (AOCS, 2009) em estufa de convecção forçada, a 130 °C por 3 horas. O teor de proteínas foi determinado seguindo o método Ba 4e-93 (AOCS, 2005) através da quantificação do nitrogênio pelo método de combustão das amostras a 950 °C, no determinador de proteínas Leco (modelo FP-528), sendo a porcentagem de nitrogênio multiplicada pelo fator 6,25 para obtenção do teor de proteínas nas amostras. Também foram quantificadas as cinzas, pelo método Ba 5a-49 (AOCS, 2009), e o teor de carboidratos foi obtido por diferença. As análises de teor de umidade e proteína foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Separações – LES, da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos – FZEA, da Universidade de São Paulo – USP, em Pirassununga (SP).

3.1.2 Ensaio de extração sólido-líquido

Para a obtenção dos dados de extração sólido-líquido foi desenvolvido, juntamente com a empresa Metalúrgica Metalquim Ltda. (São Paulo – SP), uma unidade de extração, cujo o esquema e a foto são apresentados nas Figuras 5 e 6, respectivamente.

A unidade é equipada com uma coluna de aço inoxidável de volume interno de aproximadamente 800 cm³. A coluna é móvel, portanto possui as partes superior e inferior removíveis, o que permite desconectá-la da estrutura. A coluna é encamisada, sendo que água, utilizada como fluido quente, foi armazenada em um tanque com aquecimento elétrico, e bombeada com uma bomba centrífuga. Na parte superior foi inserido um filtro de malha de alumínio para evitar o arraste de sólidos. Além disso, a parte inferior da coluna possui um filtro semelhante, preenchido com esferas metálicas que auxiliam na distribuição do solvente pela coluna, uma vez que a alimentação do solvente é realizada pela base. Essas duas estruturas são apresentadas na Figura 7.

A unidade possui um tanque de aquecimento de solvente encamisado com aquecimento elétrico. Esse tanque também é acoplado a um sistema de refrigeração. O circuito

de resfriamento é composto por uma unidade condensadora, que utiliza água como fluido frio, podendo atingir temperaturas de até 5 °C.

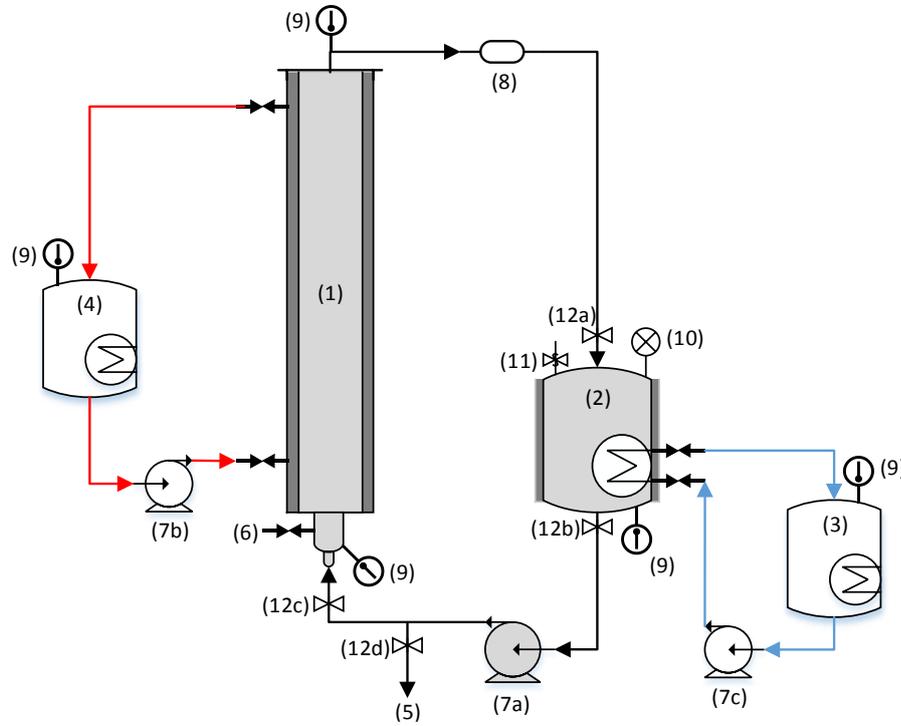


Figura 5. Esquema da unidade de extração sólido-líquido. 1: coluna de extração encamisada, 2: tanque de aquecimento de solvente encamisado com aquecimento elétrico, 3: chiller, 4: tanque de aquecimento do fluido que circula pela camisa da coluna, 5: coleta de extrato final, 6: coleta de amostra do extrato, 7: bombas centrífugas, 8: visor para visualização de fluxo, 9: transmissor de temperatura, 10: transmissor de pressão, 11: válvula de segurança, 12: válvulas de bloqueio.

A unidade possui alguns itens de controle que são conectados a um painel: transmissores de temperatura (9), localizados na base e no topo da coluna, no tanque de aquecimento do solvente (2), no tanque de aquecimento do fluido da camisa da coluna (4) e no chiller (3); transmissor de pressão (10) e uma válvula de segurança (11) no tanque de aquecimento do solvente (2). Por meio do painel é possível monitorar a temperatura e pressão durante o desenvolvimento do processo além de realizar o controle da temperatura nos tanques de aquecimento (2) e (4).

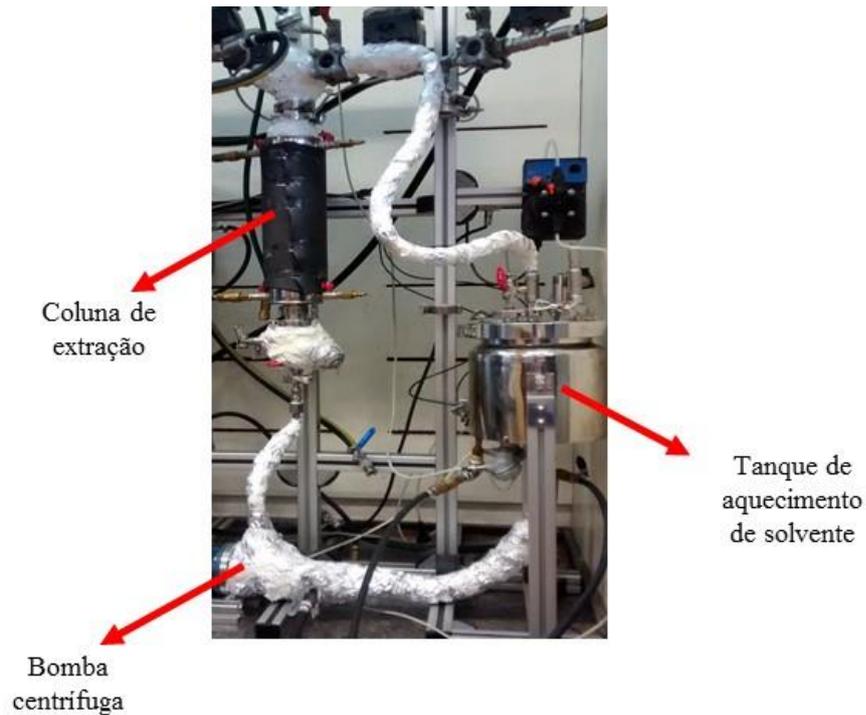


Figura 6. Unidade de extração sólido-líquido.

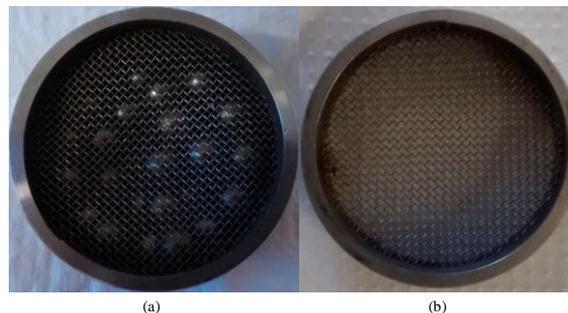


Figura 7. Estruturas de telas metálicas utilizadas na (a) base e no (b) topo da coluna.

Com essa unidade, experimentos de extração em batelada foram realizados utilizando etanol anidro como solvente e a soja expandida como matéria-prima.

Para realização dos experimentos inicialmente acondicionou-se no interior do extrator um saco de nylon, com a mesma capacidade do extrator e dentro deste foi feito o empacotamento da matéria-prima, com auxílio de um funil. O saco de nylon evita o arraste de finos além de facilitar a retirada do material sólido da coluna. Como mencionado anteriormente, os grânulos de soja expandida foram separados em peneiras granulométricas, o que permitiu uma padronização da matéria-prima e garantiu que o volume interno da coluna fosse ocupado pela mesma quantidade de massa. O solvente foi introduzido no tanque (2) e aquecido até a

temperatura desejada. Atingida essa temperatura, era acionada a bomba centrífuga para que o solvente circulasse pelo leito. O tempo de extração de cada experimento será explicado posteriormente. Ao término do período de tempo pré-estipulado para cada experimento, a bomba centrífuga era desligada e assim era cessada a circulação. O sistema era resfriado e despressurizado utilizando o sistema de resfriamento através do acionamento da bomba (7 c). O extrato final foi obtido pela válvula (12 d) e o refinado através da remoção do material sólido retido dentro da coluna.

3.1.2.1 Cinética de extração

Ensaio prévios de cinética de extração foram realizados para determinar temperatura de extração e tempo de contato sólido/solvente. Primeiramente a coluna foi carregada com 500 g de soja expandida, que preencheram completamente o volume da coluna. Com base no estudo de Sawada (2012), literatura relacionada a extração de óleo de soja com etanol, optou-se por utilizar a proporção sólido solvente 1:3, totalizando assim 1500 g de etanol anidro.

Foram determinados dados de cinética de extração nas temperaturas de 60, 80 e 100 °C. Amostras da fase extrato foram coletadas a cada 10 minutos utilizando o amostrador apresentado na Figura 8.



Figura 8. Amostrador para coleta de extrato ao longo do tempo.

Este amostrador consiste de um reservatório de vidro (volume de aproximadamente 60 mL) protegido por uma estrutura metálica que é acoplada a uma válvula na base da coluna (válvula (6) da Figura 5), e a tomada de amostra é feita por pressão diferencial. A coleta é

realizada pela abertura e fechamento rápido de uma válvula, o que acarreta pequenas variações no volume de amostra coletado. Além disso, a pressão do sistema (que é em função da temperatura do experimento) também influencia na coleta da amostra, quanto maior a pressão, o volume coletado será um pouco maior pela abertura e fechamento rápido da válvula. Cada ensaio de cinética foi realizado até 90 minutos, sendo a coleta de amostras iniciada após atingida a temperatura especificada na coluna. As amostras de extrato foram analisadas quanto ao teor de óleo.

3.1.2.1.1 Procedimento de modelagem dos dados de cinética de extração de óleo de soja

Dentre os modelos matemáticos utilizados para descrever a cinética de extração de óleos vegetais encontra-se o modelo de So e Macdonald (1986) que considera que a extração ocorre de acordo com dois processos: lavagem e difusão. No início tem-se o processo de lavagem com o solvente, onde o óleo na superfície do sólido é removido, sendo a extração do óleo remanescente dentro do sólido realizada por processo de difusão do óleo para o solvente. Desta forma, a concentração de óleo no solvente (C_t) em qualquer tempo (t) pode ser descrita pela Equação 3.1:

$$C_t = C_e^l(1 - \exp(-k_l \cdot t)) + C_e^d(1 - \exp(-k_d \cdot t)) \quad (3.1)$$

na qual C_e^l e C_e^d representam as concentrações de óleo no solvente na condição de equilíbrio nas etapas de lavagem e difusão, respectivamente; e k_l e k_d representam os coeficientes de transferência de massa na lavagem e difusão. Os valores de C_e^l , C_e^d , k_l e k_d foram calculados com o método de ajuste não linear de mínimos quadrados utilizando o *software* Origin 8 (OriginLab, Northampton, EUA).

3.1.2.2 Extração em um estágio

Foram determinados dados de extração sólido-líquido em um estágio utilizando a temperatura definida pelos ensaios cinéticos em circuito fechado. O tempo de contato foi estabelecido como 90 minutos, e decorrido o tempo coletou-se amostras da fase refinado e extrato para determinar teor de óleo, solvente e água. Foram realizados 5 experimentos de

acordo com a proporção sólido:solvente mostrada na Tabela 2. Experimentos com valores inferiores a 750 g de solvente não foram realizados devido à limitação de volume do tanque de aquecimento. Essa limitação operacional foi recomendada pelo fabricante para evitar o superaquecimento das paredes do tanque de aquecimento.

A fim de analisar a influência do teor de água na matéria-prima nos dados de extração sólido-líquido em um estágio, foram realizados ensaios de extração utilizando soja expandida seca. A soja foi seca em uma estufa com circulação e renovação de ar a 130 °C por 3 horas. Em seguida os experimentos de extração em um estágio realizados com a soja úmida foram repetidos nas mesmas condições para a soja seca.

Tabela 2. Razão sólido:solvente utilizada nos experimentos de um estágio de extração.

Experimento	Soja (g)	Solvente (g)	Razão sólido:solvente
1	500	3000	1:6
2	500	2000	1:4
3	500	1500	1:3
4	500	1000	1:2
5	500	750	1:1,5

3.1.2.3 Extração de óleo de soja com etanol em sistema simulado de múltiplos estágios em contracorrente

Segundo Treybal (1980), um equipamento de um único estágio pode ser utilizado para avaliar o desempenho de um processo de extração em contracorrente de múltiplos estágios. Nesse caso, uma série de extrações subsequentes são realizadas a fim de reproduzir a composição de alimentação em cada estágio do equipamento. Diversos autores (Gasm-el-Seed e Mulla, 1976; Adupeasah, Diosady e Rubin, 1993; Zhang, Rhee e Koseoglu, 2002; Moure *et al.*, 2003) empregaram esses tipos de extrações subsequentes para estudar extrações sólido-líquido em sistema contínuo em contracorrente, evidenciando a eficácia desse tipo de abordagem.

Um esquema de extrações em batelada simulando um sistema contínuo em contracorrente em 3 estágios encontra-se na Figura 9 (a). Nesse esquema cada círculo representa uma etapa de extração e as letras *S*, *F*, *E* e *R* denotam as correntes de solvente puro, matéria-prima fresca, extrato e refinado, respectivamente.

O procedimento inicia-se na etapa 1 onde o sólido fresco é colocado em contato com o solvente puro por um tempo pré-determinado, originando assim dois produtos: o extrato E_1' e o refinado R_1' . O extrato E_1' é removido do processo e o refinado R_1' é colocado em contato com solvente puro na etapa 2. O extrato obtido nessa etapa (E_2') é utilizado para remover óleo do sólido fresco da etapa 3, enquanto o refinado R_2' segue para a etapa 4 onde entra em contato com solvente puro, e assim sucessivamente.

O primeiro ciclo completo que simula o sistema em contracorrente é representado pelas etapas de 4 a 6. Os ciclos então são repetidos até que as concentrações nos extratos e refinados permaneçam constantes, dentro do erro experimental. Dessa forma o ciclo de 10 a 12 representaria os estágios de 1 a 3 de uma operação contínua (Figura 9 (b)). Pode-se observar que nesse caso o refinado R_{11}' apresenta propriedades semelhantes ao R_2 na extração contínua.

As extrações em batelada simulando 3 estágios foram realizadas com razão sólido:solvente 1:3, utilizando 500 g de sólido e a temperatura foi definida a partir do estudo cinético. Para efeito de comparação foram realizados dois experimentos: o primeiro utilizando o tempo de contato de 90 minutos e o segundo utilizando um tempo de contato de 20 minutos. As amostras foram analisadas em relação ao teor de óleo e solvente.

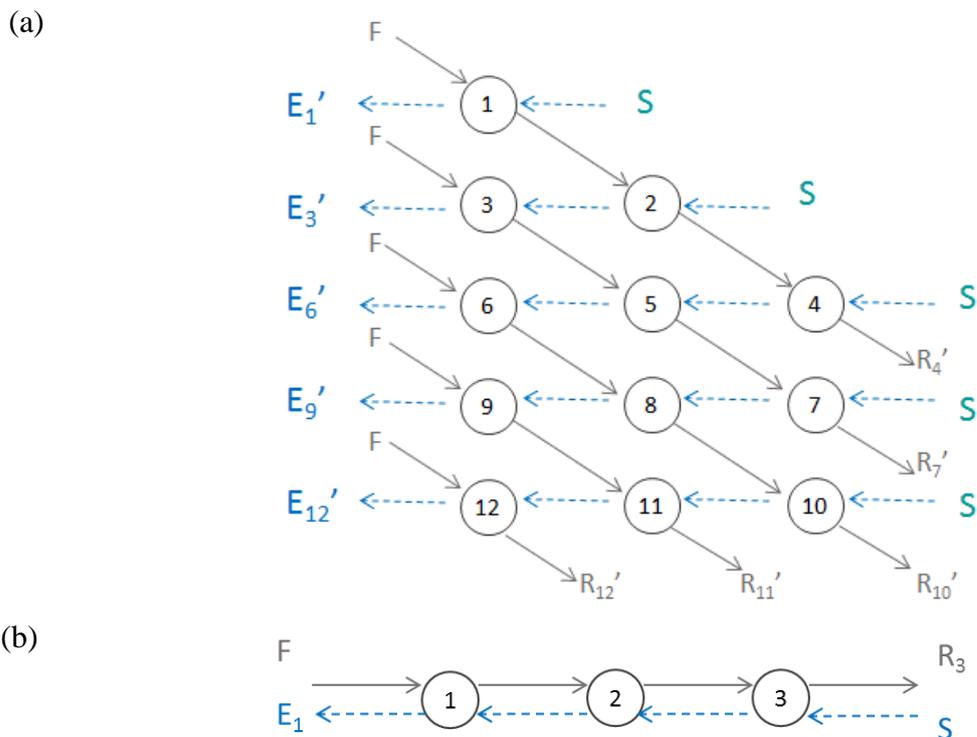


Figura 9. Esquema da extração sólido-líquido contracorrente de 3 estágios (a) simulada, (b) real. \leftarrow : fluxo de líquido; \rightarrow : fluxo de sólido.

Em seguida foram realizados ensaios para simular a extração em contracorrente com 5 estágios (Figura 10). Para este experimento utilizou-se as mesmas condições descritas para 3 estágios e o tempo de contato foi definido como 20 minutos. As amostras de extrato e refinado foram submetidas às análises descritas a seguir.

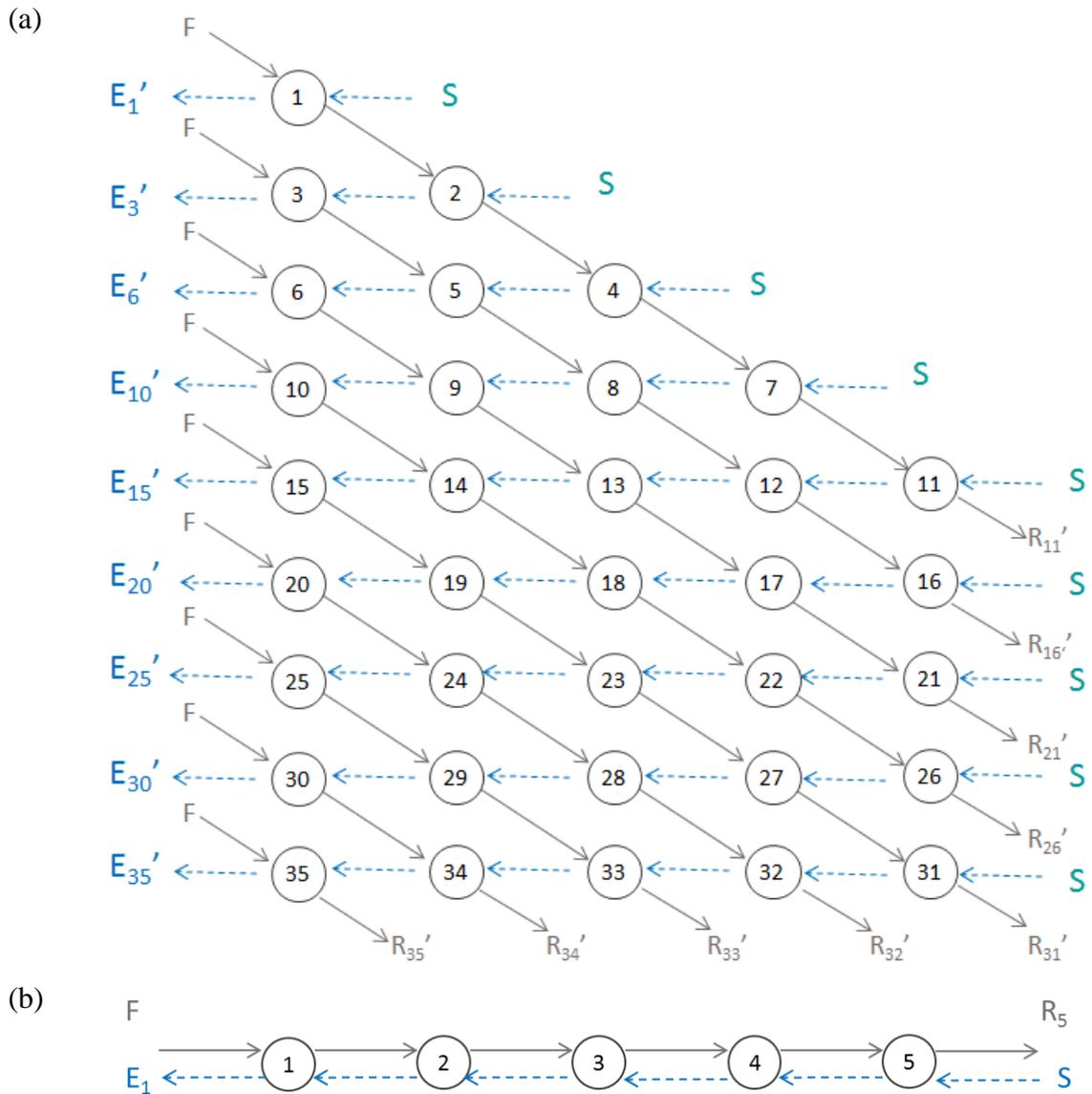


Figura 10. Esquema da extração sólido-líquido contracorrente de 5 estágios (a) simulada, (b) real. \leftarrow : fluxo de líquido; \rightarrow : fluxo de sólido.

3.1.3 Análises das fases resultantes do processo de extração sólido-líquido

3.1.3.1 Determinação do teor de solvente (etanol e água) da fase extrato

O teor de solvente (etanol+água) foi determinado utilizando uma estufa de convecção forçada a 80 °C com pesagens consecutivas até peso constante.

O teor de água foi obtido pelo método de titulação Karl Fischer coulométrico, sendo as análises realizadas no mínimo em triplicata para cada amostra. O teor de etanol foi obtido por diferença.

3.1.3.2 Determinação do teor de óleo residual na fase refinado

O teor de óleo de soja residual nos refinados resultantes do processo de extração foi determinado utilizando-se um sistema de extração Soxhlet (IUPAC, 1979), utilizando-se hexano como solvente.

3.1.3.3 Determinação da solução aderida e índice de retenção

A fase refinado obtida após cada extração foi drenada e submetida à pesagem em balança analítica. Em seguida amostras foram dessolventizadas em estufa com pesagens consecutivas até peso constante, sendo assim possível determinar o teor de solvente aderido. Como o refinado obtido foi caracterizado em relação ao teor de óleo residual é possível determinar o teor de solução aderida nas amostras (óleo residual + solvente aderido).

Dessa forma, calcula-se o índice de retenção (R^*), definido como a massa de solução total remanescente na fase refinado em relação à massa de sólidos inertes em base livre de óleo e solvente (Kocatas e Cornell, 1954).

3.1.3.4 Determinação do teor de ácidos graxos livres

O procedimento descrito nesse item foi realizado somente para a fase extrato proveniente da extração em contracorrente simulada com 5 estágios, uma vez que os experimentos com 3 estágios foram preliminares.

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

A titulação foi realizada em um titulador automático (Metrohm – modelo 808 Titrand) acoplado a um *software* (TIAMO).

3.1.4 Determinação do número de estágios ideais do extrator em contracorrente

Em operações unitárias, para o cálculo do número de estágios teóricos considera-se que duas correntes entram em contato, transferem massa, atingem o equilíbrio e são separadas gerando duas novas correntes de saída. Em operações unitárias em múltiplos estágios, o escoamento pode-se dar das seguintes formas: cocorrente, corrente cruzada ou contracorrente. Operações unitárias em contracorrente, onde o solvente escoa em direção oposta ao fluxo de material sólido, são mais aplicadas em processos de extração sólido-líquido. Isso se deve ao fato da eficiência desse processo ser maior, uma vez que o material que já sofreu etapas anteriores de extração entra em contato com solvente puro, ou quase puro, o qual consegue recuperar da matriz pequenas quantidades de soluto que ainda encontram-se aderidas a estrutura sólida.

Para o cálculo de operação de um equipamento em contracorrente é necessário dispor de dados de balanço de massa além de dados de equilíbrio, uma vez que, as composições das correntes de saída estão intimamente ligadas aos dados de equilíbrio do sistema em questão. De posse desses dados, a resolução simultânea de conjunto de equações de balanço de massa e equilíbrio permite o cálculo do número de estágios teóricos de um extrator. A partir da resolução dessas equações é possível calcular as vazões mássicas e as composições de entrada e saída em cada estágio do equipamento. Definido o teor residual de óleo desejado na matriz sólida ao final da extração, realiza-se os cálculos estágio a estágio a fim de encontrar o número de estágios necessários para atingir o grau desejado de extração de soluto.

Uma representação esquemática de um extrator em contracorrente com N estágios é mostrada na Figura 11. As correntes de entrada são representadas por F (alimentação da matéria-prima sólida) e S (solvente), e as de saída por R_n (refinado) e E_1 (extrato).

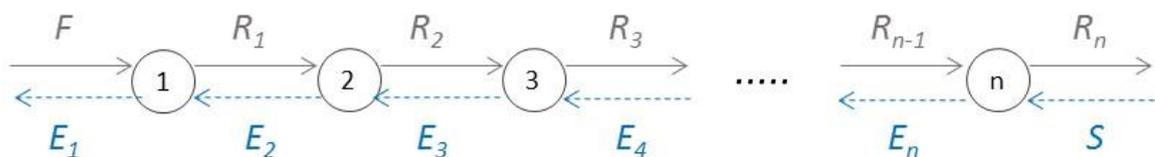


Figura 11. Representação esquemática da extração em contracorrente com n estágios.

Neste esquema a matriz sólida F é composta pela matriz inerte (sólidos insolúveis representados pelo componente a) e sólidos solúveis (óleo de soja representado pelo

componente c). A corrente de solvente S contém somente solvente puro (componente b). Ao fim da extração tem-se duas correntes: a corrente de extrato E_1 rica em solvente (b) e sólidos solúveis (c) e o refinado R_n que contém a matriz sólida inerte (a) e a solução aderida ($b+c$).

O balanço de massa do equipamento em contracorrente foi escrito de acordo com a Equação 3.2:

$$F + S = R_n + E_1 \quad (3.2)$$

Os balanços de massa para cada estágio do extrator foram escritos como resumido na Tabela 3.

Tabela 3. Balanços globais de massa para cada estágio.

Estágio	Balanço global		Equação
1	$F + E_2 = R_1 + E_1$	$F - E_1 = R_1 - E_2 = \Delta$	(3.3)
2	$R_1 + E_3 = R_2 + E_2$	$R_1 - E_2 = R_2 - E_3 = \Delta$	(3.4)
3	$R_2 + E_4 = R_3 + E_3$	$R_2 - E_3 = R_3 - E_4 = \Delta$	(3.5)
n	$R_{n-1} + S = R_n + E_n$	$R_{n-1} - E_n = R_n - S = \Delta$	(3.6)

As equações 3.3 a 3.6 geram a seguinte equação válida para qualquer estágio $i \geq 1$:

$$F - E_1 = R_n - S = R_i - E_{i+1} = \Delta \quad (3.7)$$

sendo Δ a diferença de vazões entre as correntes de refinado e extrato que escoam entre dois estágios consecutivos. Pode-se desenvolver também o balanço de massa para o soluto (óleo de soja, componente c), dado pela equação a seguir:

$$y_{cE_{i+1}} = \frac{x_{cR_i} \cdot R_i - x_{c\Delta} \cdot \Delta}{E_{i+1}} \quad (3.8)$$

na qual x_{cR_i} , $y_{cE_{i+1}}$ e $x_{c\Delta}$ são as frações mássicas do soluto nas correntes de refinado no estágio i , na corrente de extrato no estágio $i+1$ e corrente teórica Δ . Para o estágio 1, a partir da equação 3.8 temos que:

$$y_{cE_1} = \frac{x_{cF} \cdot F - x_{c\Delta} \cdot \Delta}{E_1} \quad (3.9)$$

Para o cálculo do número de estágios é necessário conhecer dados das correntes de entrada: corrente de solvente (S , y_{aS} , y_{bS} e y_{cS}) e da alimentação (F , x_{aF} , x_{bF} e x_{cF}), além do índice de retenção R^* .

O índice de retenção (R^*) é definido como a razão entre a quantidade de solução aderida ($b+c$) na matriz sólida e a quantidade de sólido inerte (a), onde é possível obter a seguinte equação:

$$x_{aR_1} = \frac{1}{R^* + 1} \quad (3.10)$$

Se o índice de retenção é constante, o balanço de massa para sólidos inertes é dado pela seguinte expressão:

$$F \cdot x_{aF} = R_n \cdot x_{aR_n} \quad (3.11)$$

Então substituindo a equação 3.10 na 3.11, chega-se a:

$$R_n = F \cdot x_{aF} \cdot (R^* + 1) \quad (3.12)$$

A relação de equilíbrio entre as correntes de saída de cada estágio foi considerada de acordo com os experimentos de extração em um estágio.

As seguintes considerações foram feitas para o cálculo do número de estágios da extração em contracorrente:

- Utilização de um extrator contínuo em contracorrente;
- As correntes de entrada e saída deixam o estágio em situação de equilíbrio sólido-líquido;
- Índice de retenção constante ao longo dos estágios do equipamento de extração.

O procedimento adotado para o cálculo do número de estágios foi o seguinte: a partir das equações de balanço de massa determinou-se as vazões e composições das correntes de saída além da vazão teórica Δ ; a partir das equações 3.7 e 3.12 definiu-se as correntes de extrato e refinado internas do equipamento; utilizando a equação 3.9 obtém-se o valor de $x_{c\Delta} \cdot \Delta$; e, por fim, partindo da composição y_{cE_1} calcula-se o teor de óleo em todas as correntes, empregando alternativamente as relações de equilíbrio sólido-líquido e de balanço de massa de óleo (3.8), estágio a estágio, até que se atinja um teor de óleo na corrente de refinado de um

estágio n qualquer de forma que $x_{cR_i} \leq x_{cR_n}$, em que x_{cR_n} é o valor de óleo no refinado final desejado.

3.1.5 Vazão mínima de solvente

Segundo Treybal (1980), a vazão mínima de solvente (S_{min}) é a vazão à partir da qual o processo de extração se torna teoricamente impossível, mesmo com infinitos estágios de contato. Ao graficar a concentração de soluto no extrato *versus* a concentração de soluto no refinado, a vazão mínima é determinada pela interseção da curva de equilíbrio e da reta de operação, que representa as equações de balanço de massa.

A relação de equilíbrio independe das vazões do equipamento. Em contrapartida, as relações de balanço de massa estão associadas as vazões, portanto uma diminuição na vazão de solvente faz com que a linha de operação se aproxime da curva de equilíbrio. À medida que a linha de operação se aproxima da curva de equilíbrio, ocorre a diminuição da força motriz (diferença de concentração) e, portanto, tem-se o aumento do número de estágios do extrator, até uma situação limite (vazão mínima), onde tem-se um número infinito de estágios.

Em extratores sólido-líquido observa-se duas linhas de operação: uma do estágio 2 até n e outra do estágio 1 até 2. Isso ocorre pois no estágio 1 o índice de retenção muda de zero da alimentação sólida (uma vez que essa corrente não possui solução aderida) para um valor constante R^* . Logo, para determinar a vazão mínima de solvente, é necessário saber qual das duas retas intercepta primeiro a curva de equilíbrio.

Quando a linha de operação intercepta a curva de equilíbrio, aquilo que está relacionado somente pelo balanço de massa passa a se relacionar também pelo equilíbrio. Assim, quando a linha de operação do primeiro estágio é a primeira a tocar a curva de equilíbrio, a vazão mínima ocorre quando y_{cE_1} se aproxima do equilíbrio com x_{cF} . A partir da relação de equilíbrio e conhecendo x_{cF} , determina-se y_{cE_1} . A vazão E_{1min} é determinada a partir da equação 3.13 utilizando a informação do rendimento (R_d) da extração. Por fim, a partir de E_{1min} e por balanço de massa global (equação 3.2) determina-se S_{min} .

$$R_d = \frac{y_{cE_1} \cdot E_1}{x_{cF} \cdot F} \quad (3.13)$$

Quando a linha de operação do segundo estágio até n cruza primeiro a curva de equilíbrio, o ponto que intercepta a linha de equilíbrio é (x_{cR_1}, y_{cE_2}) . Nesse caso os cálculos são mais complexos uma vez que o valor de x_{cR_1} depende dos cálculos do estágio 1 que por sua vez depende da vazão de solvente. Como nesse caso tem-se a intersecção de 3 curvas, foi utilizada a ferramenta Solver do Excel (Microsoft®), utilizando o método numérico gradiente reduzido generalizado, para encontrar o valor da vazão mínima de solvente.

3.1.6 Equilíbrio líquido-líquido sistemas soja + etanol + água

A fim de compreender a solubilidade do óleo de soja em etanol com diferentes níveis de hidratação foram realizados experimentos de equilíbrio líquido-líquido do sistema composto por óleo de soja refinado, etanol e água a 60 °C.

Os dados de equilíbrio líquido-líquido foram determinados em células de vidro pyrex, que permitem a visualização da separação de fases, com capacidade para aproximadamente 50 mL. A célula é encamisada, com saída e entrada para conexão do banho termostático para controle de temperatura e vedada com tampa de teflon. Cada componente foi pesado em balança analítica, em seguida a célula foi vedada e agitou-se vigorosamente com agitador magnético por aproximadamente 30 minutos. As células foram mantidas em repouso por 24 h para obter separação das fases e garantir que o equilíbrio de fases fosse atingido. Amostras das duas fases foram coletadas cuidadosamente com auxílio de agulhas, para posteriores análises quantitativas. Durante a coleta as amostras foram diluídas em hexano (aproximadamente na proporção mássica de 65 % amostra para 35 % hexano), a fim de amenizar o efeito da diferença de temperatura entre o sistema e a vizinhança.

O teor de etanol + água foi quantificado em estufa de convecção forçada de ar com temperatura de 80 °C por aproximadamente 24 horas, até atingir peso constante, sendo o teor de óleo obtido por diferença. O teor de água foi determinado em triplicata utilizando um titulador Karl Fischer coulométrico.

O procedimento desenvolvido por Marcilla, Ruiz e García (1995) e adaptado para sistemas graxos por Rodrigues *et al.* (2005) foi utilizado para testar a qualidade e precisão dos resultados dos experimentos de equilíbrio líquido-líquido.

3.2 Equilíbrio Líquido-Líquido na produção de biodiesel

Para a realização dos experimentos de equilíbrio líquido-líquido utilizou-se:

- Óleos refinados de milho, canola e girassol (Cargill);
- Óleo refinado de soja (Bunge);
- Azeite de oliva (Andorinha);
- Óleo de coco (Mundo dos óleos);
- Misturas comerciais de Mono e diacilgliceróis de óleos de algodão e soja (SGS Agricultura e Indústria Ltda.);
- Mistura comercial de Mono e diacilgliceróis de girassol (Danisco Brasil Ltd.);
- Mistura comercial de Monolaurina e Dilaurina (Danisco Brasil Ltd.);
- Oleato de etila comercial com pureza > 75 % (Tecnosyn);
- Linoleato de etila comercial com pureza > 65 % (Sigma Aldrich);
- Trioleína pureza > 99,9 % (Sigma Aldrich);
- Monolaurina pureza > 99 % (Nu Check Prep);
- Dilaurina > 99 % (Nu Check Prep);
- Ácido linoleico pureza > 99 % (Sigma Aldrich);
- Oleato de etila pureza > 98 % (Sigma Aldrich);
- Ácido cáprico pureza > 99 % (Sigma Aldrich);
- Éster etílico capróico pureza > 99 % (Tecnosyn);
- Etanol anidro pureza > 99,5 % (Merck);
- Ácido acético glacial pureza > 99,7 % (Exodo);
- NaOH (Merck);
- Tolueno grau HPLC com pureza $\geq 99,9$ % (Sigma Aldrich);
- Ácido acético com pureza $\geq 99,8$ % (Merck);
- Tubos de vidro de headspace de 10 mL (Perkin Elmer).

Os principais equipamentos utilizados foram:

- Balança analítica (Swissmade Precisa XT 220A, máx. 220 g, incerteza de $\pm 0,0001$ g);

- Célula de equilíbrio líquido-líquido em vidro pyrex (50 mL e 400 mL);
- Banho termostático digital (Cole Parmer, modelo 12101-55, EUA);
- Agitador de tubos tipo vórtex (IKA, modelo Genius3);
- Agitador magnético (IKA, modelo RH-KT/);
- Cromatógrafo Gasoso (Clarus 600 Perkin Elmer);
- HPSEC - High-Performance Size Exclusion Chromatography (Shimadzu modelo 20AT, com detector RID e uma coluna Phenogel de 100 Å).

Os experimentos de equilíbrio líquido-líquido desenvolveram-se em 4 partes distintas descritas nos itens 3.2.1 a 3.2.4, a seguir.

3.2.1 Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo triacilgliceróis (óleo de canola e milho), diacilgliceróis, monoacilgliceróis, ácidos graxos, éster e etanol

O objetivo dessa etapa do trabalho foi determinar dados de equilíbrio líquido-líquido relativos a sistemas que possam estar envolvidos na produção de biodiesel etílico. Dessa forma, foi proposto sistemas contendo óleo + acilgliceróis parciais + éster + etanol.

Os seguintes sistemas foram estudados nas temperaturas de 30 e 45 °C:

- (i) Óleo de canola + mistura comercial de acilgliceróis parciais A (mono e diacilgliceróis comerciais de óleos de algodão) + etanol;
- (ii) Óleo de canola + mistura comercial de acilgliceróis parciais A + oleato de etila + etanol;
- (iii) Óleo de milho + mistura comercial de acilgliceróis B (mono e diacilgliceróis comerciais de girassol);
- (iv) Óleo de milho + mistura comercial de acilgliceróis B + linoleato de etila + etanol;

3.2.1.1 Experimentos de equilíbrio líquido-líquido

Para a determinação de ELL dos sistemas os componentes foram pesados em tubos de vidro de *headspace* de 10 mL (Perkin Elmer), segundo metodologia proposta por Basso,

Meirelles e Batista (2012). Os tubos foram vigorosamente agitados usando agitador de tubos tipo vórtex por 30 minutos. Todos os sistemas foram deixados em repouso no mínimo por 36 h à temperatura constante em um banho termostático. Após estabelecido o equilíbrio e completa separação de fases, retiraram-se as amostras de ambas as fases com auxílio de seringas (Figura 12) para posterior quantificação dos componentes.

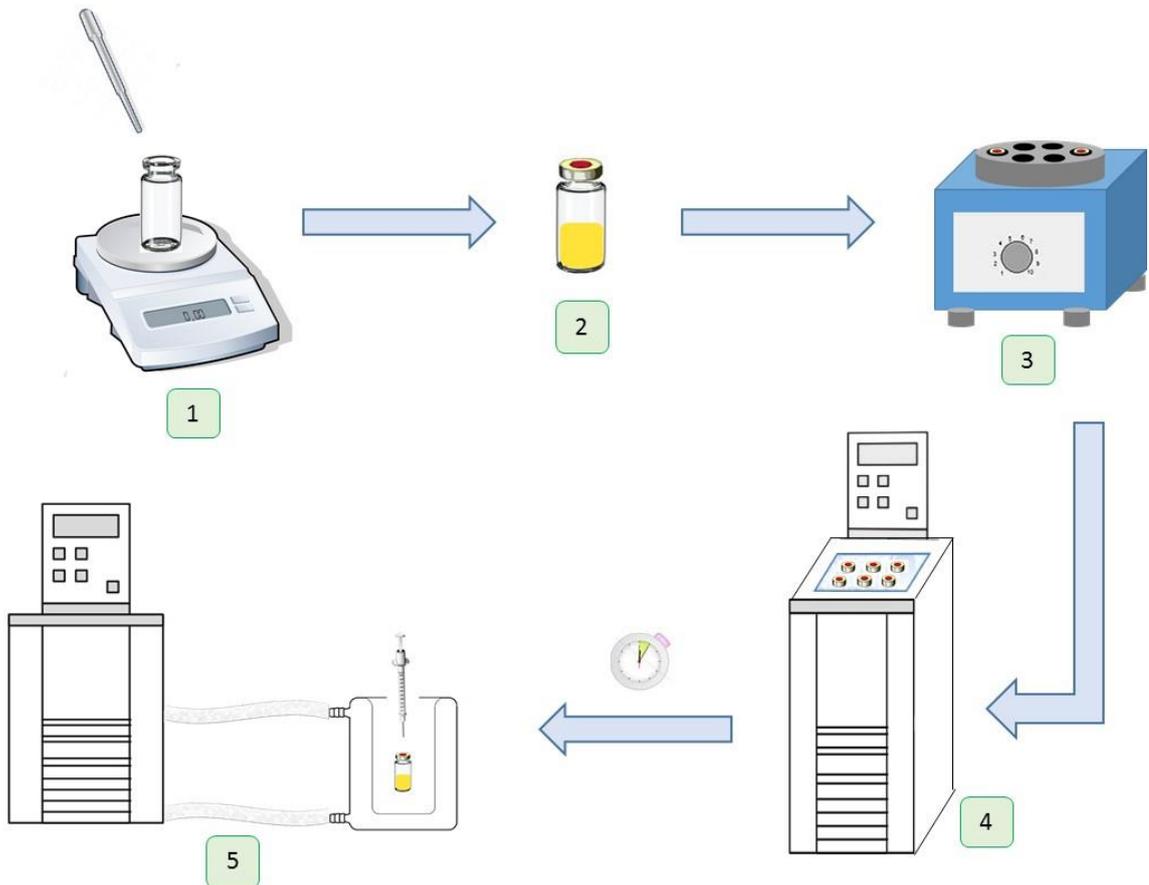


Figura 12. Diagrama esquemático dos experimentos de equilíbrio líquido-líquido: 1: pesagem dos componentes em tubos de vidro; 2: Tubos foram recravados; 3: Tubos submetidos a agitação; 4: Repouso em banho termostático; 5: Tubos transferidos para célula de vidro encamisada e efetuada a coleta de amostra de ambas as fases.

3.2.1.2 Metodologia analítica em termos de composição dos reagentes graxos

Todos os reagentes graxos utilizados neste trabalho foram analisados por cromatografia gasosa de ésteres metílicos dos ácidos graxos para determinar a composição em ácidos graxos, de acordo com o método oficial (2–66) da AOCS (2009). As amostras foram preparadas na forma de ésteres metílicos dos ácidos graxos, anteriormente à análise

cromatográfica, pelo método Hartman e Lago (1973). As amostras de ésteres foram analisadas com o mesmo método, sem a etapa de conversão. As amostras foram analisadas em um cromatógrafo gasoso Perkin Elmer Clarus 600, equipado com detector FID e com coluna capilar PerkinElmer Elite-225 (crossbond, 50 % cyanopropylmethyl 50 % phenylmethyl polysiloxane), dimensões de 30 m, diâmetro interno de 0,25 mm e 0,25 µm de filme.

A quantificação de triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis, ácidos graxos livres das misturas comerciais de acilgliceróis parciais foi realizada em um cromatógrafo gasoso com detector FID de acordo com o método oficial D 6584 da ASTM (2013). Estas análises foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química – UNICAMP.

A composição das classes tri, di, monoacilglicerol, ácido graxo, éster e de etanol nas fases em equilíbrio foram analisadas em cromatografia líquida (HPLC) de acordo com um método publicado por Kittirattanapiboon e Krisnangkura (2008) e Aryee *et al.* (2011), utilizando uma coluna de exclusão 5-µm Phenogel™ 300×7.8 mm e tolueno como fase móvel.

O Sistema HPLC é equipado com injetor automático (Shimadzu, model 20AT, Japan), e detector RI. A temperatura da coluna foi de 40 °C e o volume de injeção de 20 mL. O fluxo da fase móvel foi de 1 mL/min de tolueno com 0,25 % (v/v) de ácido acético, e tempo de corrida de 17 minutos.

A quantificação foi determinada utilizando curvas de calibração obtidas a partir de soluções preparadas com os mesmos reagentes utilizados nos experimentos de equilíbrio.

3.2.1.3 Cálculos nos desvios do balanço de massa global

Para avaliar a qualidade e precisão dos resultados dos experimentos de equilíbrio líquido-líquido foi empregado o procedimento desenvolvido por Marcilla, Ruiz e García (1995) e já utilizado para sistemas graxos por Rodrigues *et al.* (2005) para calcular os desvios no balanço de massa global. Este procedimento é baseado na comparação da massa calculada em ambas as fases (M^I e M^{II}) com o valor experimental de massa total (M^{CG}), através do ajuste dos mínimos quadrados. O desvio global no balanço de massa global é calculado segundo a equação:

$$\delta(\%) = \frac{\left| (M^I + M^{II}) - M^{CG} \right|}{M^{CG}} \cdot 100 \quad (3.14)$$

De acordo com Marcilla, Ruiz e García (1995), valores de desvio no balanço de massa global inferiores a 0,5 % indicam uma boa qualidade dos dados experimentais

3.2.1.4 Composição provável em triacilgliceróis

A partir da composição em ácidos graxos e suas respectivas massas molares, a provável composição em triacilgliceróis (TAG) dos óleos vegetais foi então estimada baseando-se no método estatístico sugerido por Antoniosi Filho, Mendes e Lancas (1995). O método estatístico resulta em um grande número de TAGs, e a fim de reduzir o número de componentes, todos os isômeros estruturais foram agrupados em um conjunto de componentes com x carbonos e y duplas ligações e nomeados de acordo com o TAG majoritário deste conjunto. Os grupos com concentração total de TAG menor que 0,5 %, em massa, foram desconsiderados.

A composição em mono e diacilgliceróis foi estimada considerando a probabilidade de hidrólise parcial dos triacilgliceróis sem preferência por ligações ésteres específicas. Por exemplo, a hidrólise parcial do triacilglicerol POS na posição 1 ou 3, produz os diacilgliceróis PO e SO, e na posição 2 o diacilglicerol PS, sendo todos esses diacilgliceróis na mesma proporção molar.

3.2.1.5 Modelagem Termodinâmica NRTL

Os dados experimentais determinados para os sistemas foram utilizados para ajustar os parâmetros de interação do modelo NRTL.

Os ajustes foram realizados tratando os sistemas como pseudoquinário (no caso do sistema com óleo de milho: TAG, DAG, MAG, linoleato de etila e etanol) e pseudosenário (no caso do sistema com canola: TAG, DAG, MAG, oleato de etila, ácido oleico e etanol). Para cada sistema considerou-se um pseudocomponente com massa molar média da mistura de triacilglicerol. A mesma consideração foi aplicada para os diacilgliceróis, os monoacilgliceróis, e os ésteres etílicos. Lanza *et al.* (2008) e Basso, Meirelles e Batista (2012) validaram essa abordagem de pseudocomponente em sistemas contendo óleo de soja e biodiesel etílico de crambe, respectivamente.

Os parâmetros foram calculados usando o método Simplex modificado (Nelder e Mead, 1965) pela minimização da função objetivo de composições apresentada na equação de acordo com o algoritmo desenvolvido por Stragevitch e d'Ávila (1997) em linguagem Fortran.

$$OF_w = \sum_m^D \sum_n^N \sum_i^{K-1} \left[\left(\frac{w_{i,n,m}^{OP,exp} - w_{i,n,m}^{OP,calc}}{\sigma w_{i,n,m}^{OP}} \right)^2 + \left(\frac{w_{i,n,m}^{AP,exp} - w_{i,n,m}^{AP,calc}}{\sigma w_{i,n,m}^{AP}} \right)^2 \right] \quad (3.15)$$

na qual D é o número total de grupos de dados; N é o número total de *tie lines*; K é o número total de componentes em cada grupo de dados; w é a fração mássica, os subscritos i , n , e m são componente, *tie line* e número do grupo, respectivamente; *exp* e *calc* são as composições calculadas e experimentais; σ é o desvio padrão observado para a composição em cada fase. Sobrescritos *OP* e *AP* são as fases alcoólicas e oleosas, respectivamente.

3.2.1.6 Cálculos utilizando modelo termodinâmico UNIFAC

O modelo termodinâmico UNIFAC foi usado para prever o ELL dos sistemas. Dois diferentes conjuntos de parâmetros de interação binária UNIFAC foram usados: um denominado como UNIFAC-LLE apresentado por Magnussen, Rasmussen e Fredenslund (1981) e outro conjunto de parâmetros (UNIFAC-HIR) apresentado por Hirata *et al.* (2013). Estes autores obtiveram esse conjunto de parâmetros a partir de sistemas contendo triacilgliceróis, ácidos graxos livres e etanol. O desvio médio entre as frações mássicas experimentais e as calculadas pelos modelos foi calculado de acordo com a seguinte equação:

$$\Delta w = 100 \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^K \left[\left(w_{i,n}^{OP,exp} - w_{i,n}^{OP,calc} \right)^2 + \left(w_{i,n}^{AP,exp} - w_{i,n}^{AP,calc} \right)^2 \right]}{2NK}} \quad (3.16)$$

em que N é o número total de *tie lines*; K é o número total de componentes; w é a fração mássica, os subscritos i e n correspondem a componente e *tie line*, respectivamente; *exp* e *calc* são as composições experimentais e calculadas. Os sobrescritos *OP* e *AP* referem-se às fases oleosa e alcoólica, respectivamente.

3.2.2 Equilíbrio líquido-líquido para sistemas modelo e ajuste dos parâmetros do modelo UNIFAC

O foco principal desta parte do trabalho foi avaliar a capacidade de predição do modelo UNIFAC, com parâmetros ajustados a partir de dados de ELL de substâncias puras, em sistemas multicomponentes relacionados à produção de biodiesel.

Sendo assim, este estudo está dividido em três partes: determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas compostos por substâncias puras: triacilglicerol, diacilglicerol, monoacilglicerol, ácido graxo e éster; ajuste dos parâmetros UNIFAC para esse conjunto de dados e predição do equilíbrio líquido-líquido de sistemas multicomponentes da literatura utilizando esses parâmetros.

Com essa finalidade, os sistemas estudados para a obtenção de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido são os seguintes:

- ✓ Trioleína + Ácido Linoleico + Etanol;
- ✓ Trioleína + Monolaurina + Etanol ;
- ✓ Trioleína + Dilaurina + Etanol;
- ✓ Trioleína + Oleato de etila + Etanol.

Um procedimento experimental semelhante ao apresentado no item 3.2.1.1 foi utilizado para determinar os dados de equilíbrio líquido-líquido. A diferença para os dados obtidos nessa seção é que os experimentos foram conduzidos em tubos de vidro de *headspace* de 2 mL (Perkin Elmer) substituindo os tubos de 10 mL. Essa redução no volume do tubo foi necessária devido ao elevado custo dos reagentes graxos puros utilizados nesses sistemas. Amostras de ambas as fases foram analisadas por HPSEC de acordo com o método descrito no item 3.2.1.2. Para avaliar a qualidade e precisão dos resultados dos experimentos de equilíbrio foi empregado o procedimento desenvolvido por Marcilla, Ruiz e García (1995) para calcular os desvios no balanço de massa global (item 3.2.1.3).

Os dados experimentais determinados para os sistemas foram utilizados para ajustar os parâmetros de interação do modelo UNIFAC.

O programa computacional para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido e de ajuste de parâmetros utilizado neste trabalho foi desenvolvido em Fortran pelo Prof. Dr. Charles

Rubber de Almeida Abreu, da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. O programa foi feito de maneira a servir como ferramenta para o cálculo de equilíbrio e ajuste de parâmetros pelo modelo UNIFAC. O ajuste dos parâmetros é baseado na minimização da função objetivo de composições, dada pela equação (3.15), usando o método Simplex (Nelder e Mead, 1965).

Os desvios médios entre as composições calculadas e experimentais em ambas as fases foram calculados de acordo com a equação (3.16).

Os parâmetros obtidos foram utilizados para prever o equilíbrio de 22 sistemas encontrados na literatura contendo triacilglicerol, acilgliceróis parciais, ésteres e etanol. Os desvios também foram calculados de acordo com a equação (3.16).

3.2.3 Predição do equilíbrio líquido-líquido para sistemas contendo triacilgliceróis, monoacilgliceróis, diacilgliceróis, ácidos graxos e ésteres.

O objetivo dessa etapa do trabalho foi avaliar a capacidade preditiva de matrizes de parâmetros UNIFAC encontrados na literatura no equilíbrio líquido-líquido de sistemas graxos contendo acilgliceróis parciais, ácidos graxos e ésteres.

Os modelos baseados no conceito de contribuição de grupos como UNIFAC estimam as propriedades de uma mistura, abordando-a como uma solução de grupos funcionais das moléculas que as constituem. Sendo assim, é necessário identificar todas as substâncias presentes na mistura para que seja possível determinar os grupos funcionais associados. Desta forma realizou-se experimentos de equilíbrio com uma completa caracterização das fases para possibilitar a comparação dos dados experimentais aos dados obtidos pela ferramenta preditiva. A cromatografia gasosa combinada ao uso do HPSEC foi utilizada para determinar a composição em ácidos graxos dessas misturas, e portanto, determinar a partição destes compostos nas fases.

Os sistemas estudados nessa etapa do trabalho são os seguintes:

- ✓ Óleo de girassol + mistura de acilgliceróis parciais láurico + etanol;
- ✓ Azeite + ácido cáprico + etanol;
- ✓ Óleo de coco + éster capróico + etanol;

Nos sistemas estudados, os ácidos graxos presentes em uma classe devem diferir dos ácidos da outra classe graxa utilizada no mesmo sistema. Este procedimento permite

examinar a posteriori a distribuição de cada classe de compostos nas fases. Uma análise preliminar da composição dos óleos permitiu concluir que o óleo de girassol é isento de ácido láurico, o azeite é isento de ácido cáprico e o óleo de coco não possui ácido capróico em sua composição.

O mesmo procedimento experimental descrito no item 3.2.1.1 e a mesma metodologia analítica descrita no item 3.2.1.2 foram empregados para a determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido para estes sistemas. Adicionalmente, amostras das fases foram analisadas por cromatografia gasosa de ésteres metílicos dos ácidos graxos, seguindo o método oficial Ce 1-62 (AOCS, 2005). A qualidade dos resultados foi avaliada segundo procedimento desenvolvido por Marcilla, Ruiz e García (1995) (item 3.2.1.3).

O modelo UNIFAC apresentado por Fredenslund, Jones e Prausnitz (1975) foi utilizado para prever o equilíbrio líquido-líquido. Quatro conjuntos de parâmetros de interação foram avaliados: (i) UNIFAC-LLE, proposto por Magnussen, Rasmussen e Fredenslund (1981); (ii) UNIFAC-HIR, proposto por Hirata *et al.* (2013); (iii) UNIFAC-BESSA proposto por Bessa *et al.* (2016) e (iv) os dados obtidos nesse trabalho a partir de sistemas puros. Todos os cálculos foram realizados a partir do ponto de mistura experimental multicomponente. Os desvios médios entre as composições calculadas e experimentais em ambas as fases também foram calculados de acordo com a equação (3.16).

3.2.4 Etanólise de óleos vegetais: equilíbrio de fases durante a transesterificação

Foram determinados dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas reais obtidos no decorrer da reação de transesterificação com o objetivo de estudar o comportamento preciso do equilíbrio de fases das 6 principais classes de compostos envolvidos nesta reação: triacilglicerol, diacilglicerol, monoacilglicerol, éster, etanol e glicerol. Com este propósito, a reação de transesterificação alcalina foi interrompida em tempos diferentes e o sistema gerado foi analisado.

A finalidade deste tópico não foi estudar a cinética de reação, e sim investigar o equilíbrio de fases, portanto não foram estudadas as condições da reação. Foram utilizadas as seguintes condições reacionais: razão molar óleo de soja:etanol de 1:9, temperatura de 30 °C e agitação 750 rpm.

Foram utilizadas duas diferentes concentrações do catalisador NaOH: 0,02 % m/m e 0,5 % m/m. A primeira concentração foi utilizada para avaliar o equilíbrio de fases no início da reação, com o propósito de prolongar o tempo de reação de modo a auxiliar a retirada de amostras. A segunda concentração de catalisador tem o objetivo de avaliar a reação completa de transesterificação.

A reação foi realizada em uma célula de equilíbrio líquido-líquido de 400 mL (Figura 13). A célula é encamisada, com saída e entrada para a conexão de um banho termostático. A célula de vidro contendo o óleo foi mantida sob agitação com auxílio de uma barra magnética e agitador até atingir a temperatura desejada (em cerca de 30 minutos). A mistura contendo o hidróxido de sódio e o etanol foi preparada e termostatizada separadamente, sendo posteriormente adicionada à célula. A partir da mistura dos componentes da reação, o tempo passou a ser cronometrado. Amostras foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados com o auxílio de seringas. Em seguida, as amostras foram acondicionadas em tubos de vidro de *headspace* de 10 mL (Perkin Elmer), onde adicionou-se ácido acético para interromper a reação. Os tubos foram vedados e deixados no banho termostático na mesma temperatura que foi conduzida a reação, em seguida mantidos em repouso por 36 h para obter separação das fases e garantir que o equilíbrio líquido-líquido fosse atingido. Amostras de ambas as fases foram coletadas com auxílio de seringas e analisadas por HPSEC segundo metodologia explicada no item 3.2.1.2. As amostras da etapa reacionais finais também foram analisadas quanto ao teor de glicerol segundo o método oficial ASTM D 6584 (2013).

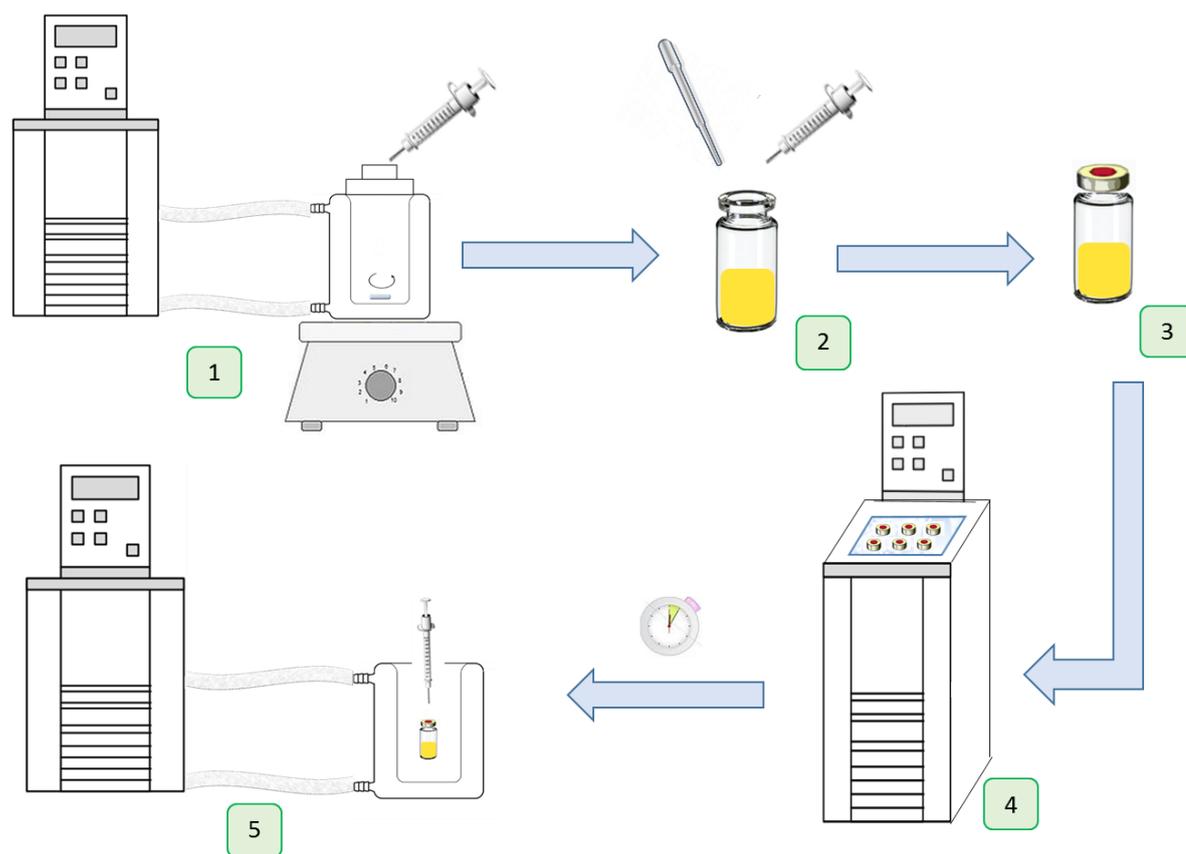


Figura 13. Diagrama esquemático do experimento de equilíbrio durante a transesterificação. 1: Reação de transesterificação; 2: Acondicionamento das amostra e adição de ácido acético; 3: Tubos foram recravados; 4: Repouso em banho termostático; 5: Tubos transferidos para célula de vidro encamisada e efetuada a coleta de amostra de ambas as fases.

CAPÍTULO 4 Resultados e Discussão

4.1 Estudo da extração de óleo de soja com etanol

4.1.1 Caracterização da matéria-prima: soja expandida

Como mencionado anteriormente no item 3.1.1, a soja expandida utilizada nos ensaios de extração foi inicialmente macerada e peneirada em peneiras granulométricas de aço inoxidável devido à alta variabilidade de tamanhos e formas (Figura 14 (a)). Foram utilizadas peneiras com tamanhos entre *mesh* 3,5 e 8 (Figura 14). Apesar de modificar a forma com que a matéria-prima é utilizada industrialmente, com esse procedimento obteve-se maior controle no tamanho da partícula e na quantidade de massa dentro do extrator.

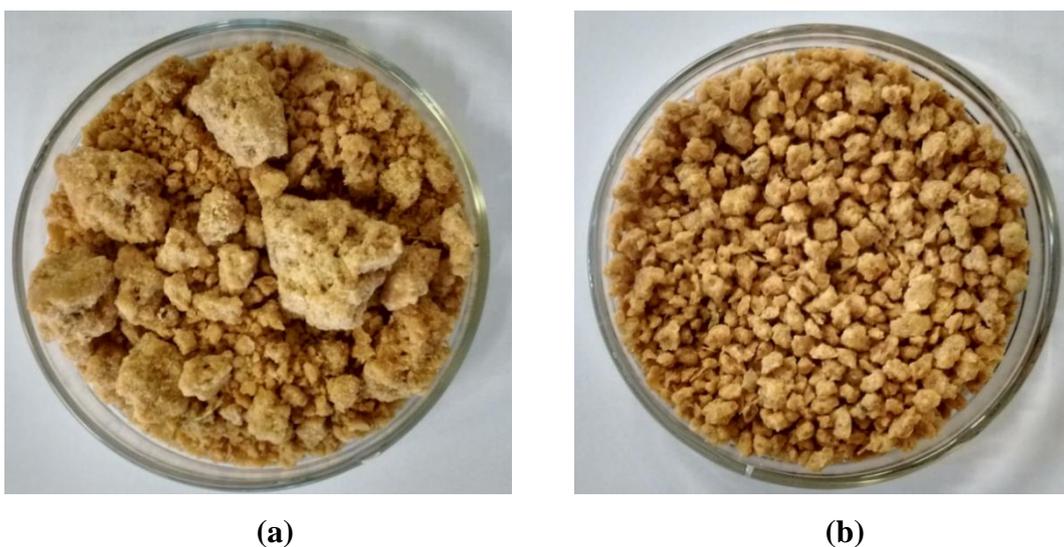


Figura 14. Soja expandida: (a) *in natura* (b) tamanhos de partículas entre *mesh* 3,5 e 8.

A composição da matéria-prima soja expandida (em base úmida) utilizada nos experimentos é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4. Composição química da soja expandida.

Caracterização	Teor (%)
Umidade	6,22±0,06
Lipídeos	22,2±0,3
Proteína	39,9±0,3
Cinzas	4,77±0,04
Carboidratos ^a	26,9±0,4

^ainclui fibras, calculado por diferença

De maneira geral os resultados obtidos nesse trabalho apresentados na Tabela 4 estão de acordo com os dados reportados na literatura. De acordo com Hammond et al. (2005), a composição típica de grãos de soja apresenta 40,7 % de proteínas, 21,4 % de óleo, 4,56 % de cinzas e 29,4 % de carboidratos. Sawada (2012) encontrou valores de composição para soja expandida muito próximas aos dados obtidos nesse trabalho, obtendo valores médios de 7,11 % de umidade.

4.1.2 Cinética de extração

As curvas cinéticas foram obtidas segundo o procedimento descrito no item 3.1.2.1. Os dados obtidos nas temperaturas de 60, 80 e 100 °C são mostrados na Figura 15. Os valores de teor de óleo para cada amostra, estão apresentados na Tabela A.1, no Apêndice A.

Como mencionado anteriormente, a coleta de amostras nos experimentos cinéticos foi iniciada após atingida a temperatura especificada na base da coluna. No início da extração, apesar do solvente ser bombeado quente, parte da energia é gasta no aquecimento do restante da estrutura, requerendo um tempo inicial para que o solvente recircule pela matriz sólida na temperatura desejada. Este tempo inicial foi registrado, encontrando valores de 2 min para a temperatura de 60 °C, 10 minutos referente a 80 °C e 18 minutos para a temperatura de 100 °C. Nota-se que quanto maior a temperatura, mais tempo o sistema leva para aquecer. Uma vez atingida a temperatura na base da coluna, reiniciou-se a contagem do tempo e a coleta das amostras foi realizada em intervalos de 10 minutos até 90 minutos. Na Figura 15 estão apresentados os valores do teor de óleo em função do tempo, considerando o tempo inicial de aquecimento para cada caso.

Analisando a Figura 15, observa-se que no início do processo tem-se uma rápida transferência de soluto para o solvente, seguida de uma diminuição dessa velocidade até atingir um valor aproximadamente constante. Comportamentos semelhantes foram reportados em trabalhos utilizando hexano como solvente para extração de óleo de girassol (Baumler *et al.*, 2011; Perez, Carelli e Crapiste, 2011), e sistemas utilizando etanol como solvente para extração de óleo de soja (Toda, Sawada e Rodrigues, 2016), e de óleo residual presente na torta da extração de azeite de oliva (Meziane, Kadi e Lamrous, 2006).

Observa-se ainda que para as temperaturas de 80 e 100 °C essa velocidade inicial de extração é mais rápida quando comparada a 60 °C, porém as composições do extrato obtidas

ao final da extração são muito semelhantes, sendo as composições finais para as temperaturas de 80 e 100 °C quase idênticas e levemente superiores à composição final para o ensaio de extração a 60 °C.

Em alguns pontos observa-se uma redução do teor de óleo. Este erro experimental foi atribuído principalmente a erros analíticos combinados à dificuldade experimental associada a coleta das amostras.

O teor de óleo residual na matriz sólida para as três temperaturas estudadas (60, 80 e 100 °C) foi de: 4,74 %, 2,47 % e 2,48 %, respectivamente. Estes dados indicam que da maneira como foram conduzidos os ensaios cinéticos, utilizando apenas 1 estágio, não é possível exaurir completamente a matriz sólida.

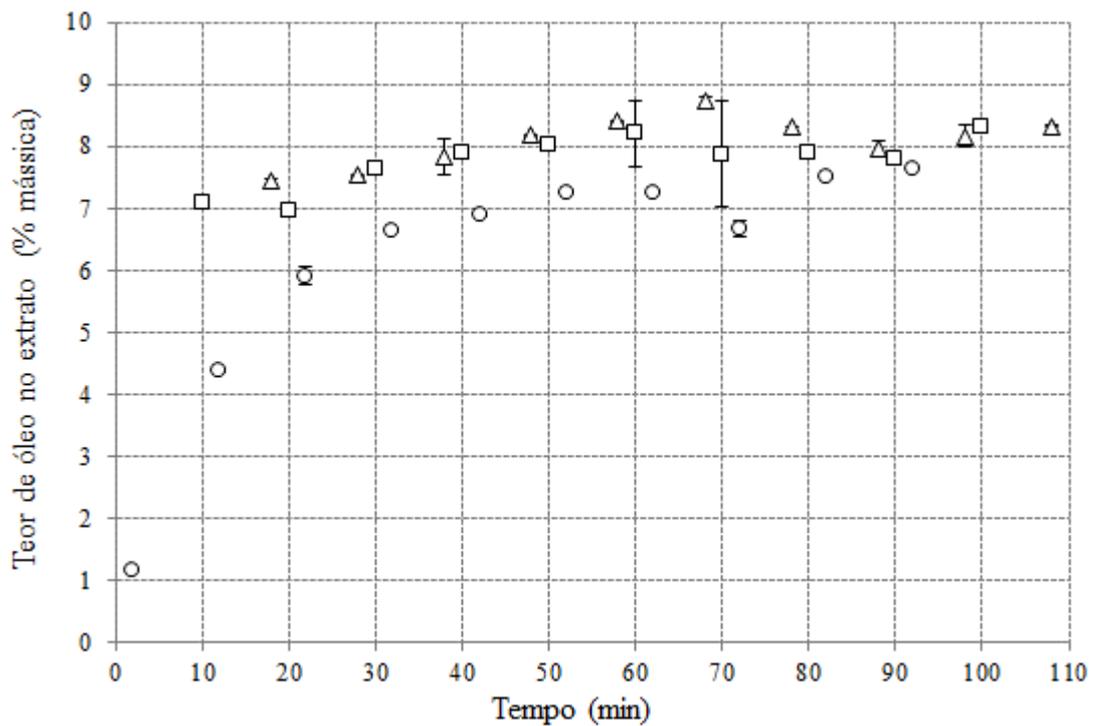


Figura 15. Cinética de extração de óleo de soja em diferentes condições de processo: ○: 60 °C; □: 80 °C; △: 100 °C.

Diante dos dados cinéticos obtidos na faixa de temperatura estudada, optou-se por realizar os experimentos seguintes na condição de 60 °C. A seleção dessa temperatura foi baseada em dois fatores. Primeiramente, porque não foi observado um aumento significativo da composição do extrato final utilizando temperaturas mais elevadas. O segundo fator considerado foi que, com o aumento da temperatura de extração, diversos outros compostos tendem a ser extraídos pelo solvente, não somente o óleo, sendo que, visualmente foi possível

observar a presença de precipitados nas amostras coletadas nas temperaturas de 80 e 100 °C (Figura A.1 do Apêndice A).

Sawada *et al.* (2014) estudaram a extração de óleo de soja utilizando etanol como solvente em equipamento de bancada em diferentes temperaturas, de 40 a 90 °C. Foi observado uma redução no rendimento de proteínas no extrato na faixa de temperatura de 70 a 90 °C, quando comparado a faixa de 40 a 65 °C, que possivelmente ocorreu devido à desnaturação proteica. Os autores mostraram através de análises térmicas, que a proteína é fortemente influenciada pelo aumento da temperatura e a presença de água no solvente.

De maneira geral, a temperatura da maior parte das operações de extração é limitada a menos de 100 °C por razões econômicas, pela extração de componentes indesejáveis em temperaturas mais altas ou por danos aos componentes do óleo (Takeuchi *et al.*, 2008).

Para descrever o processo de cinética de extração, o modelo de So e Macdonald (1986) foi ajustado aos dados experimentais obtidos na temperatura de 60 °C. Segundo esses autores ocorrem dois mecanismos durante o processo de extração: a lavagem e a difusão. Para realizar o ajuste optou-se por descartar o ponto referente a 70 minutos, visto que este ponto possui um expressivo erro experimental.

A Tabela 5 mostra as constantes obtidas para o modelo, enquanto a Figura 16 mostra os dados calculados pelo modelo (representado pela linha sólida) e os dados experimentais. Obteve-se um elevado coeficiente de determinação ($R^2 > 0,9961$) indicando um bom ajuste do modelo aos dados experimentais. Foi calculado também o desvio relativo médio (DRM), através da seguinte equação:

$$DRM = \sum \left[\left(\frac{|\text{exp} - \text{calc}|}{\text{exp}} \right) \cdot 100 \right] / (\text{número de dados}) \quad (4.1)$$

O baixo valor de desvio relativo médio encontrado para a cinética de extração de óleo de soja (DRM = 2,692) confirma o bom ajuste dos dados experimentais ao modelo proposto por So e Macdonald (1986).

Tabela 5. Coeficientes de transferência de massa e concentrações no equilíbrio calculadas pelo modelo de So e Macdonald (1986) para cinética de extração de óleo de soja a 60 °C.

Coeficiente de transferência de massa (min^{-1})		Concentração no equilíbrio (%)		R^2	DRM
k_l	k_d	C_e^l	C_e^d		
0,17	0,04	3,50	4,13	0,9961	2,692

Analisando os coeficientes de transferência de massa obtidos, verifica-se a predominância do processo de lavagem em relação à etapa de difusão, uma vez que o coeficiente de lavagem (k_l) foi 4 vezes maior que o coeficiente de difusão (k_d). Resultados semelhantes foram encontrados por Toda, Sawada e Rodrigues (2016) no estudo da cinética de extração de óleo de soja utilizando etanol como solvente, sendo que os coeficientes de lavagem também foram maiores que os relativos para a difusão.

Esse comportamento relacionado a alta taxa inicial de extração pode ser atribuído ao pré-tratamento dado à matriz sólida, que facilita a remoção de óleo superficial pelo solvente em função da ruptura da estrutura celular. Essa etapa é mais rápida do que a fase difusional subsequente (Zhang, Rhee e Koseoglu, 2002; Fernandez *et al.*, 2012).

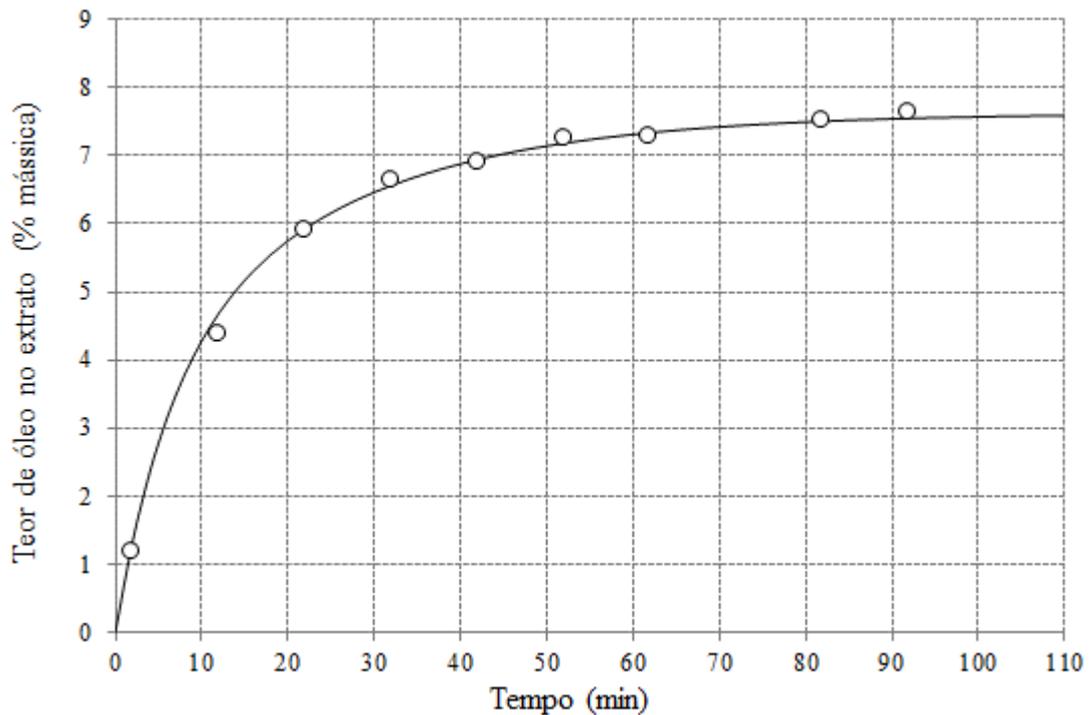


Figura 16. Cinética de extração de óleo de soja a 60 °C: ○ : experimental; — : modelo.

4.1.3 Estudo do processo de extração em um estágio

4.1.3.1 Ensaio de extração de óleo de soja expandida a 60 °C

Foram realizados 5 experimentos de extração sólido-líquido a 60 °C para a obtenção de dados de extração em um estágio, de acordo com as razões sólido:solvente apresentadas na

Tabela 6. Para cada experimento foram monitorados os teores de óleo e água no extrato, e o teor de óleo e solvente no refinado.

Tabela 6. Resultados das análises para os experimentos de extração em um estágio.

Experimento	Razão sólido:solvente	% óleo no extrato	% água no extrato	% óleo no refinado	Índice de retenção
1	1:6	3,74	1,56	1,56	0,50
2	1:4	5,41	1,95	2,19	0,48
3	1:3	6,89	2,40	2,70	0,49
4	1:2	8,73	2,98	4,78	0,51
5	1:1,5	8,96	3,62	10,78	0,59

O teor de óleo presente na fase extrato e na fase refinado de cada condição experimental estudada pode ser visualizado na Figura 17. Nos resultados apresentados é possível notar que razões sólido:solvente menores (que representam maior massa de solvente) possibilitam extrair uma quantidade maior de compostos lipídicos do material sólido. À medida que a razão é aumentada, ocorre uma redução da capacidade de extração, aumentando o teor de óleo residual na matriz sólida até uma razão limite onde não é possível obter extratos mais concentrados. Esse fato pode ser explicado em relação a miscibilidade do óleo no etanol, sendo que essa característica é diretamente afetada pela temperatura e pelo teor de água no solvente.

Na Tabela 6 também estão apresentados os valores do teor de água nos diferentes experimentos de extração sólido-líquido estudados. Durante a extração ocorre a migração da água da matéria-prima sólida para a fase extrato, dessa forma fazendo um comparativo entre os experimentos, considerando que em todos os experimentos foram utilizados 500 g de sólidos, aqueles conduzidos com maiores razões sólido:solvente (e, portanto, com massa de solvente menor) possuem concentrações de água mais elevadas no extrato (experimento 5 possui teor de água de 3,62 %). Segundo Rodrigues e Oliveira (2010), há um equilíbrio entre a umidade contida na matriz sólida e no solvente utilizado na extração. Pode-se inferir que esse aumento do teor de água nos extratos irá contribuir também para suprimir a extração de compostos lipídicos, devido à diminuição da solubilidade do óleo nesse solvente.

Abraham *et al.* (1993) estudaram a capacidade do etanol (92 % w/w) de remover água do material sólido durante a extração de óleo de algodão. Esses autores pesquisaram a mudança do teor de água do solvente em função da umidade da matéria-prima. Eles observaram que para valores de umidade dos flocos superior a 3 %, ocorre um deslocamento de água da

matéria-prima para o solvente durante a extração, diminuindo assim a solubilidade do óleo no solvente, e conseqüentemente diminuindo a eficiência de extração. Os autores sugerem que a secagem pode alterar as características do material sólido.

A Tabela 6 apresenta também os dados de índice de retenção (R^*) em cada experimento, expresso em kg de solução aderida por kg de inertes. O índice de retenção é um parâmetro de grande importância no processo de extração, pois além de impactar no volume do extrator influencia na etapa posterior de dessolventização do farelo (Rodrigues, 2011). Os valores obtidos dos experimentos de extração de 1 a 4 não diferem muito entre si. Observa-se que o experimento 5 apresenta um valor de índice de retenção um pouco superior aos demais. Isto pode ser justificado pelo fato do material sólido apresentar um elevado teor de óleo, o que pode levar a um aumento do índice de retenção.

Os valores encontrados nesse trabalho estão coerentes com a literatura. Rittner (1992) estudou o processo de extração a 75 °C de soja em pellets utilizando hexano e etanol hidratado, encontrando valores de 0,39 kg de solução aderida/kg de sólidos inertes para o hexano e 0,43 kg solução aderida/kg de sólidos inertes para o etanol hidratado.

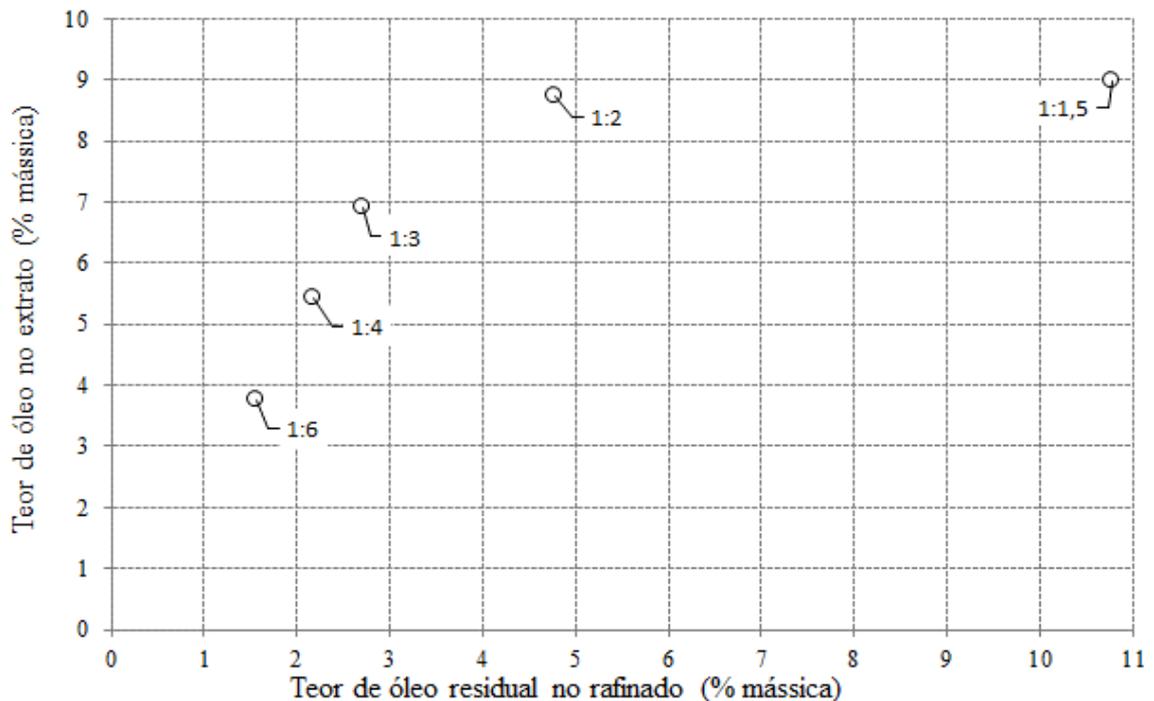


Figura 17. Teor mássico de óleo nas fases extrato e refinado em um estágio de extração, a 60 °C.

4.1.3.2 Ensaio de extração sólido líquido de óleo de soja expandida seca a 60 °C

Estes experimentos foram conduzidos com o objetivo de verificar a influência o teor de água na matéria-prima sobre o rendimento da extração.

Os resultados para as composições das fases extrato e refinado podem ser observados na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados das análises para os experimentos de extração em um estágio para a soja expandida seca.

Experimento	Razão sólido:solvente	% óleo no extrato	% óleo no refinado	Índice de retenção
1	1:6	4,20	1,44	0,40
2	1:4	5,80	2,29	0,40
3	1:3	7,88	3,01	0,39
4	1:2	11,57	4,07	0,40
5	1:1,5	13,73	5,47	0,40

De fato, através da realização de experimentos a partir de matéria-prima seca, obteve-se extratos mais concentrados, atingindo valores de teor de óleo de 13,73 % no extrato utilizando a razão de sólido:solvente de 1:1,5. Na Figura 18 estão representados os dados obtidos a partir da soja úmida e da soja seca. Como pode ser observado, para razões menores (1:6 e 1:4) pode-se dizer que o teor de óleo no extrato e no refinado para a soja úmida e seca são praticamente iguais, logo o teor de água não tem influência significativa na extração do óleo para esses casos. Já para razões maiores, verifica-se uma tendência de aumento do rendimento da extração do óleo da soja seca em relação à soja úmida.

Em relação ao índice de retenção, observou-se que os valores encontrados para os experimentos de extração com a soja seca são inferiores aos da soja úmida. Pode-se inferir que a redução de água no extrato ocasiona a uma redução da quantidade de solução aderida.

Chielle *et al.* (2016) estudaram a secagem de sementes de mamão, em diferentes condições de temperatura e velocidade do ar, com o objetivo de otimizar a extração de óleo com hexano. Foram realizadas extrações com as sementes úmidas e com as sementes secas em diferentes condições de secagem. Os autores observaram, através da análise de microscopia eletrônica de varredura, que o rendimento da extração está relacionado com modificações na estrutura das sementes, sendo que essa modificação pode ter facilitado a migração do óleo de dentro da matriz sólida.

A fim de explicar o comportamento da extração sólido-líquido em função do teor de água presente no extrato, a etapa seguinte desse trabalho constitui-se da determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido.

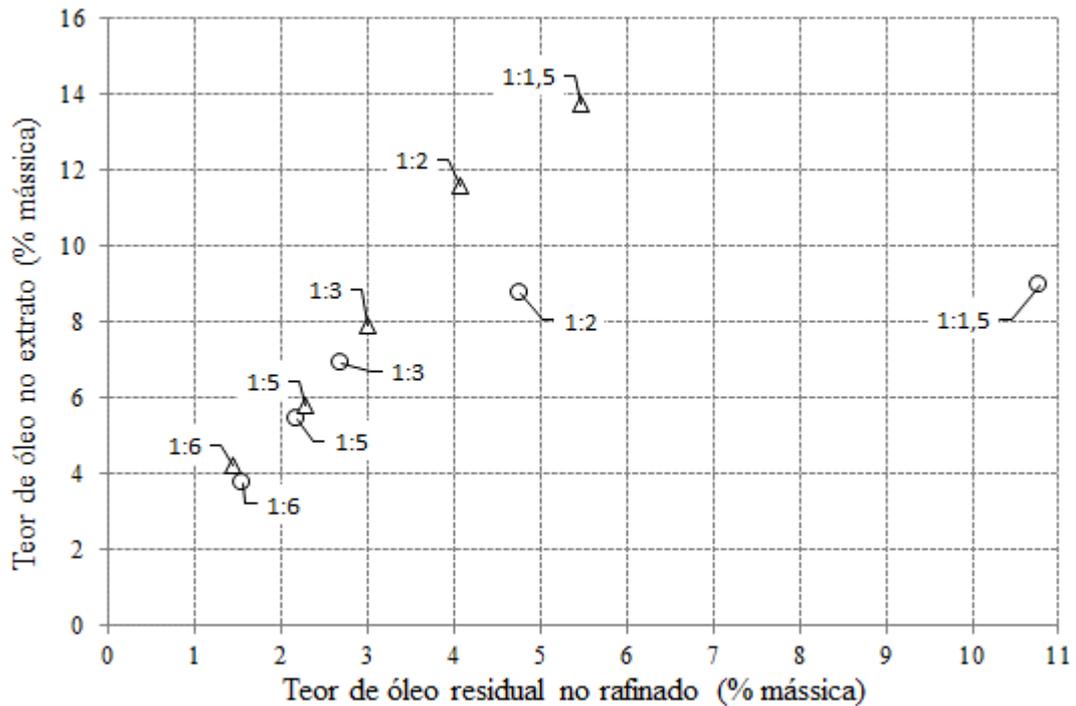


Figura 18. Teor mássico de óleo nas fases extrato e refinado na condição de equilíbrio a 60 °C: ○: soja expandida; △: soja expandida seca.

4.1.3.3 Equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de soja refinado + água + etanol a 60 °C

Dados de equilíbrio líquido-líquido foram determinados com o objetivo de avaliar a influência do teor de água no extrato durante o processo de extração sólido-líquido. Os dados de equilíbrio obtidos para o sistema óleo de soja refinado + água + etanol a 60 °C encontram-se na Tabela 8. Os resultados obtidos estão representados na Figura 19, onde os componentes estão expressos em fração mássica. Os resultados para o desvio do balanço de massa global (δ) de todas as *tie lines* foram inferiores a 0,08 %, indicando boa qualidade dos dados medidos.

As composições obtidas estão de acordo com os dados apresentados por Dagostin (2015), que estudou a solubilidade mútua de sistemas compostos por etanol hidratado e óleo de soja em diversas temperaturas. Os valores encontrados por esse autor para temperatura de 60 °C variaram de 60,87 % de óleo na fase oleosa para etanol anidro, a 82,65 % com etanol hidratado (96 % etanol), valores semelhantes aos resultados encontrados nesse trabalho, referentes à primeira e à última *tie line*, respectivamente.

Tabela 8. Dados de equilíbrio líquido-líquido óleo de soja refinado [1] + água [2] + etanol [3] a 60 °C.

Ponto de Mistura			Fase Oleosa			Fase Alcoólica			δ %
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	
0,5000	0,0005	0,4995	0,6302	0,0008	0,3690	0,2060	0,0022	0,7918	0,08
0,4998	0,0039	0,4963	0,6836	0,0016	0,3148	0,1545	0,0085	0,8370	0,02
0,4980	0,0071	0,4949	0,7042	0,0023	0,2935	0,1353	0,0142	0,8505	0,05
0,4988	0,0109	0,4903	0,7469	0,0030	0,2501	0,1097	0,0227	0,8676	0,03
0,5000	0,0159	0,4841	0,7731	0,0034	0,2235	0,0806	0,0335	0,8858	0,07
0,4998	0,0214	0,4788	0,8140	0,0059	0,1801	0,0625	0,0442	0,8933	0,05

A análise da Figura 19 indica que adição de água provoca um aumento da região bifásica, decorrente da redução da solubilidade entre óleo e solvente. Diversos autores reportam que o aumento do teor de água do solvente acarreta em uma diminuição da solubilidade mútua entre óleo e solvente (Gonçalves e Meirelles, 2004; Rodrigues e Meirelles, 2008; Dalmolin *et al.*, 2009; Chiyoda *et al.*, 2010; da Silva *et al.*, 2011; Oliveira, Garavazo e Rodrigues, 2012; Ansolin *et al.*, 2013). Sendo assim, a hidratação do solvente irá influenciar significativamente os processos de extração sólido-líquido de óleo. Esta observação está de acordo com os trabalhos prévios publicados por (Oliveira *et al.*, 2012; Sawada, 2012).

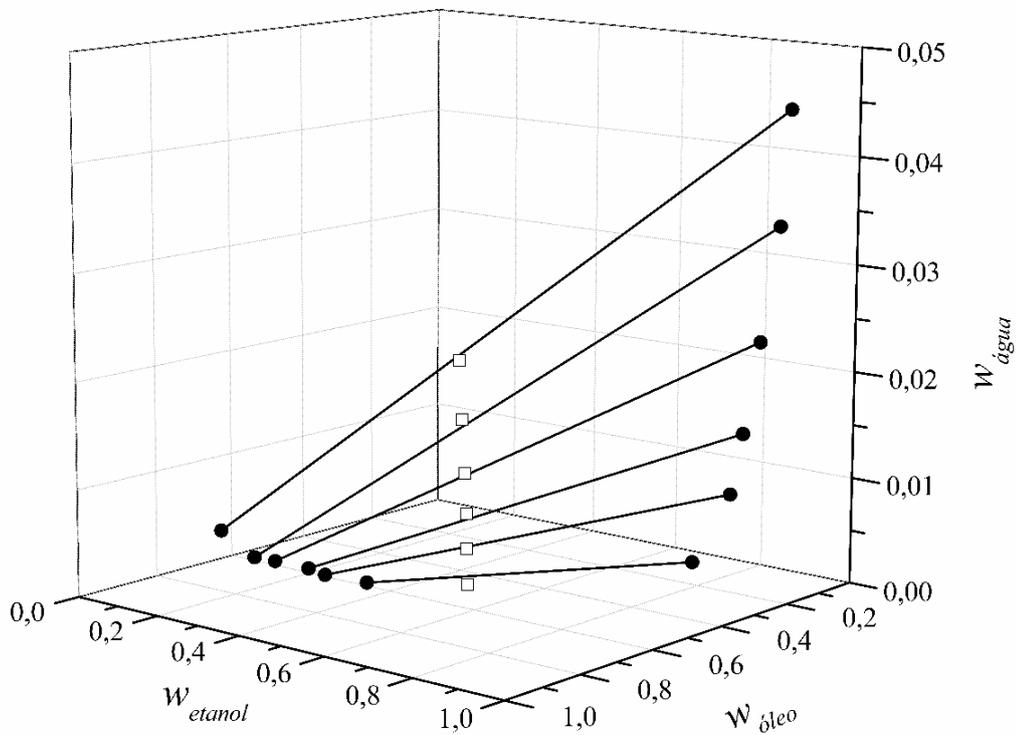


Figura 19. Diagrama de equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de soja + água + etanol a 60 °C: ● : composição das fases; □: ponto de mistura.

Pode-se inferir que o teor máximo de óleo a ser solubilizado no etanol durante a extração sólido-líquido está limitado à concentração de óleo na fase alcoólica definida pela condição do equilíbrio líquido-líquido, em função do teor de água no extrato.

A comparação entre os dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL) e os dados de extração sólido-líquido em um estágio mais extremos (dados 4 e 5 da soja úmida (Tabela 6) e da soja seca (Tabela 7)) são ilustrados na Figura 20. De fato, pode-se observar que para o caso da soja úmida as composições do extrato na extração em um estágio são bem próximas às composições referentes ao ELL, sendo o limite próximo a 9 % de óleo no extrato. É importante ressaltar que os dados de ELL foram obtidos a partir de óleo de soja refinado, o que pode ocasionar uma pequena divergência quando comparados aos dados obtidos da extração, uma vez que o óleo obtido da extração corresponde ao óleo de soja bruto. Deve-se levar em conta também na comparação dos dois tipos de dados (líquido-líquido e sólido-líquido) que na extração sólido-líquido tem-se o efeito da matriz sólida que dificulta o processo difusional e de solubilização.

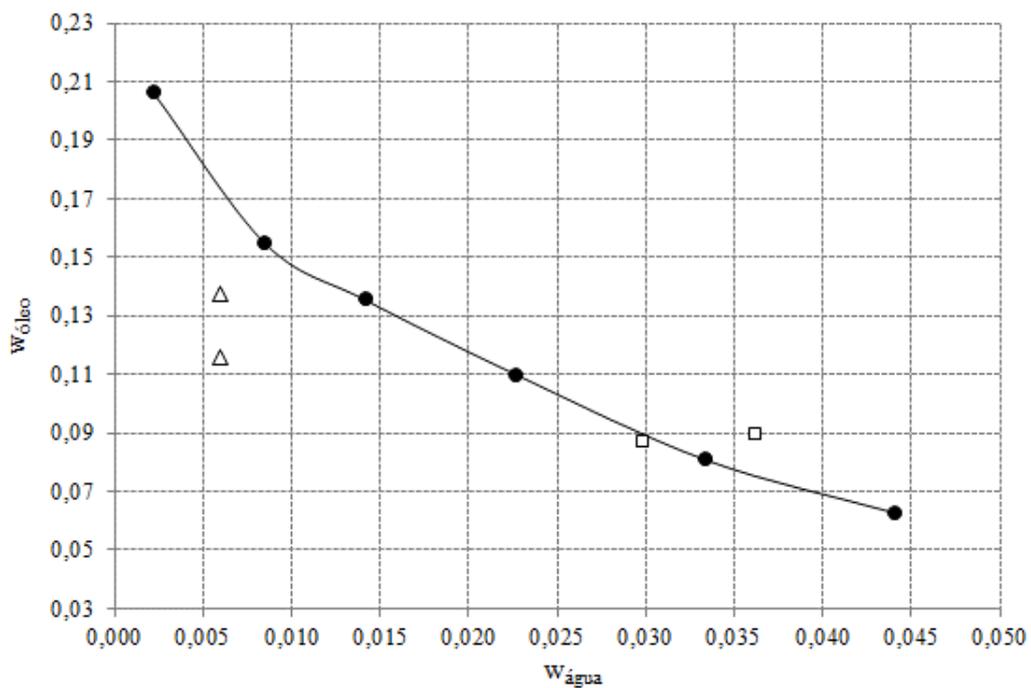


Figura 20. Comparação dados de ELL do sistema óleo de soja + água + etanol a 60 °C (● : Fase alcoólica); Dados de extração em um estágio a 60 °C (□: dados 4 e 5 da Tabela 6); Dados de extração em um estágio a 60 °C com soja seca (Δ: dados 4 e 5 da Tabela 7).

Ainda analisando a Figura 20, para o caso da soja seca que apresenta extratos com baixo teor de água (o teor de água nos extratos é aproximadamente igual ao teor de água no solvente: 0,6 %), observa-se que as composições do extrato estão mais deslocadas da curva de

ELL. Nessa condição é possível obter extratos finais com concentração mássica superiores a 16 % de óleo utilizando etanol como solvente a 60 °C.

4.1.4 Ensaios de extração sólido-líquido de óleo de soja em sistema simulado de múltiplos estágios em contracorrente

Como explicado previamente, é necessário empregar operação em contracorrente de múltiplos estágios para atingir extratos mais concentrados e com isso obter uma maior eficiência de extração com baixas perdas de óleo residual no material sólido.

Nesse trabalho foi empregado o procedimento sequencial apresentado no item 3.1.2.3 para simular o sistema contínuo em contracorrente. A matéria-prima utilizada nesse estudo foi a soja expandida úmida.

A partir dos dados de cinética de extração definiu-se a temperatura de extração de 60 °C. A razão sólido:solvente ótima em uma extração é aquela que resulta em um extrato com elevado teor de óleo, e um refinado com baixo teor de óleo residual. Com base na Figura 17, optou-se por utilizar a razão sólido:solvente de 1:3, uma vez que, entre as proporções testadas, esta apresenta as características mais próximas do desejado. Foram realizados dois tipos de experimentos: contracorrente com 3 estágios e com 5 estágios, cujos resultados são apresentados a seguir.

4.1.4.1 Processo de extração em contracorrente simulado com 3 estágios

O tempo de contato em um extrator de múltiplos estágios está intimamente relacionado com a eficiência de extração. Foram realizados dois tipos de experimentos em contracorrente com 3 estágios: um com tempo de contato de 90 minutos e outro com tempo de contato de 20 minutos.

O tempo de 90 minutos foi escolhido para garantir que as fases extrato e refinado que deixam o equipamento estejam em equilíbrio sólido-líquido, uma vez que, a partir dos dados cinéticos pode-se observar que a 60 °C o teor de óleo no extrato tende a estabilizar a partir deste tempo. Nesse caso, cada carga de sólido fica em contato com o solvente/extrato por um tempo total de 270 minutos (3 estágios * 90 minutos). Esse tempo é muito maior que o

usualmente encontrado em instalações industriais (que são de 45 – 90 minutos, dependendo do tipo de extrator usado) (Zhang, Rhee e Koseoglu, 2002).

Porém, a redução no tempo de contato poderá influenciar a eficiência do processo. Logo, para avaliar o impacto do tempo de contato nos teores de óleo das correntes de extrato e refinado, optou-se por realizar a simulação em contracorrente com tempo de contato de 20 minutos, totalizando 60 minutos de extração para cada carga de sólido.

Para simular o sistema em contracorrente com 3 estágios, como apresentado na Figura 9, foram realizados 12 experimentos sequenciais de extração para cada um dos casos (tempos de contato de 20 e 90 minutos). Os dados para a construção das figuras apresentadas a seguir estão no Apêndice A.

As amostras das fases extrato (E_1' , E_3' , E_6' , E_9' e E_{12}') e refinado (R_4' , R_7' , R_{10}') foram analisadas em termos do teor de óleo, sendo o perfil desses componentes obtidos nas diferentes etapas de extração apresentados nas Figuras 21 e 22. Em relação ao teor de óleo no extrato, para ambos os casos, este aumenta conforme as etapas progredem (E_1' até E_{12}'), como era esperado. A aparente diminuição em relação a etapa 6 no tempo de contato de 90 minutos pode ser atribuída a erros experimentais.

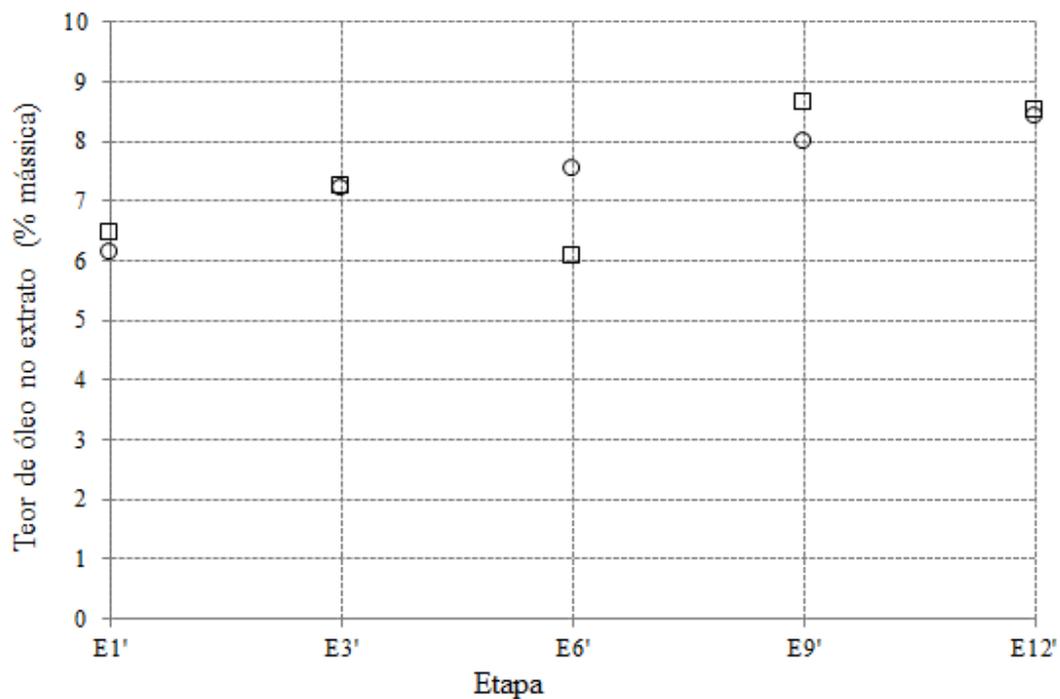


Figura 21. Teor mássico de óleo na fase extrato de cada etapa da extração (Contracorrente simulada 3 estágios): ○: tempo de contato de 20 minutos; □: tempo de contato de 90 minutos.

Em relação ao perfil encontrado para a fase refinado, tem-se que conforme as etapas avançam o teor residual de óleo na fase refinado também aumenta para ambos os casos. Isso ocorre pois inicialmente o sólido entra em contato com extratos menos concentrados, com gradientes de concentrações maiores, o que acarreta em uma matéria-prima mais exaurida (por exemplo o sólido R_4' entra em contato com solvente puro nas etapas 1, 2 e 4). Com o avanço das etapas as fases extrato e refinado são parcialmente enriquecidas ou exauridas, diminuindo assim o gradiente de concentração, gerando refinados menos exauridos (por exemplo, o refinado R_{10}' entrou em contato com extratos mais concentrados). Comparando os dados de óleo residual nos tempos de contato de 20 e 90 minutos, com tempo de contato maior foi possível obter refinados mais exauridos, porém em uma faixa de concentração muito próxima.

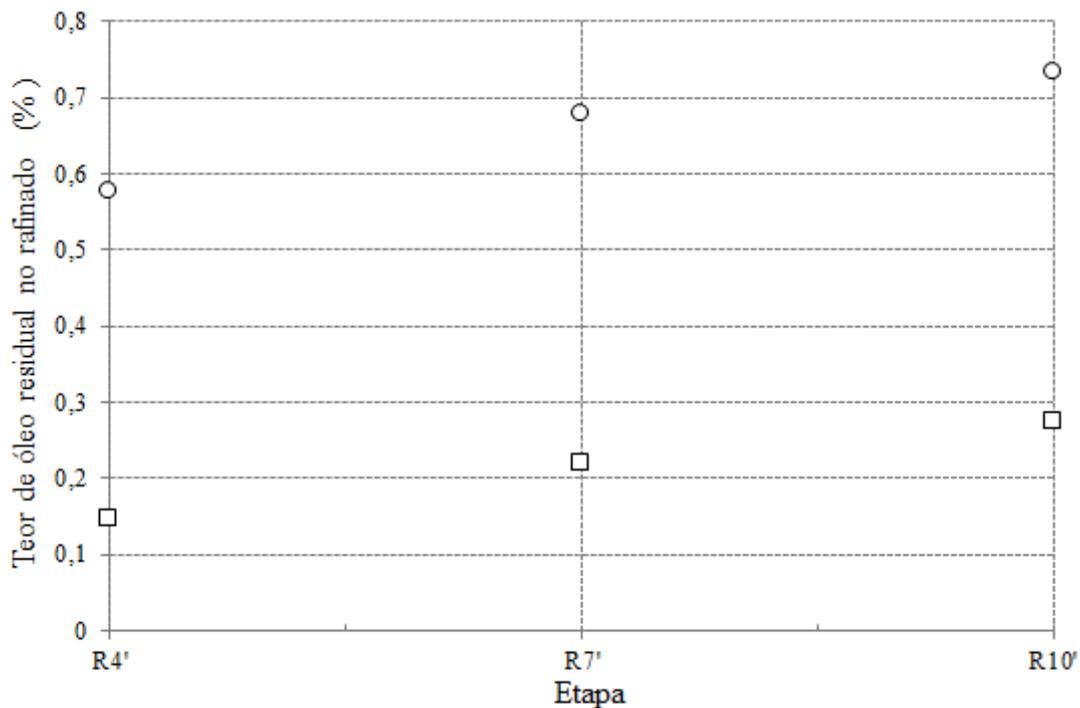


Figura 22. Teor mássico de óleo residual na fase refinado de cada etapa da extração (Contracorrente simulada 3 estágios): ○: tempo de contato de 20 minutos; □: tempo de contato de 90 minutos.

Ainda analisando as Figuras 21 e 22, pode-se notar que a simulação experimental da extração em contracorrente com 3 estágios foi validada, uma vez que no terceiro ciclo de extração os teores de óleo tendem a atingir um valor praticamente constante.

Para representar o extrator contínuo apenas com os 3 estágios, adotou-se a numeração dos estágios iniciando o estágio 1 onde a matriz sólida é alimentada. Sendo assim, as etapas 12, 11 e 10 representam os estágios 1, 2 e 3, respectivamente, do extrator contínuo.

O perfil de extração de óleo ao longo dos extratos e do teor de óleo residual nos refinados são apresentados nas Figuras 23 e 24, respectivamente. Nota-se que o solvente é enriquecido do estágio 3 (onde o solvente é alimentado), ao 1 enquanto que a matéria-prima é exaurida do estágio de alimentação (1) ao estágio 3.

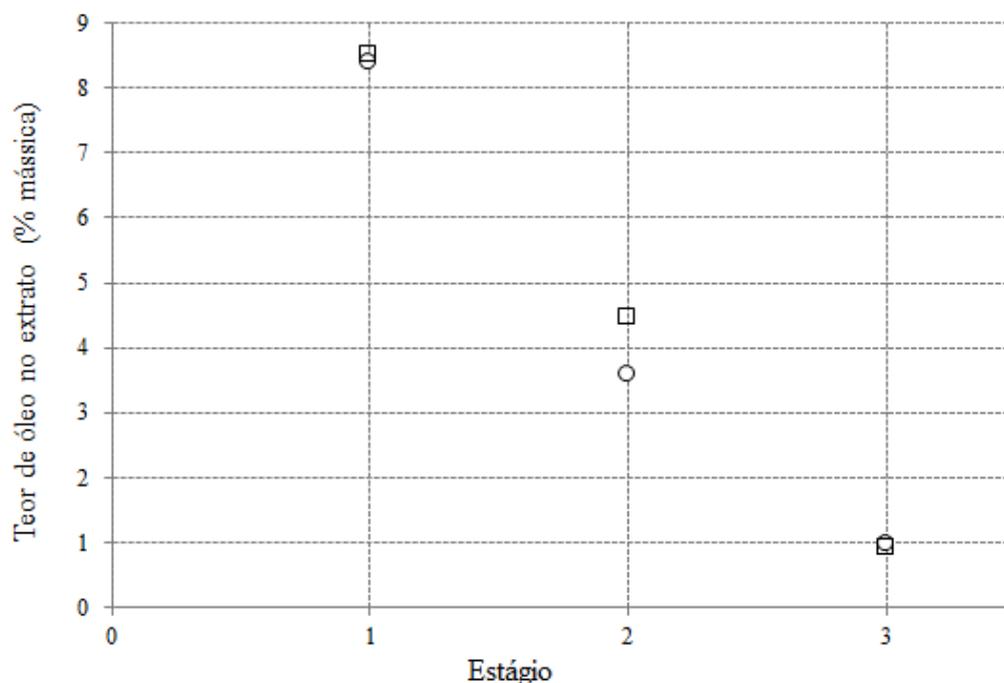


Figura 23. Perfil de extração de óleo ao longo dos estágios (Contracorrente simulada 3 estágios) : ○: tempo de contato de 20 minutos; □: tempo de contato de 90 minutos.

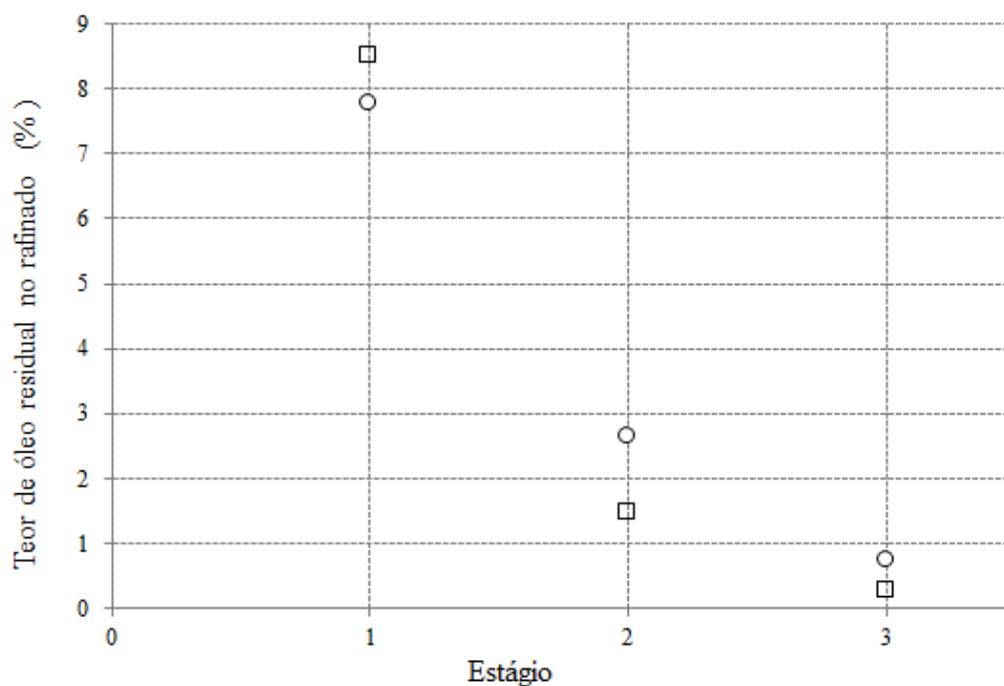


Figura 24. Teor de óleo na fase refinado ao longo dos estágios (Contracorrente simulada 3 estágios) : ○: tempo de contato de 20 minutos; □: tempo de contato de 90 minutos.

Quando comparamos os experimentos em tempos de contato de 20 e 90 minutos em relação ao teor de óleo no extrato e no refinado, foi observado que as composições referentes aos estágios 1 e 3 são próximas, sendo os teores referentes ao estágio 2 um pouco distintos. Esse fato fica evidenciado na Figura 25. O dado do estágio 2 relacionado ao teor de óleo nas fases do experimento com tempo de contato de 90 minutos é mais próximo aos dados de extração em um estágio. Esse já era um resultado esperado uma vez que o diagrama de extração em um estágio também foi construído utilizando o tempo de contato de 90 minutos e considerando que as correntes provenientes da simulação em contracorrente deixam o estágio em equilíbrio sólido-líquido.

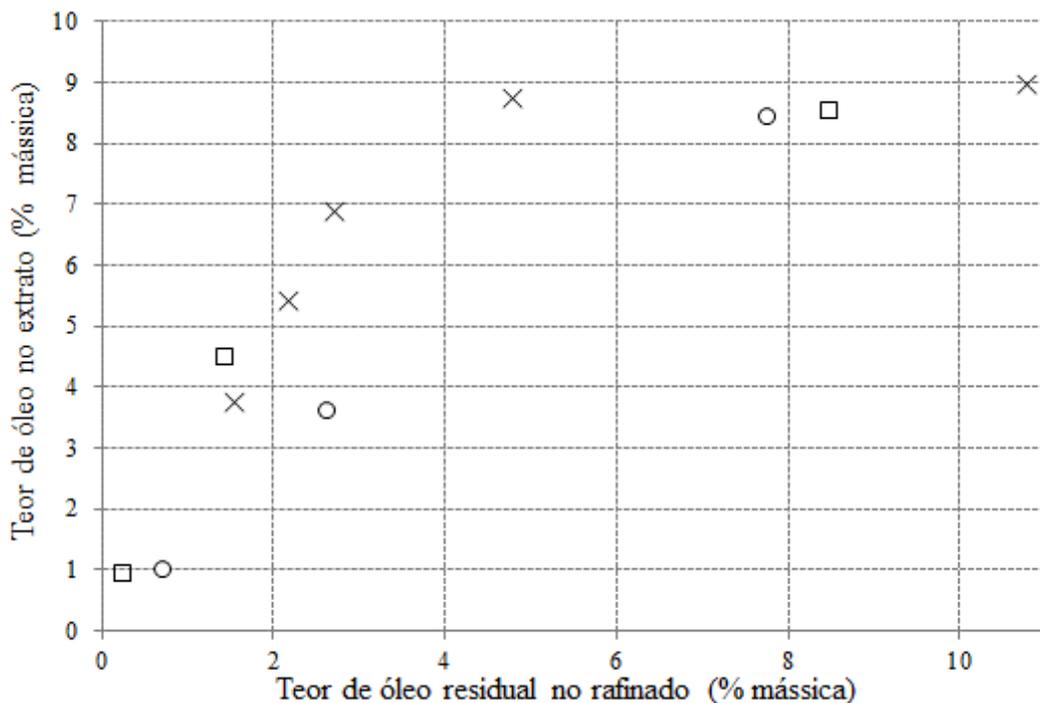


Figura 25. Teor de óleo nas fases extrato: (Contracorrente simulada 3 estágios): ○: tempo de contato de 20 minutos; □: tempo de contato de 90 minutos; ×: teor mássico de óleo nas fases extrato e refinado com um estágio de extração (Dados apresentados na Figura 17).

Com relação aos experimentos com tempo de contato de 20 minutos, pode-se inferir que a simulação em contracorrente entra em estado estacionário após a série de subsequentes extrações. Porém, a composição das correntes que deixam o estágio não atinge a composição de equilíbrio sólido-líquido, apresentando um teor de óleo no extrato um pouco inferior e, por consequência, a composição de refinado superior, como é observado para o estágio 2 para o experimento com 20 minutos.

Para comparar a eficiência das duas extrações, realizou-se o cálculo do rendimento de acordo com a seguinte equação:

$$1 - R_d = \frac{x_{cR_N} \cdot R_N}{x_{cF} \cdot F} \quad (4.2)$$

sujeita a restrição $R_d < 1$. Esse cálculo é baseado nos dados referentes a fase refinado final (x_{cR_N} , R_N) e dados da alimentação. Optou-se por calcular o rendimento baseado nos dados do refinado por acreditar que estes dados experimentais possuem menos erros experimentais embutidos, quando comparados aos dados da fase extrato. Isso porque a perda por volatilização do solvente é menor na fase refinado, por conter a matriz sólida e, portanto, maior massa de material não volátil. Além disso, a fase sólida encontra-se parada na coluna, ao contrário da fase extrato que circula pelo tanque, pelas tubulações e bomba, o que pode ocasionalmente levar a alguma perda e aumento da incerteza.

Como discutido anteriormente, as correntes finais do extrator (estágios 1 e 3) são muito semelhantes para os tempos de contato estudados. Apesar das composições das correntes internas do extrator diferirem, os resultados finais de rendimento de extração são similares: 96,5 e 98,7 % (calculado como a razão entre a massa de óleo residual e a massa de óleo inicial no material sólido). Sendo assim o tempo de contato 4,5 vezes menor não exerceu influência relevante no caso estudado.

4.1.4.2 Processo de extração em contracorrente simulado com 5 estágios

Com base nos resultados obtidos da simulação em contracorrente com 3 estágios foi proposto o estudo da extração com 5 estágios em contracorrente. Foi definido o tempo de extração de 20 minutos por estágio, para posterior comparação do rendimento de extração em relação ao experimento com 3 estágios nas mesmas condições. Dessa forma, cada carga de sólido fica em contato com o solvente/extrato por um tempo total de 100 minutos (20 minutos * 5 estágios).

Conforme mostrado na Figura 10, foram realizadas 35 extrações, sendo analisados os teores de óleo e água nos extratos (E_1' , E_3' , E_6' , E_{10}' , E_{15}' , E_{20}' , E_{25}' , E_{30}' , E_{31}' , E_{32}' , E_{33}' , E_{34}' e E_{35}') e o teor de óleo residual e solvente nos refinados (R_{11}' , R_{16}' , R_{21}' , R_{26}' , R_{31}' , R_{32}' ,

R_{33}' , R_{34}' e R_{35}'). Além disso, as amostras (E_{31}' , E_{32}' , E_{33}' , E_{34}' e E_{35}') foram analisadas quanto ao teor de ácidos graxos livres. Os valores das análises estão apresentados no Apêndice A.

O perfil do teor de óleo nas diferentes etapas da extração encontra-se na Figura 26. O comportamento obtido nesse caso foi condizente com o obtido na simulação da extração em contracorrente com 3 estágios, em que o teor de óleo na fase extrato aumenta conforme as etapas progredem. O mesmo comportamento é verificado para o perfil de extração de água nas etapas (Figura 27), onde além da extração de óleo, observa-se a migração de água da matéria-prima para os extratos. Pode-se observar na Figura 28 que o teor residual de óleo na fase refinado aumenta conforme as etapas avançam, uma vez que a diferença de concentração de óleo entre as fases é maior nas etapas iniciais da simulação, possibilitando exaurir mais o material sólido.

Vale ressaltar que as composições no extrato e no refinado tendem a atingir um valor constante após seguidas etapas, aproximando-se do estado estacionário. Pode-se comprovar a efetividade do processo, onde os 5 ciclos foram suficientes para a correta simulação da extração sólido-líquido em contracorrente com 5 estágios.

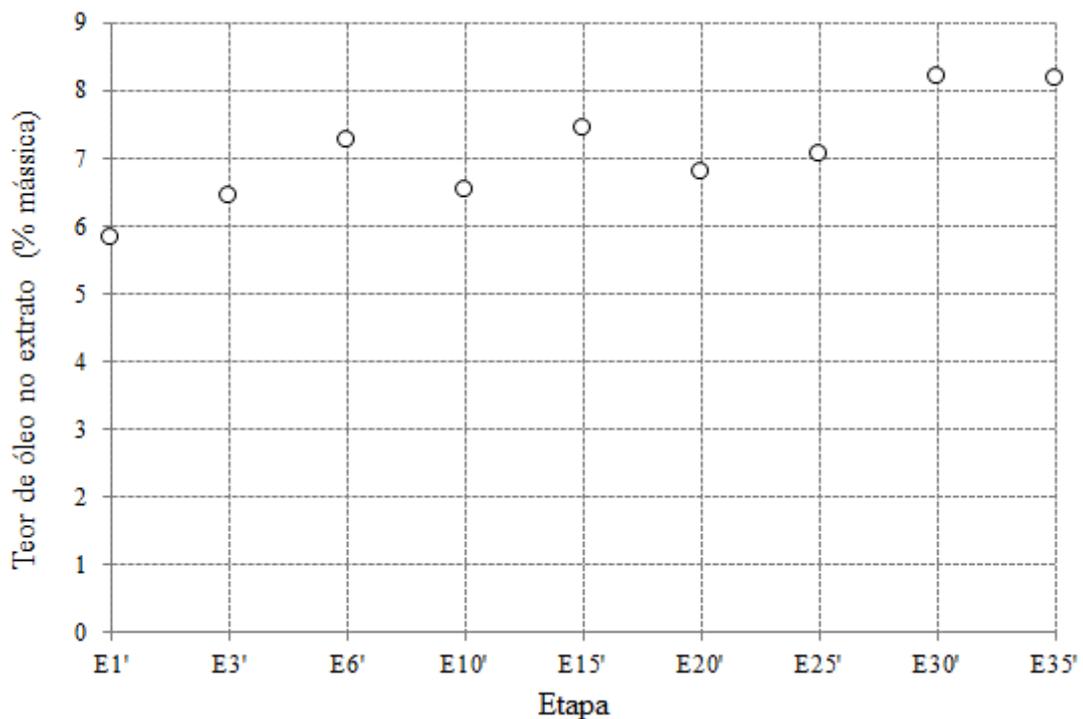


Figura 26. Teor mássico de óleo na fase extrato de cada etapa da extração (Contracorrente simulada 5 estágios).

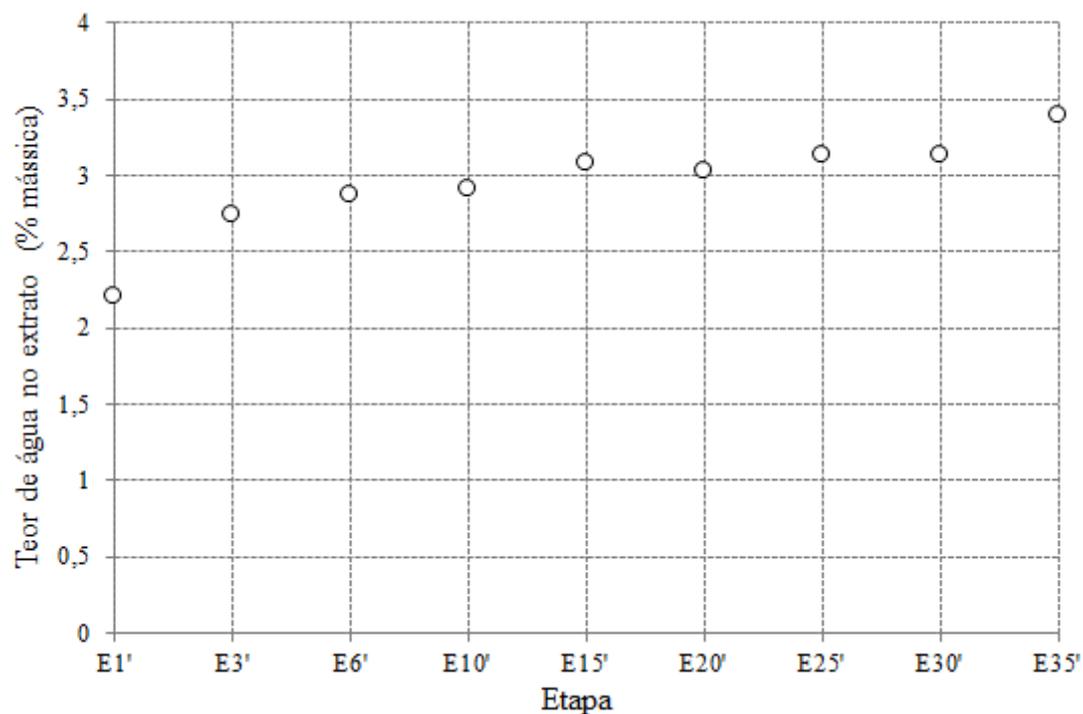


Figura 27. Teor mássico de água na fase extrato de cada etapa da extração (Contracorrente simulada 5 estágios).

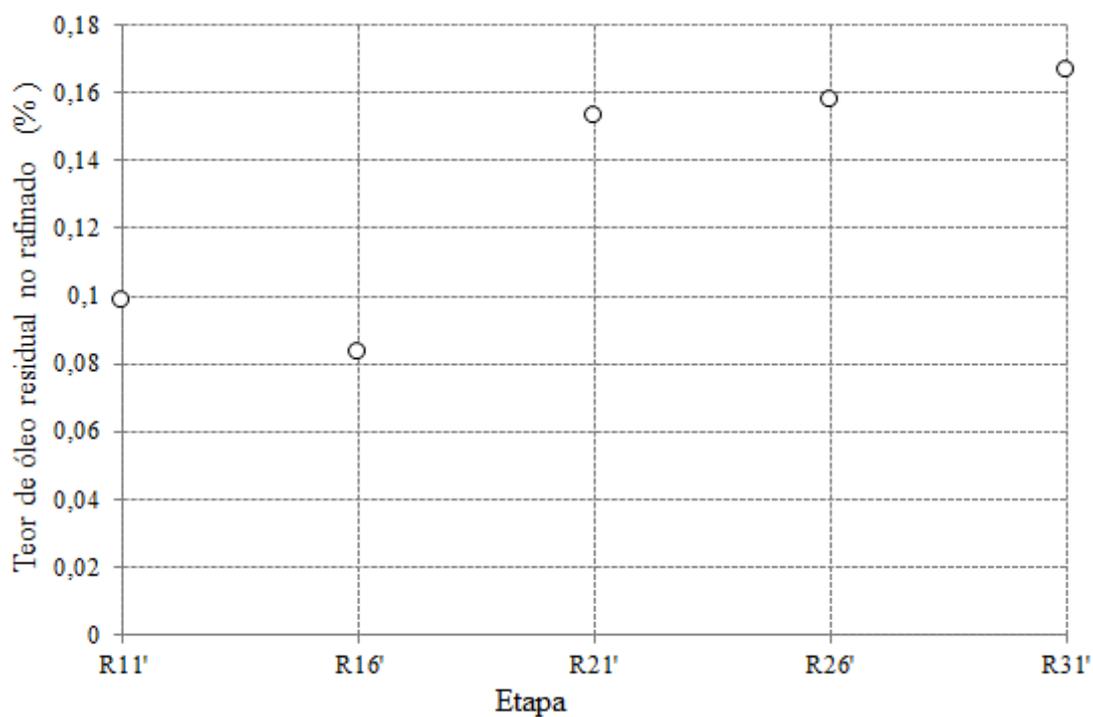


Figura 28. Teor mássico de óleo residual na fase refinado de cada etapa da extração (Contracorrente simulada 5 estágios).

Uma vez que experimentos em batelada foram satisfatórios para representar o equipamento em contracorrente, serão apresentados a seguir resultados das correntes de entrada e saída do extrator. A mesma numeração adotada para o estudo da simulação com 3 estágios será admitida: a matriz sólida será alimentada no estágio 1 e o solvente no estágio 5, dessa forma, na extração simulada, as etapas 35, 34, 33, 32 e 31 representam, respectivamente, os estágios 1, 2, 3, 4 e 5 do extrator contínuo contracorrente.

Na Figura 29 podem ser visualizadas as aparências das amostras da fase extrato obtidas no procedimento de extração sólido-líquido. É notável o aumento da intensidade de coloração amarelada característica de óleos vegetais (embora essa coloração possa estar associada também à outros fatores, como eventual extração de minoritários, ou à alguma degradação devido a alta temperatura). Essa relação da coloração com o teor de óleo pode ser evidenciada também na Figura 30, onde nota-se que o extrato enriquece da etapa 31 à 35, ou seja, do estágio 5 (que é alimentado por solvente puro e por um refinado praticamente exaurido) ao do estágio 1 (alimentado por um extrato mais concentrado e por sólido fresco).



Figura 29. Extratos E_{35}' , E_{34}' , E_{33}' , E_{32}' e E_{31}' da extração contracorrente simulada 5 estágios.

Um perfil muito semelhante ao da extração de óleo é observado para a extração de água (Figura 31). Observa-se que a água se transfere progressivamente para a fase extrato, chegando a 3,5 % de água no extrato final.

O teor de óleo residual foi monitorado em cada estágio de extração e pode ser visualizado na Figura 32. Observa-se a diminuição do teor de óleo residual no sentido do fluxo de sólido, indicando que a matéria-prima é exaurida conforme o avanço dos estágios de extração, sendo o teor de óleo residual no sólido de 0,17 %. Pode-se então comprovar a efetividade do processo de extração, uma vez que a concentração de óleo residual no refinado final foi menor do que 0,5 %, em massa, valor de referência para avaliar a eficiência de processos de extração sólido-líquido de óleo vegetal, de acordo com (Kemper, 2005).

O rendimento de extração obtido foi de 99,2 %, superior ao encontrado para a simulação da extração em contracorrente com 3 estágios (96,5 %), ambos realizados com o mesmo tempo de contato. Logo, para projetos de equipamentos que consideram o cálculo do número de estágios, dada uma determinada recuperação de soluto, é necessário avaliar os custos de investimentos em equipamentos com os custos variáveis relacionados ao tempo de operação do extrator para determinar a condição ótima de número de estágios e tempo de contato.

O perfil de extração de ácidos graxos livres determinado por titulação é exibido na Figura 33, sendo a composição expressa em ácido linoleico. As concentrações estão de acordo com o esperado, com maiores concentrações obtidas em estágios com maiores concentrações de óleo. Sawada (2012) encontrou valores de aproximadamente 0,25 % para experimentos em batelada utilizando soja expandida com etanol anidro a 60 °C e razão sólido:solvente 1:3. O valor encontrado para o extrato final nesse trabalho foi de aproximadamente 0,45 %, superior ao da literatura. O modo como o experimento foi conduzido, com a recirculação do solvente no tanque de aquecimento, pode ter contribuído para esse aumento do teor de ácidos graxos livres na amostra, uma vez que, o solvente entra em contato com as paredes do tanque de aquecimento que se encontra em uma temperatura mais elevada.

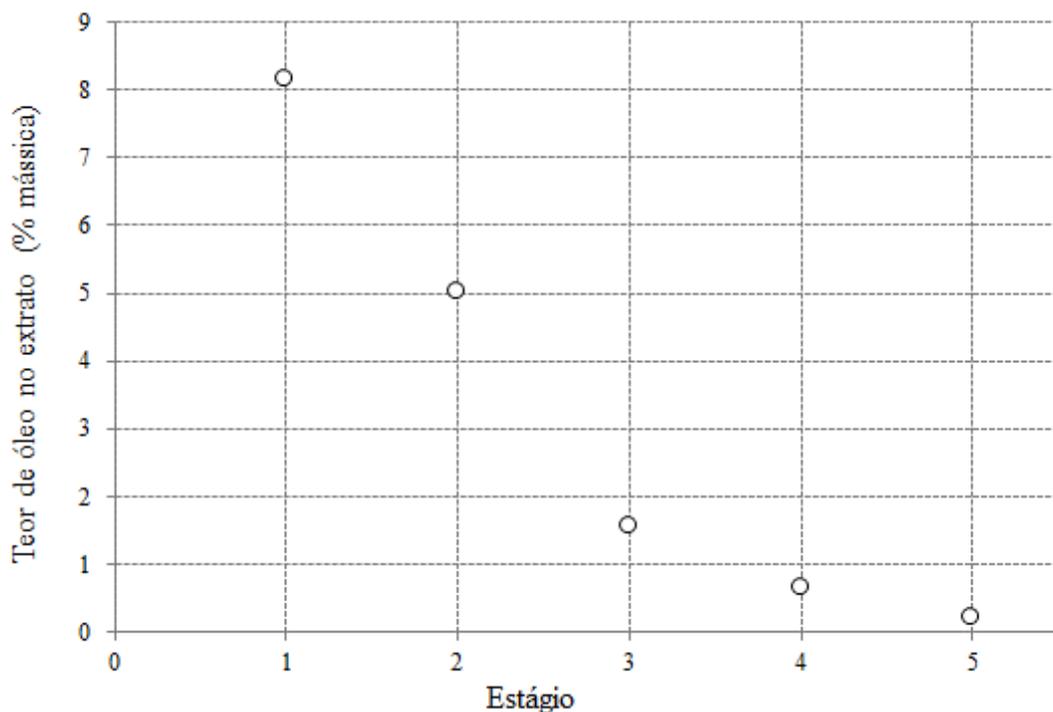


Figura 30. Perfil de extração de óleo ao longo dos estágios (Contracorrente simulada 5 estágios).

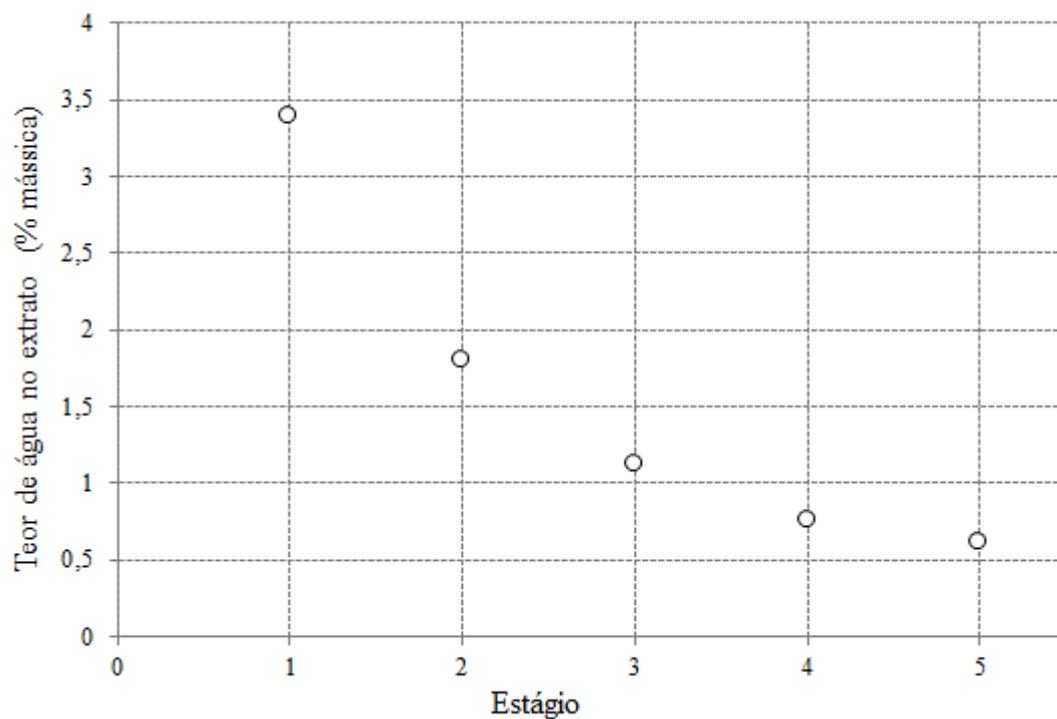


Figura 31. Perfil de extração de água ao longo dos estágios (Contracorrente simulada 5 estágios).

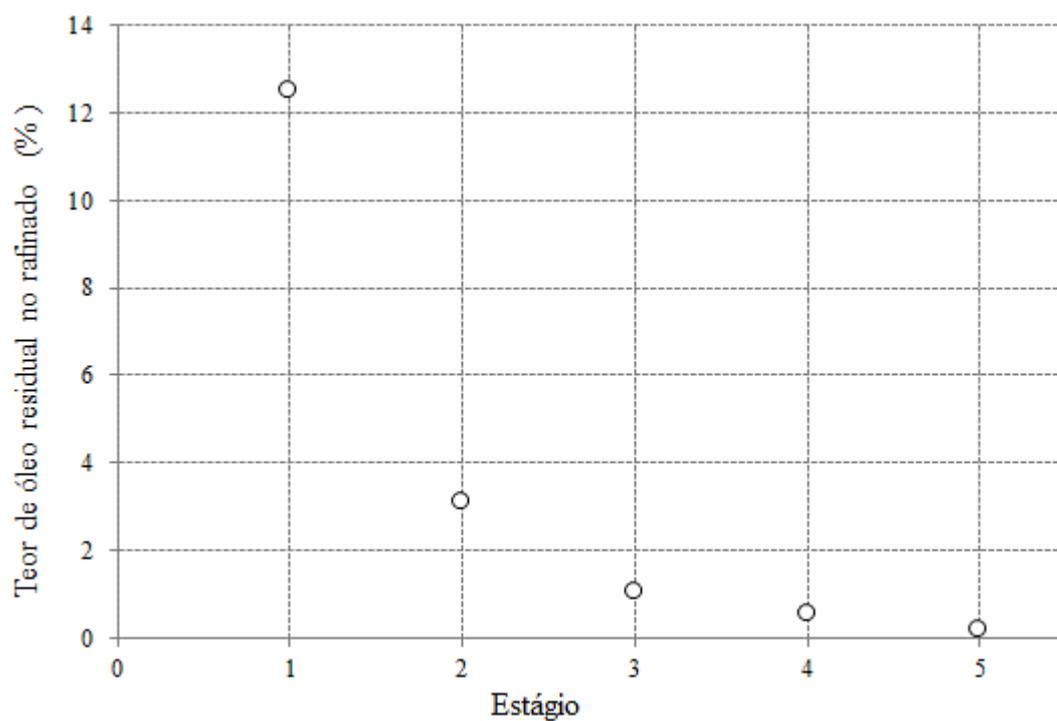


Figura 32. Teor de óleo na fase refinado ao longo dos estágios (Contracorrente simulada 5 estágios).

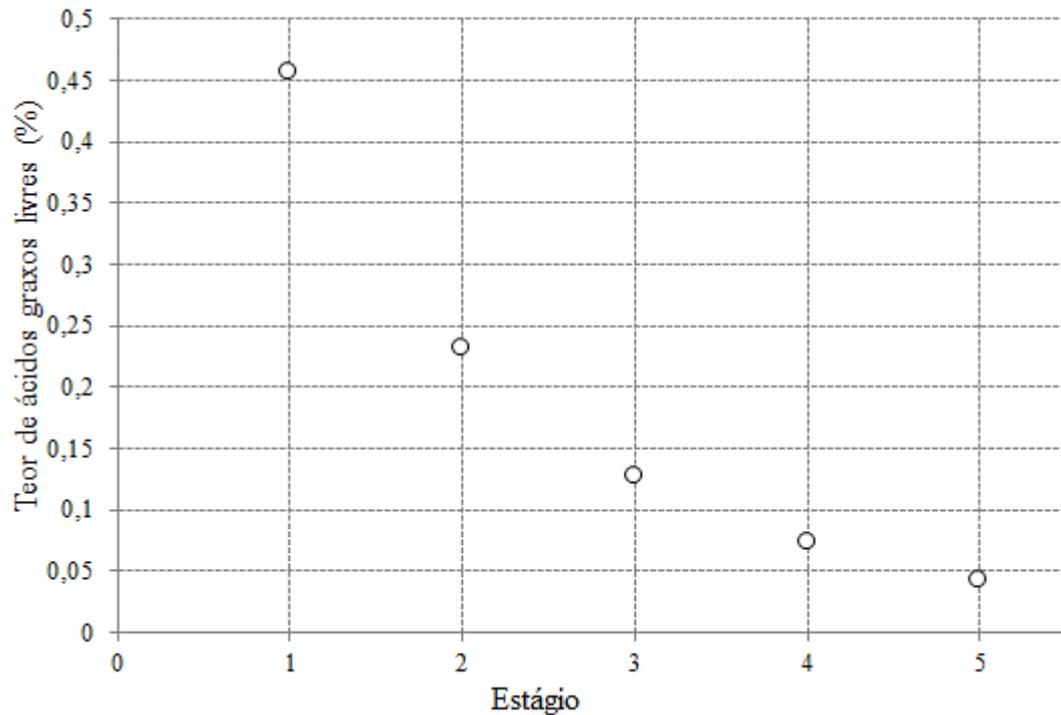


Figura 33. Perfil de extração de ácidos graxos livres ao longo dos estágios (Contracorrente simulada 5 estágios).

4.1.5 Determinação do número de estágios ideais de um extrator contínuo contracorrente

Seguindo a metodologia previamente explicada no item 3.1.4, foi possível calcular o número de estágios teóricos de um extrator de múltiplos estágios operando em contracorrente, através da resolução simultânea de equações de balanço de massa e equilíbrio, dado um determinado valor de óleo residual no refinado final. Os dados calculados foram comparados com os dados experimentais para cada um dos 3 experimentos em contracorrente simulada realizados: 3 estágios com 20 e 90 minutos de tempo de contato e 5 estágios.

Os parâmetros de corrente de entrada utilizados nos experimentos em batelada realizados anteriormente (500 g de sólido e 1500 g de solvente) serviram como base para o estudo do sistema contínuo. Assim, para as correntes de entrada do extrator contínuo foram assumidas as seguintes condições:

- Corrente de alimentação (F) alimentada no extrator no estágio 1: vazão mássica de soja expandida de 500 kg/h.
- Composição da soja que alimenta o extrator (em fração mássica): 0,2221 de óleo (designado componente c) e 0,7779 de inertes (designado componente a);

- Corrente de entrada alimenta o extrator no estágio n (solvente puro S): 1500 kg/h, tal que $S/F = 3$;
- O índice de retenção foi de $R^* = 0,51$, baseado na média obtida para os experimentos na condição de equilíbrio sólido-líquido, de acordo com a Tabela 6.
- O cálculo do número de estágios foi baseado no valor estabelecido do rendimento da extração (R_d), ou seja, da recuperação de soluto. Os valores dos rendimentos experimentais obtidos para os 3 experimentos em contracorrente contínuo, 3 estágios com tempo de contato de 20 e 90 minutos e 5 estágios, considerados nos cálculos são iguais a 96,5, 98,7 e 99,2 %, respectivamente.

Além dessas informações, para realizar o procedimento de cálculo do número de estágios também é necessário informar a relação de equilíbrio sólido-líquido, que relaciona a composição de óleo na fase extrato ($y_{c_{E_i}}$) com a composição de óleo residual na fase refinado ($x_{c_{R_i}}$) para cada estágio. Foram utilizados os dados de extração em um estágio (Figura 17) obtidos no item 4.1.3.1 como a relação de equilíbrio sólido-líquido para cálculo da extração contracorrente em múltiplos estágios. Como pode ser visualizado na Figura 34, existe um limite de saturação de óleo no extrato, que promove esse comportamento curvo dos dados de equilíbrio. Uma equação exponencial foi utilizada para correlacionar esses dados com o auxílio do método de ajuste não linear do *software* Origin 8 (OriginLab, Northampton, EUA). A seguinte expressão foi obtida:

$$y_{c_{E_i}} = 0,09 \cdot (1 - \exp(-45,38 \cdot x_{c_{R_i}})) \quad (4.3)$$

com coeficiente de correlação $R^2 = 0,9724$. Para realização desse ajuste foi considerado que a curva passa pelo ponto ($x_{c_{R_i}}; y_{c_{E_i}} = 0$).

A partir dos dados de equilíbrio sólido-líquido e das considerações listadas acima foi possível calcular o número de estágios requeridos para cada situação estudada. A representação da curva de equilíbrio sólido-líquido, das linhas de operação e das composições experimentais e calculadas para cada experimento em contracorrente com 3 estágios são apresentados nas Figuras 35 e 36.

Usando o rendimento do experimento de 3 estágios com 90 minutos, obteve-se 3 estágios a partir do procedimento de cálculo, porém estágios com composições distintas da

experimental. Vale ressaltar que os extratos E_2 e E_3 (Figura 9) não foram descartados do processo, e sim adicionados à próxima etapa de extração. Alíquotas desses extratos foram retiradas para posterior análise, sendo que essa perda influencia no balanço de massa do processo.

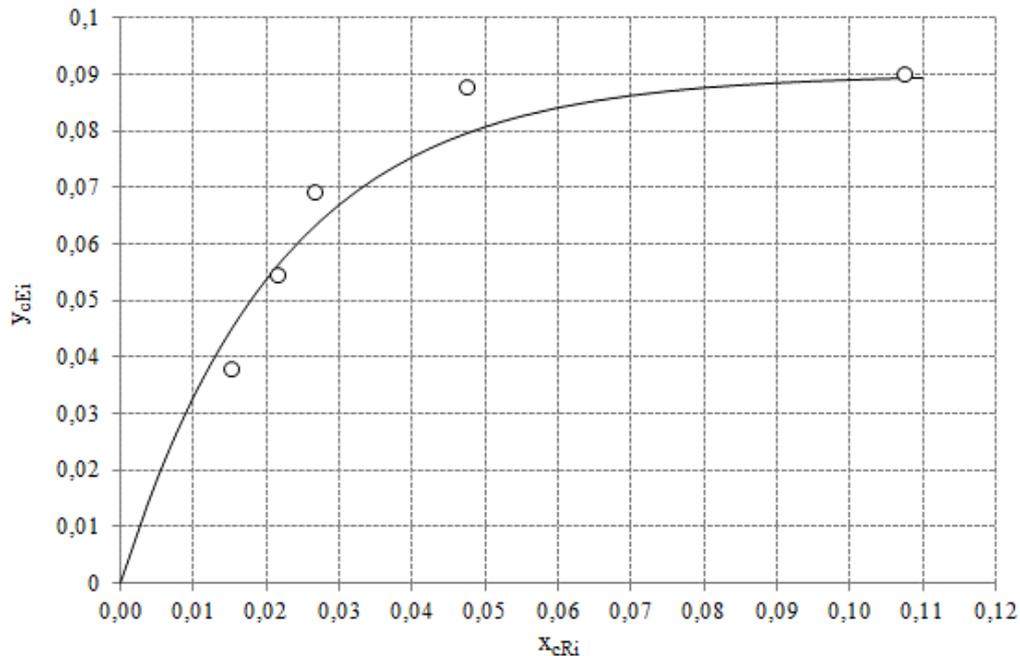


Figura 34. Relação de equilíbrio entre as fases refinado e extrato: ○: dados experimentais; —: curva ajustada aos dados experimentais.

Pode-se perceber pela Figura 35, que a composição experimental do extrato final encontra-se na região constante da curva de equilíbrio, onde valores de composição muito próximas no extrato, se relacionam com composições muito distintas da fase refinado. Sendo assim, a composição do extrato final (obtida através do cálculo de rendimento da extração) impacta significativamente o procedimento de cálculo de estágios, uma vez que, uma pequena divergência de composição entre os valores calculados e experimentais para o extrato final pode causar uma expressiva diferença na composição da fase refinado.

Na Figura 36 tem-se a representação experimental e calculada para o ensaio com 3 estágios e 20 minutos de tempo de contato. Como pode-se notar os dados experimentais estão muito afastados da curva de equilíbrio sólido-líquido, conseqüentemente os dados calculados encontram-se distantes. O número de estágios calculado para obter o rendimento especificado foi 2. Essa diferença pode ser justificada pelos mesmos fatos enunciados para o experimento com 90 minutos aliado a essa divergência dos dados de equilíbrio (devido a redução do tempo de contato para 20 minutos).

Em relação ao experimento com 5 estágios e tempo de contato de 20 minutos (Figura 37) as mesmas discordâncias foram observadas. Nesse caso o cálculo resultou em 3 estágios ideais. Embora o procedimento de cálculo não resulte no número de estágios experimentais, é possível constatar através do procedimento de cálculo que para obter um aumento do rendimento de 98,7 (valor experimental para 3 estágios – 20 min) para 99,2 % (valor experimental 5 estágios – 20 min), é necessário a adição de mais um estágio de extração.

Comparando-se os resultados obtidos para os 3 casos, os dados experimentais que mais se aproximam dos dados calculados são referentes ao experimento de 3 estágios com 90 minutos. Esse resultado pode ser justificado pelo fato de que os experimentos foram realizados com tempo idêntico ao tempo empregado para construir a curva de equilíbrio sólido-líquido utilizada no procedimento de cálculo.

Ainda que problemas de balanço de massa geram distorções em relação às composições experimentais e calculadas, o procedimento de cálculo adotado, utilizando a curva de equilíbrio sólido-líquido e o índice de retenção determinados experimentalmente, é válido para analisar o número de estágios de um extrator contínuo. Sendo assim, considerando o tempo de contato de 90 min, é possível utilizar esse procedimento para obter novas informações de saída, alterando-se valores da corrente de entrada.

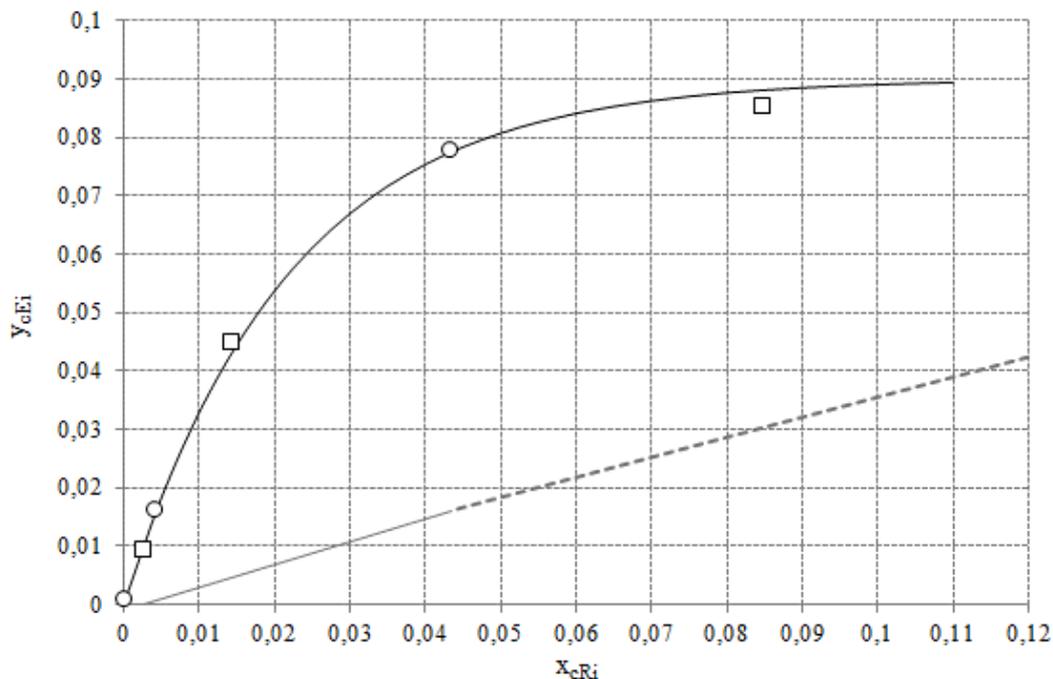


Figura 35. Representação da extração em contracorrente simulada 3 estágios 90 minutos: — : Linha de operação estágio 2 a N ; ---: Linha de operação estágio 1, — : curva de equilíbrio. □: Dados experimentais de óleo nas fases; ○: Dados calculados.

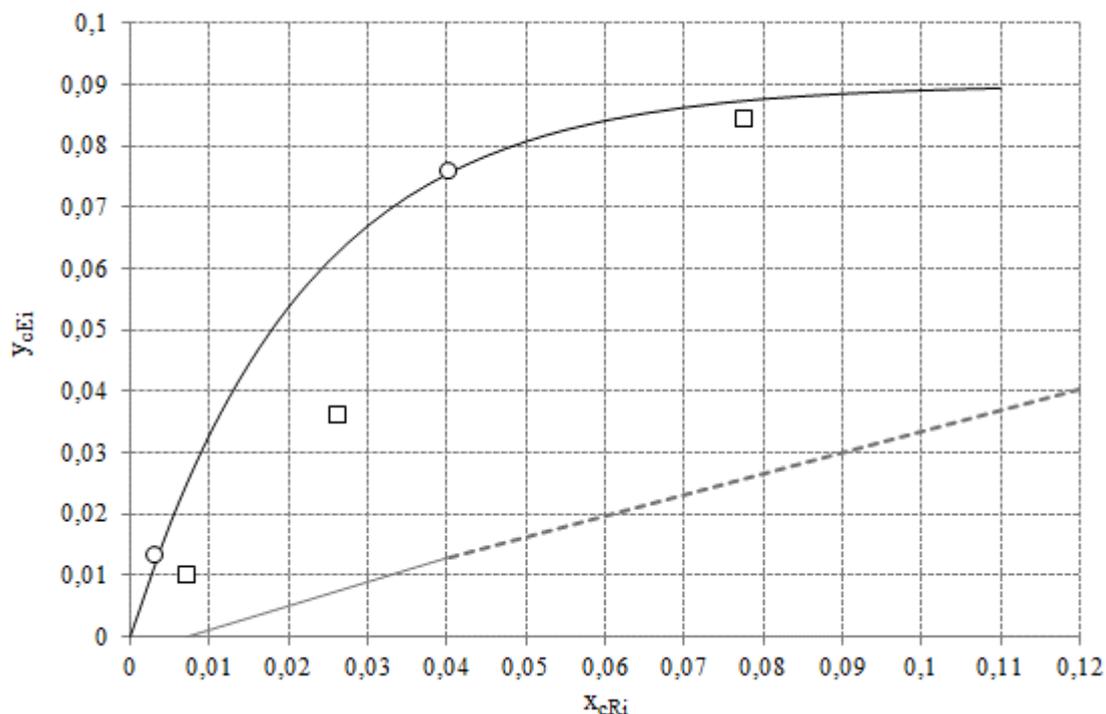


Figura 36. Representação da extração em contracorrente simulada 3 estágios 20 minutos: — : Linha de operação estágio 2 a N ; ---: Linha de operação estágio 1, — : curva de equilíbrio. □: Dados experimentais de óleo nas fases; ○: Dados calculados.

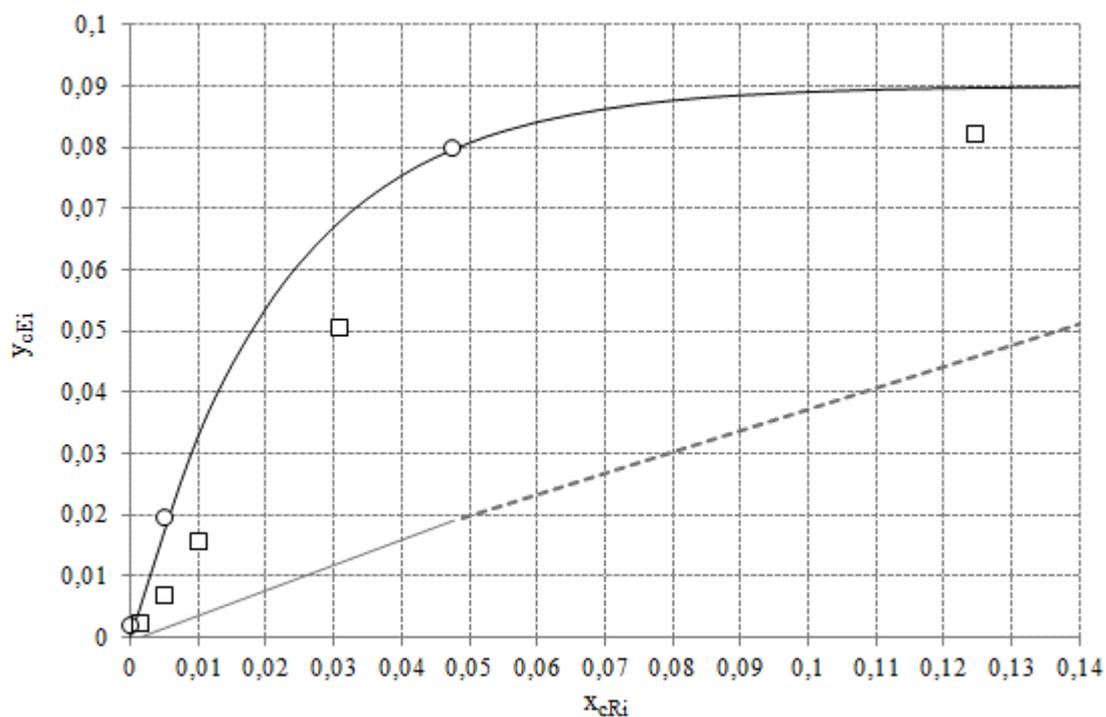


Figura 37. Representação da extração em contracorrente simulada 5 estágios: — : Linha de operação estágio 2 a N ; ---: Linha de operação estágio 1, — : curva de equilíbrio. □: Dados experimentais de óleo nas fases; ○: Dados calculados.

Com a finalidade de se obter extratos finais mais concentrados, realizou-se um estudo, utilizando o procedimento de cálculo desenvolvido, mantendo a vazão de alimentação em 500 kg/h e alterando a vazão de solvente. Quando a vazão de solvente é diminuída é necessário um maior número de estágios para obter a mesma recuperação. Todas as outras condições foram mantidas constantes, inclusive o rendimento da extração, que foi estipulado em 99,2 %. Anteriormente, verificou-se que para essa recuperação e para a relação de sólido:solvente de 1:3 eram necessários 3 estágios de equilíbrio. Ao se reduzir em 12,5 % a vazão de solvente, ou seja, ao se trabalhar com uma razão solvente/alimentação $S/F = 2,624$, mantendo-se constantes os demais dados de entrada, um extrator de quatro estágios é necessário, como ilustrado na Figura 38.

Uma mínima mudança na razão de solvente para $S/F = 2,622$, resulta no aumento de mais um estágio de extração. Se razões de alimentação inferiores a esse valor forem utilizadas para o cálculo do número de estágios, verifica-se que a recuperação desejada não é mais possível, indicando que a vazão mínima foi ultrapassada. Portanto é de fundamental importância determinar a vazão mínima de solvente nos processos de extração em contracorrente.

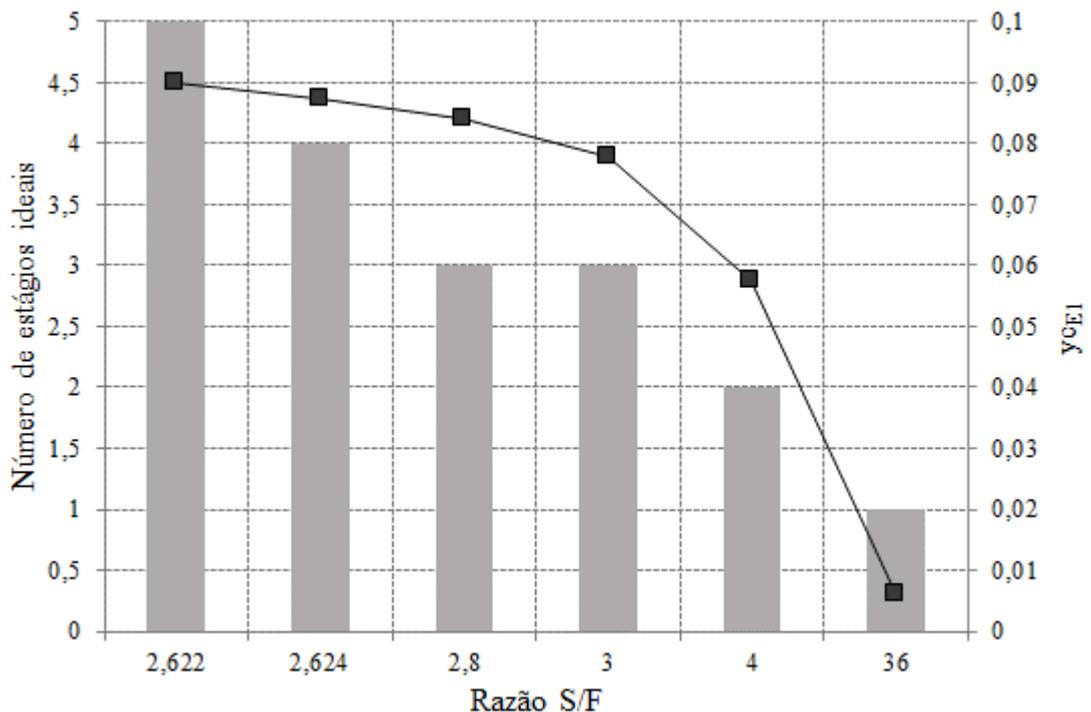


Figura 38. Número de estágios ideais e teor de óleo no extrato final em função da razão S/F .

■: y_{CEI} ; barras: números de estágios ideais.

4.1.6 Determinação da taxa mínima de solvente

Como descrito no item 3.1.5, a vazão mínima pode ocorrer em duas diferentes situações: quando a interseção entre as linhas de operação e a curva de equilíbrio ocorre nas condições de saída do primeiro estágio (x_{cF}, y_{cE_1}) (Situação 1) ou quando a interseção ocorre nas correntes entre o estágio 1 e 2 (x_{cR_1}, y_{cE_2}) (Situação 2).

Para a primeira situação é possível encontrar uma expressão matemática para o cálculo de S_{min} , utilizando a equação genérica de equilíbrio 4.4 para ($x_{cR_1} = x_{cF}$) e equações de balanço de massa (equações 3.8, 3.12 e 3.13), chegando-se à equação 4.5:

$$y_{cE_1} = A \cdot (1 - \exp(-B \cdot x_{cR_1})) \quad (4.4)$$

$$S_{min} = F * \left[\frac{x_{cF} \cdot R_d - \left\{ (1 - x_{dF}(R^* + 1)) * [A \cdot (1 - \exp(-B \cdot x_{cF}))] \right\}}{A \cdot (1 - \exp(-B \cdot x_{cF}))} \right] \quad (4.5)$$

A partir de variáveis conhecidas é possível determinar a vazão mínima em função de diferentes rendimentos de extração.

Para a segunda situação, é necessário resolver o sistema de 3 equações: das duas retas de operação e da curva de equilíbrio para encontrar o ponto de intersecção. Como a equação de equilíbrio é uma exponencial, não foi possível encontrar uma solução algébrica. Nesse caso a ferramenta *solver* do *Excel* foi utilizada para encontrar o valor da vazão mínima.

Os valores de vazão mínima encontrados, para as situações 1 e 2, considerando a recuperação de soluto de 99,2 % foram de 1310,89 kg/h e 1310,96 kg/h, respectivamente. Nessa ordem de grandeza os valores podem ser considerados praticamente idênticos, correspondente a uma razão $S:F$ de 2,621. Porém considera-se a vazão mínima de solvente o maior valor entre os dois calculados, concluindo, portanto, que o sistema encontra-se na situação 2. De fato, ao reduzir a vazão $S:F$ de 3 para 2,622 (que considerando uma vazão de sólidos de 500 kg/h corresponde a uma vazão de solvente de 1311 kg/h), pode-se verificar através da Figura 39, que o ponto de interseção ocorrerá em (x_{cR_1}, y_{cE_2}).

Independente do rendimento desejado, a máxima concentração de óleo no extrato final é sempre a mesma quando temos uma curva de equilíbrio com o comportamento

apresentado. As linhas de operação sempre irão interceptar a curva de equilíbrio em pontos onde a concentração de soluto no extrato final (y_{cE}) é próxima a 9 % de óleo.

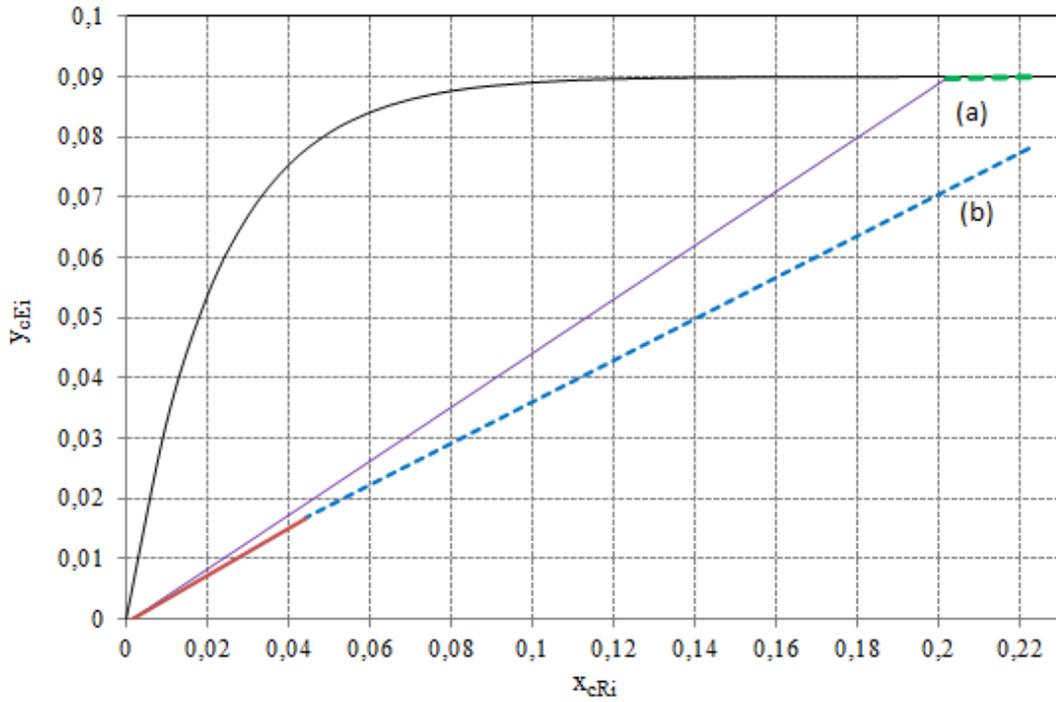


Figura 39. Curva de equilíbrio e retas de operação para: (a) $S/F=2,622$: — : Linha de operação estágio 2 a N ; ---: Linha de operação estágio 1, (b) $S/F=3,0$: — : Linha de operação estágio 2 a N ; ---: Linha de operação estágio 1, — : curva de equilíbrio.

Esse teor é muito inferior ao teor de óleo encontrado nos extratos extraídos com hexano, cujos teores variam de 20 a 30 % (Dagostin, 2015). Para comparar o valor de vazão mínima de solvente para a extração com hexano e com etanol, o mesmo estudo realizado anteriormente foi conduzido para o solvente hexano. Adotou-se para o índice de retenção o valor de 0,39 kg de solução aderida/kg de sólidos inertes, de acordo com a literatura (Rittner, 1992).

Para extração com hexano admite-se que ocorre adsorção preferencial, ou seja, a solução aderida em base livre de fibras tem a mesma composição da solução extrato. Assim:

$$x'_{cR_i} = y_{cE_i} \tag{4.6}$$

Sendo x'_{cR_i} a composição de óleo em base livre de fibras, dada por

$$x'_{cR_i} = \frac{x_{cR_i}}{1 - x_{aR_i}} \tag{4.7}$$

Substituindo a equação 4.7 na equação 3.10, chega-se a

$$y_{cE_i} = \frac{R^* + 1}{R^*} \cdot x_{cR_i} \quad (4.8)$$

Considerando $R^* = 0$, 39 tem-se a seguinte relação de equilíbrio:

$$y_{cE_i} = 3,5641 \cdot x_{cR_i} \quad (4.9)$$

As equações de vazão mínima de solvente desenvolvidas por Bessa (2016) para situações em que curva de equilíbrio é representada por uma reta foram utilizadas. Ao analisar a inclinação das linhas de operação e equilíbrio na Figura 40, pode-se verificar que a intersecção ocorrerá no primeiro estágio (Situação 1), como obtido através dos cálculos, sendo vazão mínima encontrada de 179,8 kg/h ($S:F = 0,36$) para uma vazão de sólidos de 500 kg/h, com composição do extrato final de 79,2 % de óleo, ressaltando que esse valor é relacionado a um equipamento com um número infinito de estágios teóricos. Apesar das extrações com hexano serem mais eficientes, os resultados obtidos nesse trabalho constataram que utilizando uma razão sólido solvente 1:3, é possível exaurir a matéria-prima, atingindo elevados valores de recuperação. Apesar do extrato final estar diluído, é possível separar parte do solvente através da diminuição da temperatura, devido à miscibilidade parcial do óleo à temperatura ambiente, o que diminui custos energéticos nas etapas seguintes à extração sólido-líquido.

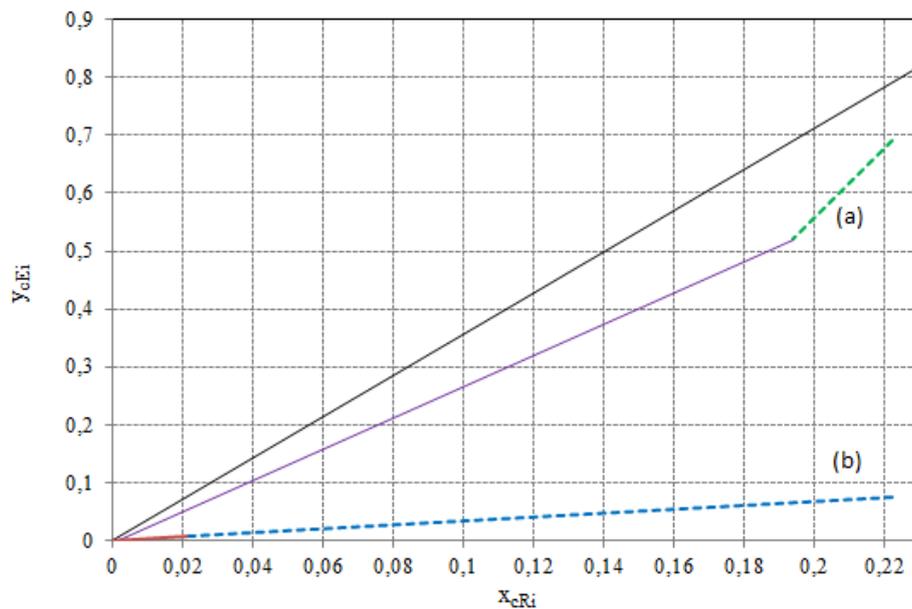


Figura 40. Curva de equilíbrio e retas de operação com hexano para: (a) $S/F = 0,4$: — : Linha de operação estágio 2 a N ; --- : Linha de operação estágio 1 ; (b) $S/F = 3,0$: — : Linha de operação estágio 2 a N ; --- : Linha de operação estágio 1, — : curva de equilíbrio.

4.2 Equilíbrio Líquido-Líquido na produção de biodiesel etílico

4.2.1 Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo triacilgliceróis (óleo de canola e milho), diacilgliceróis, monoacilgliceróis, ácidos graxos, éster e etanol a 30 e 45 °C

A composição em ácidos graxos para todas as misturas graxas caracterizadas por cromatografia gasosa é apresentada na Tabela 9. A composição dos óleos, misturas comerciais e ésteres utilizados nesse trabalho em termos de triacilgliceróis (TAG), diacilgliceróis (DAG), monoacilgliceróis (MAG), ácidos graxos e ésteres é apresentada na Tabela 10. Essa caracterização permitiu a construção das curvas de calibração utilizadas para descrever as fases em equilíbrio em termos das diferentes classes de componentes.

Tabela 9. Composição das misturas em ácidos graxos (% mássica).

Ácido graxo/ Éster etílico	Símbolo	Cx:y ^a	Óleo de Canola	Óleo de milho	Mistura de acilgliceróis parciais A	Mistura de acilgliceróis parciais B	Linoleato de etila	Oleato de etila
Láurico	L	C12:0			0,02	0,04		2,54
Mirístico	M	C14:0	0,06	0,04	0,72	0,10	0,11	0,29
Palmítico	P	C16:0	4,67	12,56	22,08	11,42	7,98	4,62
Palmitoleico	Po	C16:1	0,24	0,13	0,47	0,08	0,10	
Esteárico	S	C18:0	2,48	2,22	2,33	5,00	2,27	1,84
Oleico	O	C18:1	63,98	36,05	16,45	24,19	12,61	78,08
Linoleico	Li	C18:2	17,98	46,96	57,02	51,87	76,38	11,93
Trans-Linoleico		C18:2 T ^b	0,20	0,05		0,90		
Linolênico	Ln	C18:3	8,11	1,04	0,24	5,52	0,20	
Trans-Linolênico		C18:3T ^b			0,28			
Araquídico	A	C20:0	0,75	0,52	0,21	0,34	0,07	0,08
Gadolêncio	Ga	C20:1	1,06	0,23	0,05	0,17	0,19	0,08
Behênico	Be	C22:0	0,40	0,20	0,13	0,37	0,09	0,13
Erúcico	E	C22:1	0,07					0,41

^a x = número de carbonos y = número de duplas ligações;

^b Isômeros trans.

A concentração de DAG dos óleos de canola, milho e da mistura de acilgliceróis parciais B também foi determinada por HPSEC, utilizando a curva de calibração da mistura de acilgliceróis A (caracterizada por cromatografia gasosa como mencionado no item 3.2.1.2). Para os óleos, uma vez determinada as concentrações de DAG, a concentração de TAG foi

obtida por diferença, uma vez que não foi identificado o componente MAG pelo método HPSEC nesses óleos. A mistura de acilgliceróis B contém apenas MAG e DAG, logo, uma vez determinado o conteúdo de DAG, a concentração de MAG foi obtida por diferença. Dentre todos os componentes utilizados apenas o oleato de etila comercial apresentou um conteúdo significativo de ácido graxo, sendo esse determinado por titulação de acordo com o método oficial 2201 IUPAC (1987).

Tabela 10. Composição dos reagentes graxos (% mássica).

Componente	TAG	DAG	MAG	Ácido	Éster
Óleo de milho	97,94	2,06	0,00	0,00	0,00
Óleo de canola	98,93	1,07	0,00	0,00	0,00
Mistura de acilgliceróis parciais A	6,49	32,35	61,16	0,00	0,00
Mistura de acilgliceróis parciais B	0,00	1,56	98,44	0,00	0,00
Oleato de etila comercial	0,00	0,00	0,00	8,43	91,57
Linoleato de etila comercial	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00

A partir da composição em ácidos graxos (Tabela 9) determinou-se a composição provável em triacilglicerol nos óleos e nas misturas como mencionado no 3.2.1.4 bem como a composição em acilgliceróis parciais (MAG e DAG). A Tabela 11 mostra a composição provável em triacilgliceróis e a Tabela 12 a composição em mono e diacilgliceróis. Esses dados permitiram o cálculo da massa molar média de cada pseudocomponente.

Nesse trabalho a seguinte notação foi adotada para os componentes utilizados: para o sistema com óleo de canola: TAG_canola, DAG_A (uma vez que foi utilizado a mistura de acilgliceróis A para esse sistema) e MAG_A; e para o sistema com óleo de milho: TAG_milho, DAG_B (uma vez que foi utilizado a mistura de acilgliceróis B para esse sistema) e MAG_B.

As Tabelas 13 e 14 apresentam, respectivamente, a composição global e os dados de equilíbrio para os sistemas compostos por: TAG_milho + DAG_B + MAG_B + etanol (+ linoleato de etila) e TAG_canola + DAG_A + MAG_A + etanol (+ oleato de etila + ácido oléico) a 30 e 45 °C. Todas as composições são expressas em fração mássica. Como explicado previamente, os dados experimentais incluem dois tipos de sistemas: óleo vegetal + diacilglicerol + monoacilglicerol + etanol e outro com óleo vegetal + diacilglicerol + monoacilglicerol + éster etílico + (ácido graxo) + etanol.

Tabela 11. Composição estimada das misturas graxas (Triacilglicerol).

TAG principal	Grupo Cx:y ^a	Massa molar (g mol ⁻¹)	Óleo de milho		Óleo de canola		Mistura de acilgliceróis parciais A		Mistura de acilgliceróis parciais B *	
			100w ^b	100x ^b	100w	100x	100w	100x	100w	100x
MLiP	48:2	803,31					0,67	0,71		
PPP	48:0	807,35					1,30	1,39		
MLiLi	50:4	827,31					0,81	0,84		
MOLi	50:3	829,35					0,95	0,98		
PLiP	50:2	831,37	2,47	2,59			9,54	9,89	2,32	2,43
POP	50:1	833,38	1,84	1,93			2,70	2,80	1,04	1,09
PoLiLi	52:5	853,38					0,91	0,91		
PLiLn	52:5	853,38	0,50	0,51	0,58	0,60			2,36	2,42
POLn	49:4	855,38			2,36	2,43				
PLiLi	52:4	855,39	9,57	9,76			22,98	23,17	11,99	12,23
POLi	52:3	857,41	14,01	14,26	4,06	4,18	13,06	13,13	10,15	10,32
POO	52:2	859,42	6,12	6,21	6,58	6,75	3,70	3,71	4,12	4,18
POS	52:1	861,44	0,62	0,63			0,53	0,54	0,85	0,86
LnLnO	51:7	877,38			2,17	2,18				
LiLiLe	54:7	877,40	0,70	0,70					4,88	4,85
LiLiLi	54:6	879,42	11,33	11,24			18,56	18,19	19,08	18,92
OLiLn	54:6	879,42			6,60	6,61				
OOLn	51:5	881,41			17,19	17,18				
OLiLi	54:5	881,43	24,00	23,75			15,81	15,46	22,12	21,89
OOLi	54:4	883,44	19,53	19,28	24,20	24,13	6,74	6,58	14,08	13,90
OOO	54:3	885,46	6,96	6,86	28,88	28,73	1,74	1,70		
SLiO	54:3	885,46							5,56	5,48
SOO	54:2	887,48	1,18	1,16	3,46	3,43			1,45	1,43
LiLiA	56:4	911,50	0,56	0,54						
OLiGa	56:4	911,50			1,04	1,00				
OLiA	56:3	913,52	0,61	0,58						
OOGa	56:3	913,52			1,82	1,76				
OOA	56:2	915,53			1,06	1,02				

^a x = número de carbonos y = número de duplas ligações;

^b w = fração mássica; x = fração molar;

*Embora a mistura de acilgliceróis parciais B não possua TAG em sua composição, a composição provável em TAG foi determinada para permitir a estimativa de composições em DAG e em MAG.

Tabela 12. Composição estimada das misturas graxas (Acilglicerol parcial).

Acilglicerol parcial	Massa molar (g mol ⁻¹)	Óleo de milho		Óleo de canola		Mistura de acilgliceróis parciais A		Mistura de acilgliceróis parciais B	
		100w ^a	100x ^a	100w	100x	100w	100x	100w	100x
Diacilgliceróis									
MP	540,85					0,21	0,24		
MLi	564,88					1,05	1,13		
MO	566,89					0,31	0,33		
PP	568,91	1,40	1,50			5,28	5,62	1,09	1,18
PoLi	590,91					15,08	15,44		
PLn	590,91	0,16	0,17	0,97	1,01			0,78	0,81
PLi	592,93	12,74	13,16	1,53	1,59	11,58	11,82	13,58	14,02
PO	594,95	10,09	10,39	6,45	6,70	8,75	8,90	7,04	7,24
PS	596,96	0,20	0,21			0,18	0,18	0,28	0,29
LnLn	612,92			0,72	0,73				
LiLn	614,94	0,64	0,63	2,39	2,40			4,06	4,04
OLn	616,95			15,89	15,92				
LiLi	616,95	23,00	22,82			32,27	31,63	32,15	31,90
OLi	618,97	34,02	33,65	20,05	20,02	19,85	19,40	29,45	29,13
OO	620,98	15,97	15,75	47,05	46,82	5,26	5,13	6,60	6,50
SLi	620,98							1,85	1,83
SO	623,00	1,00	0,98	2,31	2,29	0,18	0,18	3,12	3,06
LiGa	647,02			0,35	0,33				
LiA	649,04	0,58	0,55						
OGa	649,04			1,58	1,51				
AO	651,05	0,20	0,19	0,71	0,68				
Monoacilgliceróis									
M	302,43					0,73	0,85		
Po	328,47					7,27	7,72		
P	330,48					15,35	16,19	11,59	12,35
Ln	352,49							2,43	2,42
Li	354,51					56,49	55,53	56,79	56,42
O	356,52					19,98	19,53	26,55	26,22
S	358,54					0,18	0,18	2,64	2,59

^a w = fração mássica; x = fração molar;

O desvio do balanço de massa global (calculado de acordo com a equação 3.14), para todos os sistemas estudados foi inferior a 0,5 %, indicando a boa qualidade dos dados experimentais. Pode-se notar a partir das Tabelas 13 e 14, que com o aumento da temperatura e o aumento das concentrações de MAG, DAG e éster tem-se o aumento da solubilidade entre as fases.

Como mencionado anteriormente, para o ajuste dos parâmetros do modelo NRTL é necessário o cálculo da massa molar média dos pseudocomponentes. Nos sistemas estudados,

alguns pseudocomponentes (TAG e DAG) são derivados de diferentes fontes. No caso do sistema com óleo de milho, a composição de DAGs é derivada do óleo de milho e da mistura comercial B. Baseando-se na Tabela 12, as massas molares médias dessas duas diferentes fontes de diacilglicerol foi calculada, obtendo o valor de 612,18 g/mol para o DAG proveniente do óleo de milho e de 612,30 g/mol para DAG oriundo da mistura B. Como os valores são muito próximos, assumiu-se a massa molar média da mistura comercial.

Para o sistema com óleo de canola, TAGs e DAGs são provenientes do óleo de canola e da mistura comercial A. A massa molar média para TAG é 880,97 g/mol e 862,03 g/mol, para o óleo de canola e para a mistura comercial A, respectivamente, e a massa molar para o DAG é 618 g/mol e 605,08 g/mol. Como esses valores são relativamente diferentes, calculou-se a massa molar média dos triacilgliceróis e diacilgliceróis para cada *tie line*, considerando os componentes de ambas as fontes. Comparando esses valores com os valores mencionados anteriormente para esse mesmo sistema, o máximo desvio na massa molar encontrado é de 0,05 % para TAG e de 2,14 % para DAG. Como esse desvio é baixo, optou-se por utilizar a massa molar média do DAG da mistura A e a massa molar média para o TAG a referente ao óleo de canola.

A massa molar média para os monoacilgliceróis da mistura comercial A e da mistura comercial B, calculada baseada na Tabela 12 são: 348,57 g/mol e 352,12 g/mol, respectivamente. A massa molar média dos ésteres calculada de acordo com a Tabela 9 é de 306,33 g/mol para o oleato de etila e 306,79 g/mol para o linoleato de etila.

A Tabela 15 apresenta os parâmetros do modelo NRTL estimados a partir dos sistemas: TAG_miho, DAG_B, MAG_B, linoleato de etila e etanol, e TAG_Canola, DAG_A, MAG_A, oleato de etila, ácido oleico e etanol a 30 e 45 °C. A Tabela 16 mostra os desvios entre os dados experimentais e calculados de acordo com a equação 3.16. Como pode-se notar o modelo NRTL foi capaz de descrever adequadamente o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas, apresentando baixos desvios para ambos.

Para o cálculo utilizando o modelo UNIFAC considerou-se todos os componentes da mistura: todos TAGs e DAGs dos óleos vegetais e misturas comerciais, todos os MAGs, ésteres etílicos, ácidos graxos e etanol. No total considerou-se 54 componentes diferentes para o sistema com óleo de milho e 70 para o com óleo de canola. Os desvios para o modelo UNIFAC também são mostrados na Tabela 16.

Tabela 13. Dados de ELL para o sistema TAG_milho [1] + DAG_B [2] + MAG_B [3] + Linoleato de etila [4] + Etanol [5]^a.

T/°C	Ponto de mistura					Fase oleosa					Fase alcoólica					$\delta(\%)^b$
	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	w ₅	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	w ₅	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	w ₅	
30	0,4900	0,0103	0,0000	0,0000	0,4997	0,8321	0,0142	0,0000	0,0000	0,1537	0,0632	0,0065	0,0000	0,0000	0,9303	0,05
	0,4526	0,0100	0,0290	0,0000	0,5084	0,7961	0,0138	0,0154	0,0000	0,1747	0,0862	0,0075	0,0426	0,0000	0,8637	0,03
	0,4435	0,0102	0,0543	0,0000	0,4920	0,7556	0,0131	0,0323	0,0000	0,1990	0,1206	0,0084	0,0789	0,0000	0,7921	0,15
	0,4193	0,0099	0,0709	0,0000	0,4999	0,7356	0,0128	0,0431	0,0000	0,2085	0,1432	0,0083	0,0956	0,0000	0,7529	0,08
	0,4038	0,0099	0,0882	0,0000	0,4981	0,6972	0,0124	0,0564	0,0000	0,2340	0,1751	0,0092	0,1146	0,0000	0,7011	0,16
	0,3843	0,0098	0,1102	0,0000	0,4957	0,6473	0,0118	0,0748	0,0000	0,2661	0,2283	0,0090	0,1296	0,0000	0,6331	0,06
	0,4328	0,0096	0,0294	0,0280	0,5002	0,7397	0,0124	0,0170	0,0356	0,1953	0,1000	0,0069	0,0411	0,0224	0,8296	0,07
	0,4138	0,0092	0,0312	0,0508	0,4950	0,6917	0,0116	0,0189	0,0627	0,2151	0,1147	0,0067	0,0433	0,0405	0,7948	0,06
	0,3990	0,0089	0,0313	0,0683	0,4925	0,6559	0,0112	0,0204	0,0826	0,2299	0,1274	0,0065	0,0420	0,0549	0,7692	0,04
	0,3942	0,0088	0,0315	0,0898	0,4757	0,6092	0,0100	0,0219	0,1051	0,2538	0,1516	0,0065	0,0425	0,0727	0,7267	0,03
0,3804	0,0085	0,0307	0,0955	0,4849	0,5908	0,0099	0,0217	0,1119	0,2657	0,1522	0,0066	0,0400	0,0796	0,7216	0,03	
45	0,4945	0,0104	0,0000	0,0000	0,4951	0,8139	0,0139	0,0000	0,0000	0,1722	0,0873	0,0072	0,0000	0,0000	0,9055	0,05
	0,4685	0,0102	0,0226	0,0000	0,4987	0,7678	0,0127	0,0138	0,0000	0,2057	0,1123	0,0073	0,0332	0,0000	0,8472	0,01
	0,4624	0,0102	0,0302	0,0000	0,4972	0,7564	0,0132	0,0181	0,0000	0,2123	0,1139	0,0075	0,0417	0,0000	0,8369	0,09
	0,4551	0,0102	0,0365	0,0000	0,4982	0,7564	0,0133	0,0212	0,0000	0,2091	0,1106	0,0073	0,0500	0,0000	0,8321	0,16
	0,4396	0,0100	0,0505	0,0000	0,4999	0,7191	0,0126	0,0314	0,0000	0,2369	0,1303	0,0078	0,0672	0,0000	0,7947	0,17
	0,4352	0,0101	0,0613	0,0000	0,4934	0,6961	0,0127	0,0410	0,0000	0,2502	0,1683	0,0082	0,0831	0,0000	0,7404	0,09
	0,4656	0,0103	0,0347	0,0135	0,4759	0,7229	0,0126	0,0210	0,0175	0,2260	0,1277	0,0077	0,0478	0,0116	0,8052	0,04
	0,4473	0,0099	0,0333	0,0303	0,4792	0,6976	0,0118	0,0210	0,0367	0,2329	0,1331	0,0072	0,0453	0,0247	0,7897	0,09
	0,4438	0,0099	0,0328	0,0415	0,4720	0,6749	0,0116	0,0217	0,0495	0,2423	0,1505	0,0075	0,0451	0,0348	0,7621	0,05
	0,4261	0,0095	0,0343	0,0509	0,4792	0,6571	0,0114	0,0234	0,0595	0,2486	0,1576	0,0072	0,0435	0,0421	0,7496	0,11
0,4153	0,0093	0,0345	0,0686	0,4723	0,6149	0,0106	0,0239	0,0782	0,2724	0,1701	0,0072	0,0430	0,0564	0,7233	0,24	

^a Incertezas padrão u são $u(T/°C) = 0,1$ e $u(w) \leq 0,0009$ ^b Desvio do balanço de massa global de acordo com a equação 3.14

Tabela 14. Dados de ELL para o sistema TAG_Canola[1] + DAG_A[2] + MAG_A[3] + Oleato de etila [4] + Ácido oleico[5] +Etanol[6]^a.

T/°C	Ponto de mistura						Fase oleosa						Fase alcoólica						$\delta(\%)^b$
	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	w ₅	w ₆	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	w ₅	w ₆	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	w ₅	w ₆	
30	0,4960	0,0054	0,0000	0,0000	0,0000	0,4986	0,8398	0,0069	0,0000	0,0000	0,0000	0,1533	0,0573	0,0035	0,0000	0,0000	0,0000	0,9392	0,01
	0,4861	0,0102	0,0093	0,0000	0,0000	0,4944	0,8238	0,0132	0,0047	0,0000	0,0000	0,1583	0,0637	0,0072	0,0146	0,0000	0,0000	0,9145	0,02
	0,4673	0,0152	0,0191	0,0000	0,0000	0,4984	0,8028	0,0188	0,0104	0,0000	0,0000	0,1680	0,0770	0,0111	0,0287	0,0000	0,0000	0,8832	0,03
	0,4386	0,0241	0,0367	0,0000	0,0000	0,5006	0,7554	0,0290	0,0201	0,0000	0,0000	0,1955	0,0964	0,0190	0,0527	0,0000	0,0000	0,8319	0,07
	0,4104	0,0342	0,0563	0,0000	0,0000	0,4991	0,7004	0,0405	0,0344	0,0000	0,0000	0,2247	0,1306	0,0298	0,0746	0,0000	0,0000	0,7650	0,07
	0,3766	0,0440	0,0757	0,0000	0,0000	0,5037	0,6245	0,0506	0,0519	0,0000	0,0000	0,2730	0,1792	0,0408	0,0926	0,0000	0,0000	0,6874	0,01
	0,4574	0,0152	0,0195	0,0143	0,0013	0,4923	0,7729	0,0184	0,0119	0,0176	0,0012	0,1780	0,0796	0,0113	0,0307	0,0096	0,0019	0,8669	0,08
	0,4369	0,0146	0,0188	0,0269	0,0025	0,5003	0,7446	0,0172	0,0104	0,0336	0,0020	0,1922	0,0873	0,0110	0,0282	0,0193	0,0029	0,8513	0,05
	0,4326	0,0155	0,0205	0,0545	0,0050	0,4719	0,6825	0,0181	0,0121	0,0656	0,0043	0,2174	0,1066	0,0116	0,0286	0,0398	0,0058	0,8076	0,16
	0,4055	0,0159	0,0219	0,0824	0,0076	0,4667	0,6170	0,0182	0,0155	0,0973	0,0069	0,2451	0,1392	0,0135	0,0315	0,0655	0,0087	0,7416	0,17
0,3882	0,0149	0,0203	0,1099	0,0101	0,4566	0,5351	0,0164	0,0157	0,1235	0,0093	0,3000	0,1702	0,0125	0,0279	0,0909	0,0113	0,6872	0,06	
45	0,4958	0,0054	0,0000	0,0000	0,0000	0,4988	0,8328	0,0074	0,0000	0,0000	0,0000	0,1598	0,0754	0,0036	0,0000	0,0000	0,0000	0,9210	0,03
	0,4715	0,0133	0,0154	0,0000	0,0000	0,4998	0,7748	0,0159	0,0086	0,0000	0,0000	0,2007	0,0946	0,0096	0,0230	0,0000	0,0000	0,8728	0,07
	0,4649	0,0155	0,0199	0,0000	0,0000	0,4997	0,7693	0,0189	0,0113	0,0000	0,0000	0,2005	0,0993	0,0119	0,0294	0,0000	0,0000	0,8594	0,02
	0,4497	0,0208	0,0302	0,0000	0,0000	0,4993	0,7298	0,0252	0,0176	0,0000	0,0000	0,2274	0,1080	0,0160	0,0444	0,0000	0,0000	0,8316	0,04
	0,4270	0,0292	0,0466	0,0000	0,0000	0,4972	0,6799	0,0332	0,0307	0,0000	0,0000	0,2562	0,1339	0,0249	0,0647	0,0000	0,0000	0,7765	0,01
	0,4030	0,0368	0,0614	0,0000	0,0000	0,4988	0,6049	0,0417	0,0469	0,0000	0,0000	0,3065	0,1680	0,0314	0,0793	0,0000	0,0000	0,7213	0,07
	0,3773	0,0444	0,0763	0,0000	0,0000	0,5020	0,5587	0,0493	0,0586	0,0000	0,0000	0,3334	0,2040	0,0407	0,0913	0,0000	0,0000	0,6640	0,05
	0,4591	0,0162	0,0213	0,0235	0,0022	0,4777	0,7308	0,0188	0,0123	0,0282	0,0018	0,2081	0,1199	0,0126	0,0314	0,0180	0,0025	0,8156	0,05
	0,4326	0,0147	0,0190	0,0450	0,0041	0,4846	0,6787	0,0170	0,0107	0,0533	0,0035	0,2368	0,1321	0,0118	0,0278	0,0351	0,0047	0,7885	0,06
	0,4048	0,0156	0,0212	0,0674	0,0062	0,4848	0,6194	0,0176	0,0139	0,0784	0,0054	0,2653	0,1446	0,0124	0,0299	0,0534	0,0069	0,7528	0,10
0,3868	0,0160	0,0224	0,0785	0,0072	0,4891	0,5706	0,0175	0,0175	0,0889	0,0063	0,2992	0,1498	0,0127	0,0304	0,0629	0,0079	0,7363	0,07	
0,3760	0,0153	0,0213	0,0934	0,0086	0,4854	0,5391	0,0165	0,0159	0,1051	0,0077	0,3157	0,1782	0,0130	0,0282	0,0779	0,0092	0,6935	0,10	

^a Incertezas padrão u são $u(T/°C) = 0,1e$ $u(w) \leq 0,0005$ ^b Desvio do balanço de massa global de acordo com a equação 3.14

Tabela 15. Parâmetros de interação NRTL.

Par i j	T = 30 °C			T = 45 °C		
	A _{ij} (K)	A _{ji} (K)	α_{ij}	A _{ij} (K)	A _{ji} (K)	α_{ij}
TAG_ milho [1] + DAG_B [2] + MAG_B [3] + Linoleato de etila [4] + Etanol [5]						
1 2	-124,47	11914,00	0,1000	-157,40	11791,00	0,1091
1 3	-31,97	-301,32	0,1137	-31,46	-331,92	0,1000
1 4	-15,03	-161,62	0,5352	-8,82	-118,63	0,3548
1 5	-209,42	1599,90	0,4287	-216,68	1578,10	0,4620
2 3	-572,62	-316,91	0,1151	-749,04	-338,34	0,1131
2 4	-98,41	23,27	0,1326	-89,18	23,20	0,1297
2 5	55,11	2160,70	0,1003	58,16	2155,20	0,1037
3 4	-1,93	70,93	0,4300	-1,77	44,39	0,4466
3 5	-822,12	20,58	0,1780	-739,66	23,61	0,2238
4 5	-118,27	891,81	0,1413	-109,03	1024,50	0,1287
TAG_ canola [1] + DAG_A [2] + MAG_A [3] + Oleato de etila [4] + Ácido oleico [5] + Etanol [6]						
1 2	-6118,9	-637,86	0,12611	-7834	-1003,4	0,17
1 3	99,865	-2,2518	0,10409	90,739	-2,6238	0,11313
1 4	86,838	-206,93	0,39142	221,2	-315,16	0,30899
1 5	-670,44	-98,042	0,10385	-613,9	-130,4	0,10454
1 6	-83,141	1541,2	0,45834	-83,585	1528,4	0,47827
2 3	-17,514	-37,831	0,14928	-18,702	-39,118	0,10048
2 4	-148,36	32,273	0,57	-105,71	138,61	0,57
2 5	-297,77	218,49	0,17641	-426,41	124,64	0,18322
2 6	-421,01	-15635	0,11617	-339,1	-13489	0,10855
3 4	-67,959	25,698	0,1132	-38,044	26,839	0,21722
3 5	-74,747	-114,47	0,1	-77,45	-117,34	0,10502
3 6	-1749,8	2247,5	0,18018	-1432,4	1701,7	0,15392
4 5	1195,6	715,72	0,40245	994,4	716,03	0,42271
4 6	692,56	552,35	0,11751	919,38	517,59	0,11381
5 6	-87,478	236,2	0,10534	-131,46	194,84	0,1

Como esperado, os parâmetros UNIFAC-LLE não descrevem bem esse tipo de sistema. Os altos desvios encontrados para o modelo UNIFAC-LLE podem ser explicados pela incapacidade do UNIFAC representar sistemas multicomponentes complexos contendo moléculas de triacilgliceróis e acilgliceróis parciais. Além disso, esse desvio pode ser justificado pelo fato que Magnussen, Rasmussen e Fredenslund (1981) não utilizaram dados de acilgliceróis em seus bancos de dados para ajuste de parâmetros.

Tabela 16. Desvios médios entre as composições calculadas e experimentais.

T/°C	Modelo termodinâmico		
	NRTL	UNIFAC-LLE	UNIFAC-HIR
TAG_milho [1] + DAG_B [2] + MAG_B [3] + Linoleato de etila [4] + Etanol [5]			
30	0,19	9,10	4,85
45	0,37	8,69	2,93
TAG_canola [1] + DAG_A [2] + MAG_A [3] + Oleato de etila [4] + Ácido oleico [5] + Etanol [6]			
30	0,31	7,62	3,59
45	0,49	9,30	3,80

O conjunto de parâmetros UNIFAC-HIR foi capaz de diminuir significativamente o desvio entre os valores calculados e experimentais. Esse comportamento pode ser explicado pois o conjunto de parâmetros apresentados por esses autores foram obtidos a partir de sistemas contendo triacilgliceróis, ácidos graxos e etanol, que também são componentes que fazem parte dos sistemas estudados nesse trabalho, melhorando significativamente a predição do equilíbrio líquido-líquido.

As Figuras 41 e 42 apresentam os dados experimentais e as *tie lines* calculadas utilizando os modelos NRTL e UNIFAC para o sistema composto por TAG_Canola, DAG_A, MAG_A, e etanol a 30 °C, representados em MAG e DAG, respectivamente. Pode-se notar um bom alinhamento entre as *tie lines* e o ponto de mistura. Os DAGs e MAGs se distribuem em ambas as fases, uma vez que esses compostos possuem cadeias de ácidos graxos e grupos OH, que favorecem a solubilidades nas fases oleosa e alcoólica. Analisando a inclinação das *tie lines*, nota-se que os MAGs tem grande afinidade pela fase alcoólica. Ao contrário, DAGs, possuem grande afinidade pela fase oleosa. Isso porque monoacilgliceróis contém um maior número de grupos polares (grupos hidroxil) que os diacilgliceróis, aumentando a solubilidade em etanol. Podemos também observar que o modelo termodinâmico NRTL é capaz de descrever a composição das fases. As *tie lines* calculadas para as concentrações de MAG e DAG quase sobrepõe os dados experimentais, indicando uma boa representação do ELL nessa faixa de composição.

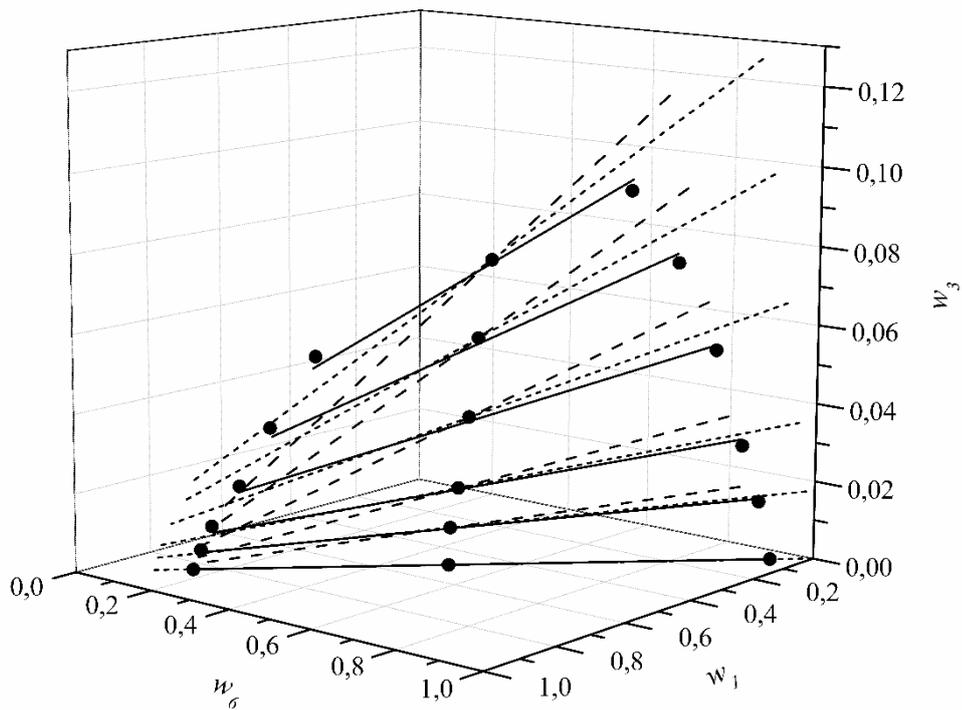


Figura 41. Equilíbrio Líquido-Líquido para o sistema TAG_Canola [1] + DAG_A [2] + MAG_A [3] + Etanol [6] a 30 °C. Explícito em MAG: (●) dados experimentais; (—) modelo NRTL; (·-·-·) UNIFAC-LLE; (- - -) UNIFAC-HIR.

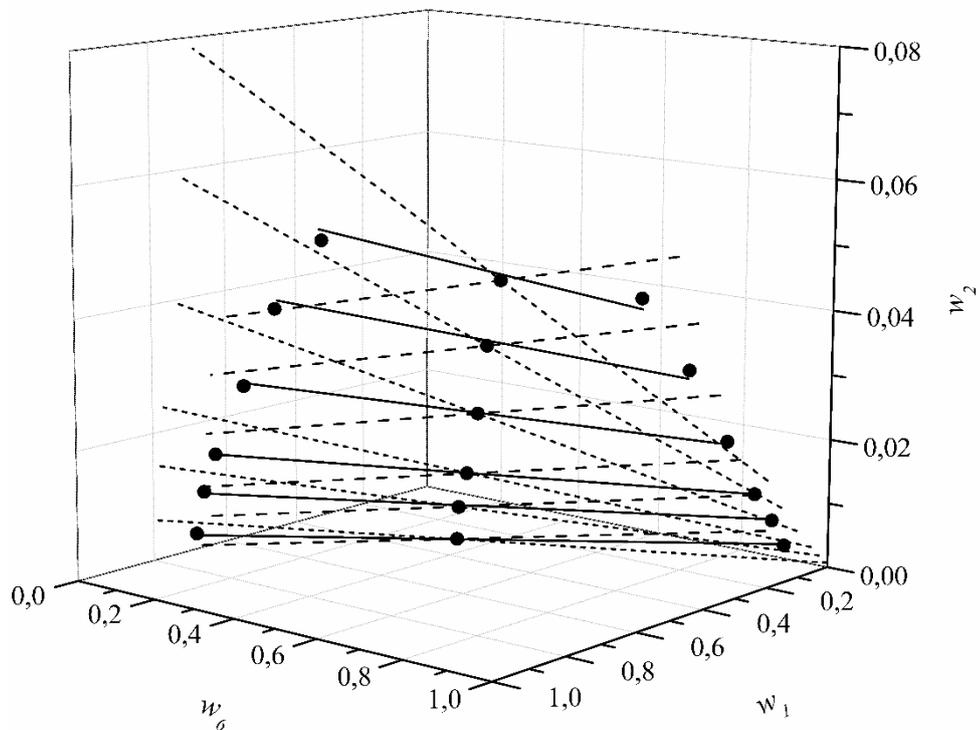


Figura 42. Equilíbrio Líquido-Líquido para o sistema TAG_Canola [1] + DAG_A [2] + MAG_A [3] + Etanol [6] a 30 °C. Explícito em DAG: (●) dados experimentais; (—) modelo NRTL; (·-·-·) UNIFAC-LLE; (- - -) UNIFAC-HIR.

Ainda em relação aos dados ajustados com o modelo NRTL, nota-se que a *tie line* com maior concentração de MAG (Figura 41), perto do *plat point*, tem a composição de MAG subestimada na fase óleo e superestimada na fase alcoólica. Um comportamento inverso é observado para o componente DAG, que tem sua composição superestimada na fase óleo e subestimada na fase alcoólica. O equilíbrio predito com os parâmetros UNIFAC-LLE apresentam uma composição de etanol na fase alcoólica maior que a experimental e uma região bifásica maior quando comparada à região de separação para os parâmetros UNIFAC-HIR. As *tie lines* calculadas a partir desse último conjunto de parâmetros descrevem adequadamente o equilíbrio em regiões próximas à linha de base. Entretanto, os desvios aumentam substancialmente com o aumento das composições de MAG e DAG.

A Figura 43, apresenta o equilíbrio para o sistema composto por TAG_milho, DAG_B, MAG_B, e etanol a 30 e 45 °C. Pode-se notar que um aumento de 15 °C tem um efeito sobre o tamanho da região de separação de fases, devido ao aumento da solubilidade dos componentes do sistema.

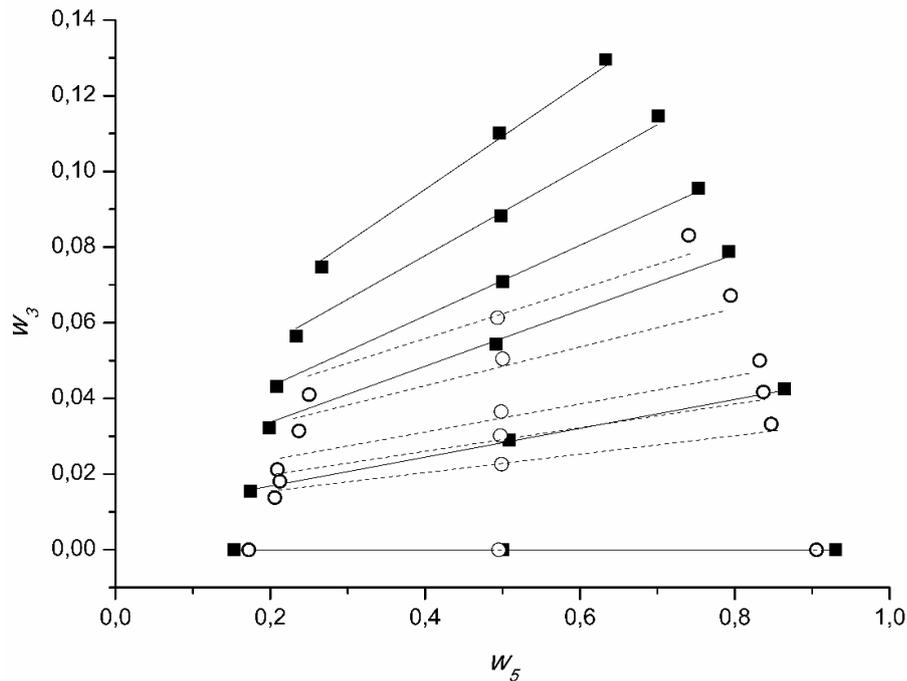


Figura 43. Equilíbrio Líquido-Líquido para o sistema TAG_Milho [1] + DAG_B [2] + MAG_B [3] + Etanol [5] a 30 °C : (■) dados experimentais; (—) modelo NRTL; e 45 °C: (○) dados experimentais; (· · · · ·) modelo NRTL.

As Figuras 44 e 45 apresentam as *tie lines* para os sistemas TAG_Canola + DAG_A + MAG_A + Oleato de etila + Ácido oleico + Etanol e TAG_Milho + DAG_B + MAG_B + linoleato de etila + Etanol e, respectivamente a 30 °C.

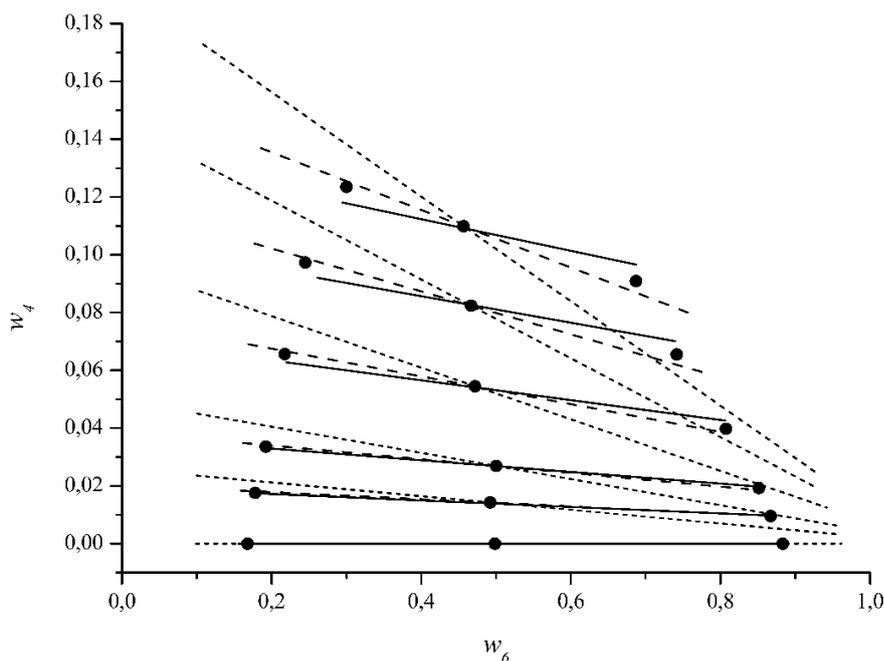


Figura 44. Equilíbrio Líquido-Líquido para o sistema TAG_Canola [1] + DAG_A [2] + MAG_A [3] + Oleato de etila [4] + Ácido oleico [5] + Etanol [6] a 30 °C: (●) dados experimentais; (—) modelo NRTL; (· · · · ·) UNIFAC-LLE; (- - -) UNIFAC-HIR.

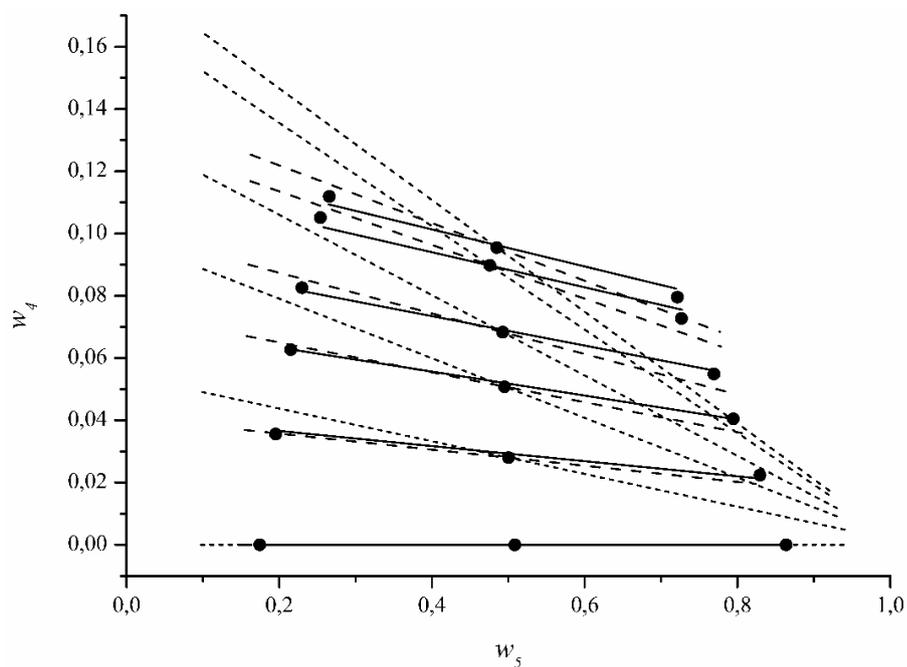


Figura 45. Equilíbrio Líquido-Líquido para o sistema TAG_Milho [1] + DAG_B [2] + MAG_B [3] + Linoleato de etila [4] + Etanol [5] a 30 °C: (●) dados experimentais; (—) modelo NRTL; (· · · · ·) UNIFAC-LLE; (- - -) UNIFAC-HIR.

A comparação dos dois diagramas mostra que a região bifásica é muito similar. Observa-se também que o modelo NRTL apresentou boa performance de correlação. Uma

visível melhora da predição do equilíbrio líquido-líquido é alcançada com o uso dos parâmetros UNIFAC_HIR quando comparados aos parâmetros UNIFAC-LLE. Liu *et al.* (2008) estudaram sistemas compostos por óleo de soja, etanol e biodiesel etílico e observaram a mesma distribuição do componente éster nas fases alcoólica e oleosa.

Para entender a influência dos componentes minoritários no equilíbrio de fases, o coeficiente de distribuição foi calculado de acordo com a seguinte equação:

$$k_i = \frac{w_i^{AP}}{w_i^{OP}} \quad (4.10)$$

na qual w é fração mássica e os sobrescritos AP e OP representam as fases oleosa e alcoólica, respectivamente.

Pode-se observar na Figura 46 que o coeficiente de distribuição dos diacilgliceróis e dos ésteres são inferiores a 1, indicando sua preferência pela fase oleosa. O comportamento oposto foi observado para os monoacilgliceróis e para os ácidos graxos, onde o coeficiente de distribuição são maiores que 1, indicando forte preferência pela fase alcoólica. Como apresentado na figura um aumento na temperatura pouco afeta os coeficientes de distribuição. Além disso, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e ésteres de diferentes sistemas apresentam coeficientes de distribuição similares.

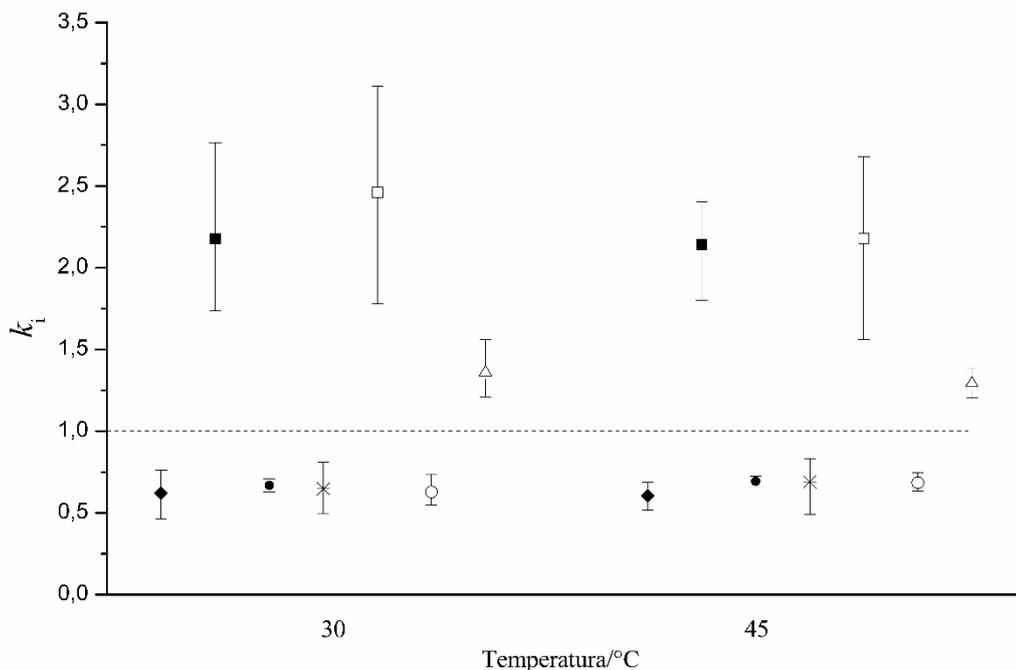


Figura 46. Coeficiente de distribuição médio a 30 e 45 °C de (◆) DAG_B; (■) MAG_B; (●) Linoleato de etila em sistemas de TAG_milho + DAG_B + MAG_B + Linoleato de etila + Etanol e (*) DAG_A; (□) MAG_A; (○) Oleato de etila; (Δ) ácido oleico em sistemas de TAG_Canola + DAG_A + MAG_A + Oleato de etila + ácido oleico + Etanol.

4.2.2 Equilíbrio líquido-líquido para os sistemas composto por Trioleína + ácido graxo/ acilgliceróis parciais/éster + etanol: dados experimentais e modelagem UNIFAC

Nas Tabelas 17 a 20 são apresentados os dados de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas compostos por trioleína + ácido linoleico ou monolaurina ou dilaurina ou oleato de etila + etanol a 45 °C. Os resultados para o desvio do balanço de massa de todas as *tie lines* foram menores que 0,50 %, indicando boa qualidade dos dados medidos.

A partir dos dados obtidos procedeu-se o reajuste de novos parâmetros de interação entre os grupos do modelo UNIFAC. Os grupos característicos em sistemas graxos são: “CH3”, “CH2”, “CH”, “CH=CH”, “CH2COO”, “COOH”, e “OH”, sendo que apenas os parâmetros referentes a esses grupos foram ajustados. Utilizou-se a matriz de parâmetros para equilíbrio líquido-líquido de Magnussen, Rasmussen e Fredenslund (1981) como estimativa inicial. Após a minimização da função objetivo, o procedimento de ajuste resultou na matriz de parâmetros apresentada na Tabela 21.

Tabela 17. Dados de Equilíbrio líquido-líquido para o sistema Trioleína [1] + Ácido Linoleico [2] + Etanol [3] a 45 °C.

Ponto de mistura			Fase oleosa			Fase alcoólica			δ
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	(%)
0,4802	0,0232	0,4966	0,8085	0,0189	0,1726	0,0870	0,0290	0,8841	0,03
0,4621	0,0365	0,5014	0,7935	0,0295	0,1770	0,0999	0,0447	0,8554	0,03
0,4497	0,0506	0,4997	0,7644	0,0416	0,1940	0,1137	0,0616	0,8247	0,07
0,4405	0,0621	0,4974	0,7356	0,0514	0,2130	0,1347	0,0730	0,7923	0,00
0,4242	0,0759	0,4999	0,6987	0,0642	0,2371	0,1418	0,0883	0,7699	0,03
0,4148	0,0861	0,4991	0,6610	0,0742	0,2648	0,1718	0,0989	0,7293	0,05

Tabela 18. Dados de Equilíbrio líquido-líquido para o sistema Trioleína [1] + Monolaurina[2] + Etanol [3] a 45 °C.

Ponto de mistura			Fase oleosa			Fase alcoólica			δ
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	(%)
0,5007	0,0000	0,4993	0,8709	0,0000	0,1291	0,0623	0,0000	0,9377	0,00
0,4908	0,0125	0,4967	0,8491	0,0036	0,1473	0,0794	0,0222	0,8984	0,03
0,4710	0,0248	0,5042	0,8496	0,0069	0,1435	0,0760	0,0403	0,8837	0,15
0,4561	0,0403	0,5036	0,8399	0,0121	0,1480	0,0853	0,0635	0,8512	0,20
0,4427	0,0567	0,5006	0,8088	0,0202	0,1710	0,1067	0,0884	0,8049	0,09
0,4265	0,0709	0,5026	0,8111	0,0234	0,1655	0,1118	0,1097	0,7785	0,00

Tabela 19. Dados de Equilíbrio líquido-líquido para o sistema Trioleína [1] + Dilaurina [2] + Etanol [3] a 45 °C.

Ponto de mistura			Fase oleosa			Fase alcoólica			δ (%)
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	
0,5007	0,0000	0,4993	0,8709	0,0000	0,1291	0,0623	0,0000	0,9377	0,00
0,4796	0,0238	0,4966	0,8179	0,0289	0,1532	0,0681	0,0162	0,9157	0,06
0,4645	0,0411	0,4944	0,8039	0,0509	0,1452	0,0701	0,0281	0,9018	0,06
0,4342	0,0658	0,5000	0,7516	0,0801	0,1683	0,0887	0,0470	0,8643	0,15
0,4165	0,0851	0,4984	0,7135	0,1031	0,1834	0,0885	0,0614	0,8501	0,15
0,3871	0,1059	0,5070	0,6641	0,1270	0,2089	0,0992	0,0786	0,8222	0,20

Tabela 20. Dados de Equilíbrio líquido-líquido para o sistema Trioleína [1] + Oleato de etila [2] + Etanol [3] a 45 °C.

Ponto de mistura			Fase oleosa			Fase alcoólica			δ (%)
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	
0,5007	0,0000	0,4993	0,8709	0,0000	0,1291	0,0623	0,0000	0,9377	0,00
0,4802	0,0247	0,4951	0,8218	0,0216	0,1566	0,0773	0,0267	0,8960	0,07
0,4553	0,0411	0,5036	0,8008	0,0359	0,1633	0,0848	0,0429	0,8723	0,17
0,4396	0,0611	0,4993	0,7531	0,0536	0,1933	0,1019	0,0621	0,8360	0,32
0,4120	0,0823	0,5057	0,7001	0,0754	0,2245	0,1306	0,0853	0,7841	0,17
0,4044	0,0995	0,4961	0,6785	0,0905	0,2310	0,1327	0,1009	0,7664	0,33

Os dados experimentais foram comparados com os dados calculados a partir dos parâmetros ajustados nesse trabalho. A Tabela 22 apresenta o desvio médio global entre as composições calculadas e experimentais para cada sistema estudado. É apresentado nas Figuras 47 a 50 o equilíbrio líquido-líquido experimental e calculado para todos os sistemas estudados. Estão representados também os dados calculados utilizando a matriz de parâmetros proposta por Magnussen, Rasmussen e Fredenslund (1981), denominada como UNIFAC-LLE. No entanto, observa-se que essa abordagem não é suficientemente precisa para prever os sistemas estudados, conduzindo a desvios elevados em relação aos dados experimentais

Tabela 21. Parâmetros de interação do modelo UNIFAC reajustados.

	CH	C=C	OH	COOH	COOC
CH	0	-10,73	1304,58	187,38	2590,68
C=C	902,32	0,00	93,41	950,83	1755,53
OH	882,11	518,11	0,00	-338,65	234,59
COOH	10409,85	7667,23	112,96	0,00	11,52
COOC	627,98	1924,10	638,98	5348,72	0,00

Tabela 22. Desvio médio entre as composições calculadas e experimentais.

Sistema	UNIFAC-LLE	Esse trabalho
Trioleína+ Etanol	3,62	2,57
Trioleína + Ácido Linoleico + Etanol	9,99	1,06
Trioleína + Monolaurina + Etanol	4,81	1,03
Trioleína + Dilaurina + Etanol	7,31	1,41
Trioleína + Oleato de etila + Etanol	6,65	1,34
Global	6,48	1,48

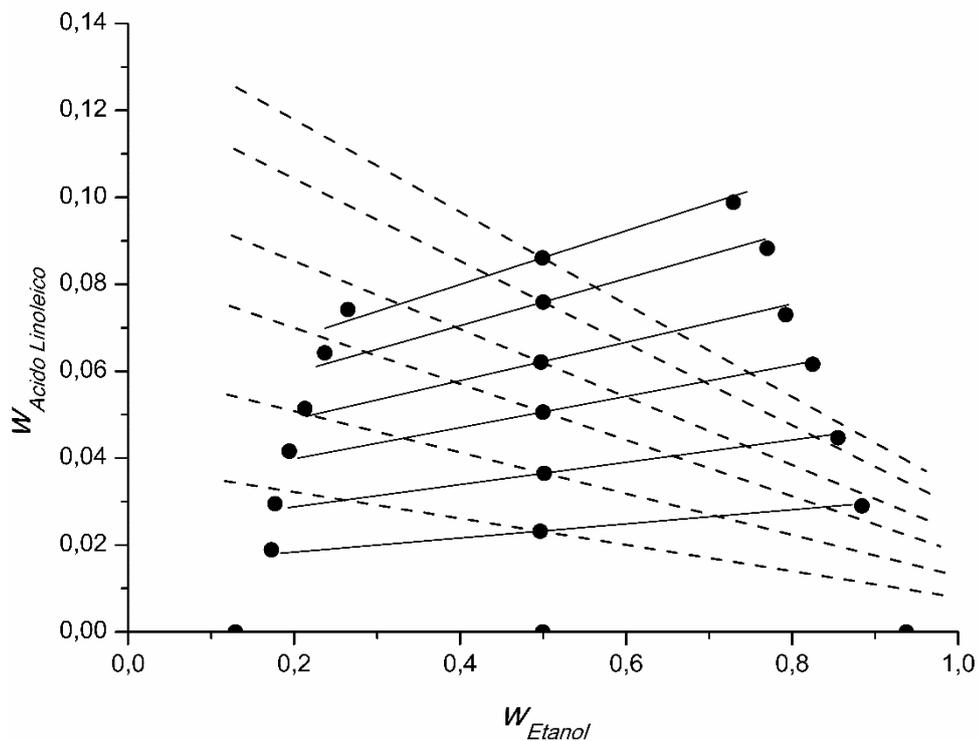


Figura 47. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema Trioleína + Ácido linoleico + Etanol a 45 °C: ●: dados experimentais; —: UNIFAC - reajustado; ----: UNIFAC-LLE.

Analisando a Figura 47, observa-se que a nova matriz de parâmetros apresentou menor desvio entre os dados calculados e experimentais para sistema de desacidificação, quando comparado aos outros sistemas. Pode-se verificar também que um bom ajuste foi obtido para o sistema com oleato de etila (Figura 50).

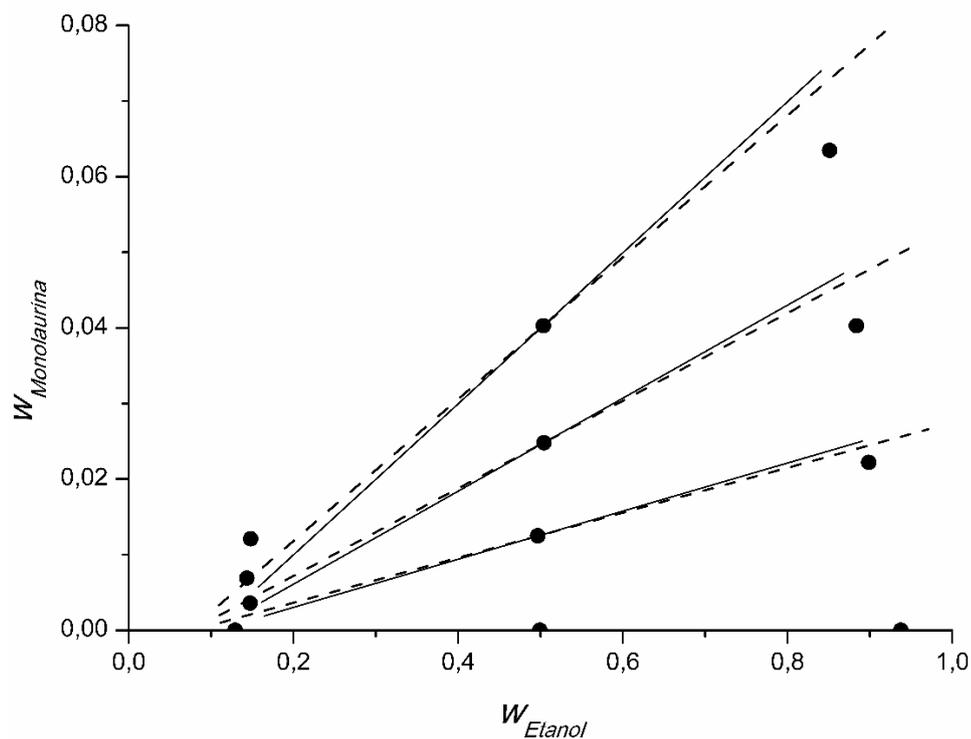


Figura 48. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema Trioleína + Monolaurina + Etanol a 45 °C: ●: dados experimentais; —: UNIFAC - reajustado; ----: UNIFAC-LLE.

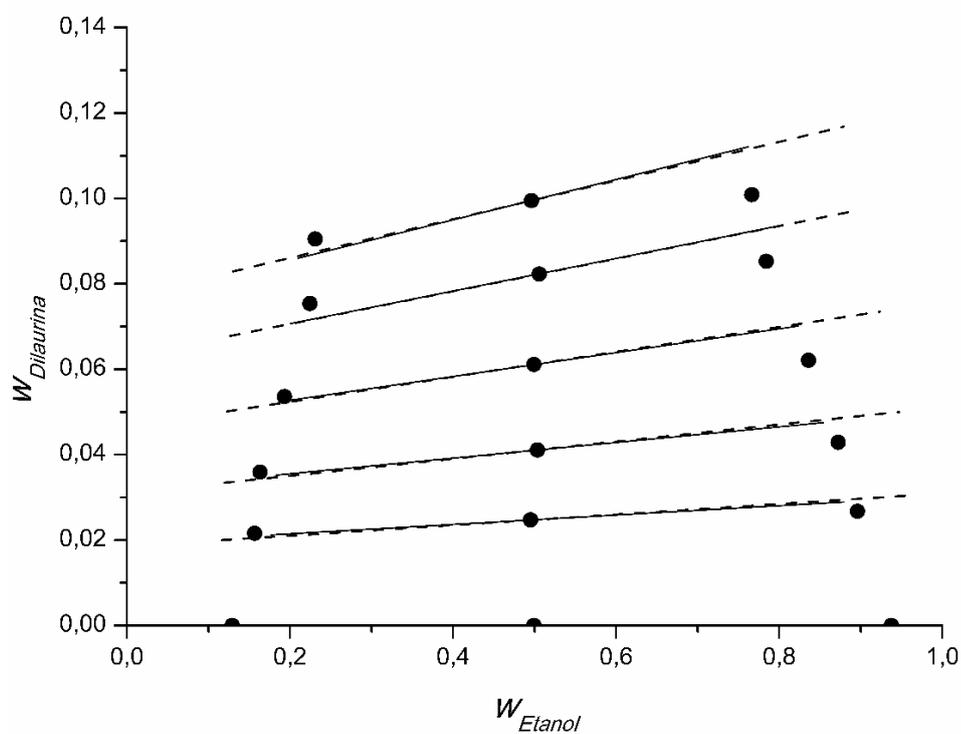


Figura 49. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema Trioleína + Dilaurina + Etanol a 45 °C: ●: dados experimentais; —: UNIFAC - reajustado; ----: UNIFAC-LLE.

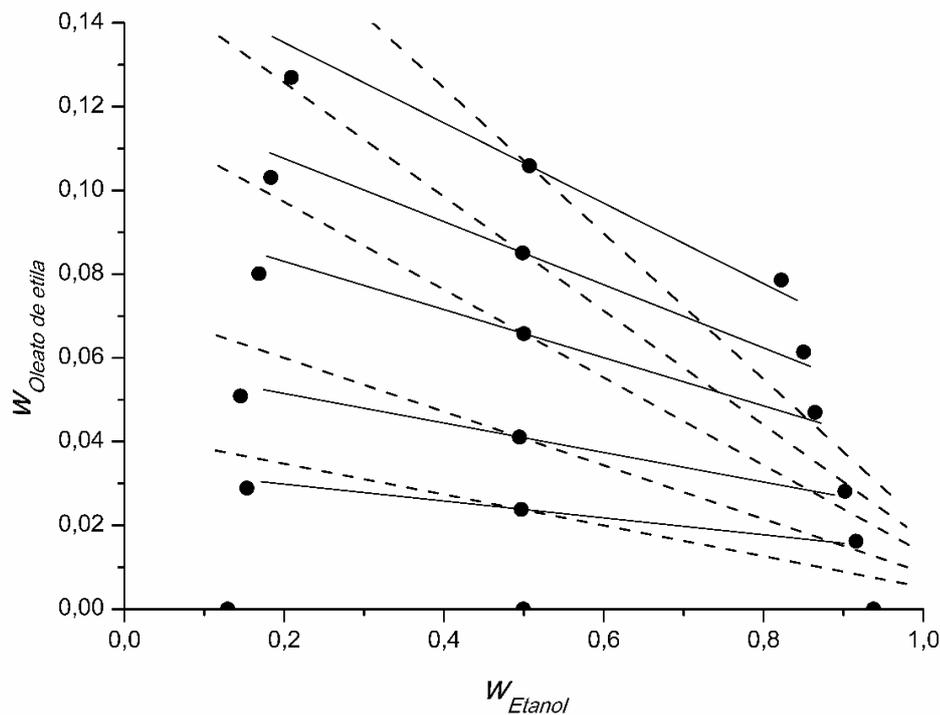


Figura 50. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema Trioleína + Oleato de etila + Etanol a 45 °C: ●: dados experimentais; —: UNIFAC - reajustado; ----: UNIFAC-LLE.

Em relação aos sistemas com acilgliceróis parciais (Figura 48 e Figura 49), verifica-se que houve uma melhora em relação à predição com os parâmetros originais. Porém ao analisar o sistema trioleína + monolaurina + etanol (Figura 48), observa-se que as inclinações das *tie lines* calculadas são mais acentuadas que as experimentais, indicando que a fração mássica de MAG é subestimada na fase oleosa.

O novo conjunto de parâmetros foi utilizado para prever o ELL de sistemas da literatura envolvendo acilgliceróis parciais e éster. Os desvios entre os valores experimentais e calculados para cada sistema são apresentados na Tabela 23. Pode-se verificar que a predição dos dados de equilíbrio melhorou significativamente usando os parâmetros ajustados nesse trabalho quando comparados com o uso dos parâmetros originais (UNIFAC-LLE). Nota-se que os desvios para a predição dos sistemas de equilíbrio a 45 °C são consideravelmente inferiores aos dos sistemas de equilíbrio a 30 °C. Esse resultado já era previsto, uma vez que os parâmetros obtidos nesse trabalho foram ajustados a partir de sistemas medidos a 45 °C.

Os desvios obtidos com os parâmetros reajustados neste trabalho foram relativamente baixos, principalmente se compararmos com os parâmetros originais. Isto pode ser observado na Figura 51, que apresenta os dados experimentais, medidos por Bessa (2016) para sistema composto de óleo de girassol alto oleico + diacilglicerol + monoacilglicerol +

oleato de etila + ácido oleico + etanol a 30 e 45 °C. Para todas as representações, observa-se que a região bifásica a 30 °C calculada com os parâmetros ajustados é maior que a experimental. Como mencionado anteriormente, esse comportamento pode ser justificado pelos sistemas utilizados no ajuste.

Tabela 23. Desvios calculados para sistemas da literatura contendo acilgliceróis parciais.

Descrição do sistema	Referência	T (°C)	Δw (%)	
			UNIFAC-LLE	Este trabalho
Óleo de algodão + ácido linoleico + diacilglicerol + monoacilglicerol + etanol	(a)	30	9,56	3,01
		45	9,29	1,19
Óleo de farelo de arroz + ácido oleico + diacilglicerol + monoacilglicerol + etanol	(a)	30	8,14	3,29
		45	7,82	2,24
Óleo de canola + diacilglicerol + monoacilglicerol + oleato de etila + ácido oleico + etanol	(b)	30	5,89	2,26
		45	7,13	2,41
Óleo de milho + diacilglicerol + monoacilglicerol + linoleato de etila + etanol	(b)	30	7,76	2,41
		45	7,41	2,55
Óleo de soja + ácido linoleico + diacilglicerol + monoacilglicerol + etanol	(c)	30	6,79	3,3
		45	6,96	8,26
Óleo de girassol alto oleico + diacilglicerol + monoacilglicerol + oleato de etila + ácido oleico + etanol	(c)	30	5,37	2,95
		45	4,83	1,45
Óleo de soja + diacilglicerol + monoacilglicerol + oleato de etila + ácido oleico + etanol	(c)	30	7,34	3,16
		45	7,98	4,49
Óleo de girassol + diacilglicerol + monoacilglicerol + linoleato de etila + etanol	(c)	30	9,24	2,91
		45	7,84	5,62
Óleo de soja + diacilglicerol + monoacilglicerol + linoleato de etila + ácido oleico + etanol	(d)	30	8,72	2,16
		45	11,45	3,52
Óleo de algodão + diacilglicerol + monoacilglicerol + linoleato de etila + ácido oleico + etanol	(d)	30	8,64	4,02
		45	10,48	3,36
Óleo de farelo de arroz + diacilglicerol + monoacilglicerol + oleato de etila + ácido oleico + etanol	(d)	30	8,86	4,17
		45	10,76	4,06
Desvio médio global			8,10	3,31

(a) Shiozawa *et al.* (2015)

(b) Esse trabalho

(c) Bessa (2016)

(d) Shiozawa, Meirelles e Batista (2016)

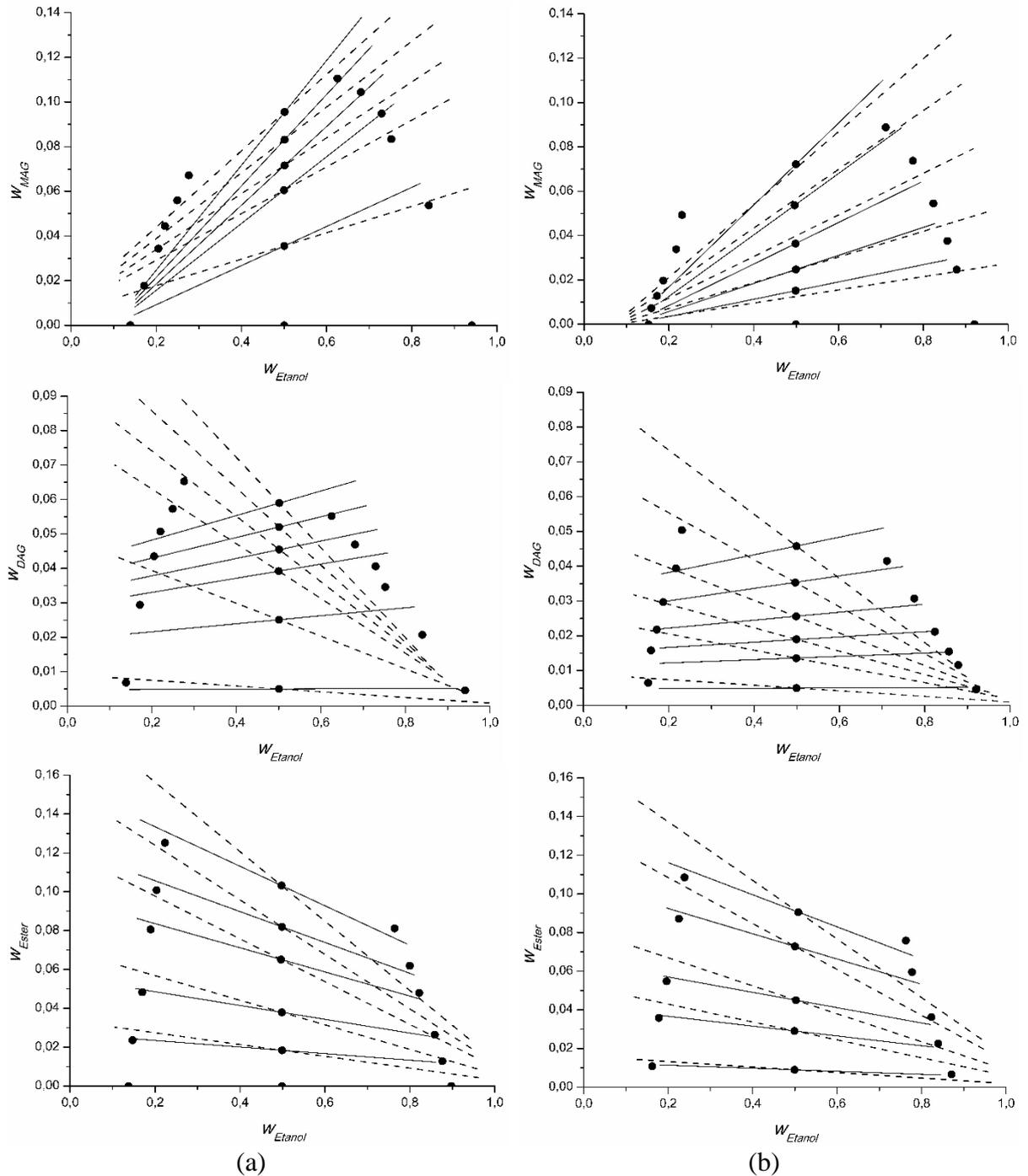


Figura 51. Equilíbrio Líquido-Líquido para o sistema Óleo de girassol alto oleico + diacilglicerol + monoacilglicerol + oleato de etila + ácido oleico + etanol: (●) dados experimentais (Bessa, 2016); (—) UNIFAC reajustado nesse trabalho; (---) UNIFAC-LLE. (a) 30 °C; (b) 45 °C.

O mesmo comportamento para o componente MAG encontrado no sistema de ajuste é observado na predição de MAG no sistema multicomponente, cuja fração mássica na fase oleosa é subestimada. Já em relação ao diacilgliceróis, pode-se notar uma dificuldade na predição desse componente nas fases em equilíbrio, sendo que as inclinações das linhas de

amarração ficaram invertidas em relação às experimentais. Os acilgliceróis utilizados nos sistemas para ajuste dos parâmetros UNIFAC são derivados de ácido graxo saturado de cadeia curta. Esse fato pode ter influenciado a predição da miscibilidade dos componentes, uma vez que a miscibilidade diminui com o aumento do tamanho da cadeia e aumenta com o número de insaturações (Bailey, 1950). Pode-se verificar ainda através da análise da Figura 51 que houve uma melhora da predição do equilíbrio de fases para o componente éster.

No geral, nota-se melhora na predição dos sistemas multicomponente utilizando a matriz de parâmetros obtida nesse trabalho o que proporciona a predição de diferentes sistemas graxos envolvendo triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis, ácidos graxos e ésteres. Vale ressaltar que a matriz obtida nesse trabalho foi ajustada para apenas 4 sistemas em uma temperatura. Um banco de dados de ajuste contendo um número maior de sistemas puros e dados de equilíbrio em outras temperaturas pode aperfeiçoar a capacidade preditiva para esses tipos de sistemas.

4.2.3 Equilíbrio líquido-líquido para sistemas contendo triacilgliceróis, monoacilgliceróis, diacilgliceróis, ácidos graxos e ésteres: dados experimentais e predição.

Nesse item são apresentados os dados de equilíbrio para sistemas compostos por óleo vegetal + monoacilgliceróis, diacilgliceróis, éster, ácido graxo + etanol, bem como a predição destes dados utilizando o modelo UNIFAC.

Primeiramente, os compostos graxos utilizados nos sistemas de equilíbrio líquido-líquido foram caracterizados por cromatografia gasosa de ésteres metílicos dos ácidos graxos. As composições em ácidos graxos dos óleos vegetais utilizados estão apresentadas na Tabela 24. A mistura comercial de monolaurina + dilaurina, o ácido cáprico e o éster caprótico também foram analisados. Foi comprovada a elevada composição em ácido láurico na mistura comercial de monolaurina + dilaurina e, também elevada pureza para o ácido cáprico e o éster caprótico. Esses últimos componentes, ácido cáprico e éster caprótico, foram considerados como compostos puros.

A identificação das classes de componentes presentes em cada composto foi realizada por cromatografia de exclusão de tamanho (HPSEC), e os resultados são apresentados na Tabela 25. Assim, foi identificado a presença de uma pequena quantidade de diacilgliceróis

no óleo de girassol e no azeite de oliva. Além disso foi observado que a mistura comercial de monolaurina + dilaurina é composta por MAG e uma pequena quantidade de DAG.

Tabela 24. Composição dos óleos vegetais em ácidos graxos (% mássica).

Ácido graxo	Símbolo	Cx:y ^a	Óleo de girassol	Azeite de Oliva	Óleo de coco
Caprílico	Cp	C8:0			5,12
Caprico	C	C10:0			4,53
Láurico	L	C12:0			51,46
Mirístico	M	C14:0			16,57
Palmítico	P	C16:0	6,37	15,64	7,15
Palmitoleico	Po	C16:1		1,05	
Esteárico	S	C18:0	3,36	2,25	1,80
Oleico	O	C18:1	30,66	67,18	10,77
Linoleico	Li	C18:2	58,90	11,51	2,60
Trans-Linoleico		C18:2 T ^b	0,31	1,27	
Linolênico	Ln	C18:3	0,16	0,71	
Gadolêncio	Ga	C20:1	0,24	0,39	

^a x = número de carbonos y = número de duplas ligações;

^b isômeros trans.

A partir da composição em ácidos graxos dos óleos vegetais (Tabela 24) estimou-se a provável composição em triacilglicerol (TAG) usando o procedimento proposto por Antoniosi Filho, Mendes e Lancas (1995), apresentada na Tabela 26. A partir dessa composição provável em triacilgliceróis determinou-se a composição em diacilgliceróis (DAG) (Tabela 27).

Tabela 25. Composição dos componentes graxos (% mássica).

Componente	TAG	DAG	MAG	Ácido	Éster
Óleo de girassol	0,9933	0,0067	0,0000	0,0000	0,0000
Azeite de oliva	0,9814	0,0133	0,0000	0,0053	0,0000
Óleo de coco	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Mistura comercial de monolaurina + dilaurina	0,0000	0,0347	0,9653	0,0000	0,0000
Ácido Cáprico	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
Éster Capróico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000

Os dados de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas azeite de oliva + ácido cáprico + etanol, óleo de girassol + mistura comercial de monolaurina e dilaurina + etanol e óleo de coco + éster capróico + etanol, são apresentados nas Tabelas 28, 29 e 30,

respectivamente. Os resultados para o desvio do balanço de massa de todas as *tie lines* foram menores que 0,50 %, indicando boa qualidade dos dados medidos.

Nesse trabalho a seguinte notação foi adotada para os componentes utilizados: para o sistema com azeite de oliva: TAG_azeite, DAG_azeite, Ácido_azeite (que referem aos componentes TAG, DAG e ácidos provenientes do azeite) e ácido_cáprico; e para o sistema com óleo de girassol: TAG_girassol, DAG_girassol (que referem aos componentes TAG, DAG provenientes do óleo de girassol) e DAG_Láurico, MAG_Láurico (que referem aos componentes DAG e MAG provenientes da mistura comercial de monolaurina + dilaurina).

Tabela 26. Composição provável em triacilgliceróis.

TAG principal	Massa molar (g mol ⁻¹)	Óleo de girassol		Azeite de oliva		Óleo de coco	
		100w ^a	100x ^a	100w	100x	100w	100x
CpCpL	526,8					0,80	1,02
LCpC	554,8					1,40	1,69
LLCp	582,9					6,88	7,90
LLC	611,0					8,49	9,31
LLL	639,0					20,62	21,62
CpOL	665,0					2,12	2,13
LLM	667,1					16,28	16,35
COL	693,1					2,17	2,10
LLP	695,1					10,49	10,12
LLLi	719,1					2,11	1,96
LLO	721,2					8,70	8,08
PLM	723,2					5,20	4,82
LLiM	747,2					1,36	1,22
LOM	749,2					4,93	4,41
PPL	751,2					1,95	1,74
LLiP	775,2					0,76	0,66
LOP	777,3					2,60	2,24
PPM	779,3					0,62	0,53
OOL	803,3					1,53	1,28
MOP	805,3					0,99	0,82
PLiP	831,4	0,69	0,73	1,79	1,87		
POP	833,4			5,13	5,36		
LiLiP	855,4	7,58	7,77	1,95	1,98		
PLiO	857,4	7,79	7,97	10,71	10,87		
OOP	859,4	2,68	2,74	24,53	24,86		
POS	861,4			1,40	1,41		
LiLiLi	879,4	20,93	20,87	0,55	0,54		
LiLiO	881,4	32,16	31,98	4,05	4,00		
OOLi	883,4	20,26	20,11	16,55	16,32		
OOO	885,4	6,73	6,66	29,82	29,34		
OOS	887,5	1,18	1,17	3,52	3,45		

^a w = fração mássica; x = fração molar.

Vale ressaltar que para no caso sistema óleo de girassol + mistura comercial de monolaurina e dilaurina + etanol, os DAGs são provenientes do óleo de girassol e da mistura comercial de monolaurina + dilaurina. Mesmo os DAGs pertencendo a mesma classe diacilglicerol, como a massa molar dos DAGs das duas fontes são muito diferentes, houve separação na análise HPSEC, com esses compostos saindo em tempos de retenção distintos. Dessa forma, os DAGs oriundos das diferentes fontes foram quantificados separadamente.

Os dados experimentais obtidos para os sistemas foram utilizados para avaliar a capacidade de predição do modelo UNIFAC com diferentes matrizes de parâmetros. As Figuras 52 a 54 apresentam os diagramas de equilíbrio para os sistemas medidos, incluindo os dados experimentais e os dados calculados utilizando os parâmetros UNIFAC-LLE (Magnussen, Rasmussen e Fredenslund, 1981), UNIFAC-HIR (Hirata *et al.*, 2013), UNIFAC-BESSA (Bessa *et al.*, 2016) e UNIFAC-FERREIRA (os parâmetros reajustados neste trabalho no item 4.2.2). Nos diagramas é evidenciada a diminuição da região heterogênea do sistema com aumento das concentrações de ácido graxo, MAG e éster. Pode-se verificar através da análise das figuras, que os parâmetros do modelo original (UNIFAC-LLE) não proporcionam boas predições dos dados experimentais de sistemas envolvidos na produção de biodiesel. Isto também pode ser comprovado pelos valores de desvios entre os dados experimentais e calculados, apresentados na Tabela 31.

Tabela 27, Composição provável em diacilgliceróis.

Acilglicerol parcial	Massa molar (g mol ⁻¹)	Azeite de oliva		Óleo de girassol	
		100w ^a	100x ^a	100w	100x
PP	568,91	2,24	2,41	0,22	0,24
PLi	592,93	6,01	6,20	8,02	8,32
PO	594,95	23,60	24,24	4,33	4,48
PS	596,96	0,46	0,47		
LiLi	616,95	2,56	2,54	34,22	34,12
OLi	618,97	17,39	17,17	37,62	37,39
OO	620,98	44,92	44,20	14,80	14,67
SO	623,	2,82	2,77	0,79	0,78

^a w = fração mássica; x = fração molar;

Tabela 28. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema TAG_azeite [1] + DAG_azeite [2]+Acido_azeite [3] + ácido_cáprico [4] + Etanol [5] a 30 °C.

Ponto de mistura					Fase oleosa					Fase alcoólica					δ (%)
w_1	w_2	w_3	w_4	w_5	w_1	w_2	w_3	w_4	w_5	w_1	w_2	w_3	w_4	w_5	
0,4890	0,0066	0,0026	0,0000	0,5018	0,8482	0,0075	0,0016	0,0000	0,1427	0,0532	0,0055	0,0032	0,0000	0,9381	0,03
0,4662	0,0063	0,0025	0,0219	0,5031	0,8147	0,0073	0,0016	0,0138	0,1626	0,0712	0,0059	0,0035	0,0329	0,8865	0,11
0,4484	0,0061	0,0024	0,0402	0,5029	0,7892	0,0068	0,0016	0,0270	0,1754	0,0899	0,0054	0,0029	0,0609	0,8409	0,30
0,4328	0,0059	0,0023	0,0616	0,4974	0,7603	0,0065	0,0025	0,0429	0,1878	0,1111	0,0056	0,0036	0,0844	0,7953	0,31
0,4130	0,0056	0,0022	0,0802	0,4990	0,6923	0,0065	0,0026	0,0590	0,2396	0,1578	0,0058	0,0037	0,1056	0,7271	0,45
0,3934	0,0053	0,0021	0,1001	0,4991	0,6565	0,0062	0,0020	0,0755	0,2598	0,1926	0,0057	0,0032	0,1260	0,6725	0,50

Tabela 29. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema TAG_girassol [1] + DAG_girassol [2]+DAG_Laurico [3] + MAG_Laurico [4] + Etanol [5] a 30 °C.

Ponto de mistura					Fase oleosa					Fase alcoólica					δ (%)
w_1	w_2	w_3	w_4	w_5	w_1	w_2	w_3	w_4	w_5	w_1	w_2	w_3	w_4	w_5	
0,4991	0,0034	0,0000	0,0000	0,4975	0,8529	0,0045	0,0000	0,0000	0,1426	0,0614	0,0019	0,0000	0,0000	0,9367	0,01
0,4724	0,0032	0,0006	0,0178	0,5060	0,8258	0,0045	0,0006	0,0055	0,1636	0,0715	0,0025	0,0004	0,0277	0,8979	0,17
0,4678	0,0032	0,0011	0,0308	0,4971	0,8121	0,0037	0,0010	0,0109	0,1723	0,0850	0,0029	0,0011	0,0490	0,8620	0,17
0,4574	0,0031	0,0014	0,0386	0,4995	0,8071	0,0038	0,0012	0,0152	0,1727	0,0913	0,0028	0,0013	0,0600	0,8446	0,13
0,4434	0,0030	0,0018	0,0507	0,5011	0,7985	0,0038	0,0015	0,0183	0,1779	0,1014	0,0024	0,0018	0,0762	0,8182	0,29
0,4380	0,0030	0,0022	0,0603	0,4965	0,7845	0,0036	0,0018	0,0253	0,1848	0,1144	0,0025	0,0021	0,0918	0,7892	0,08

Tabela 30. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema TAG_coco [1] + Éster capríco [2] + Etanol [3] a 30 °C.

Ponto de mistura			Fase oleosa			Fase alcoólica			δ (%)
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	
0,5010	0,0000	0,4990	0,6575	0,0000	0,3425	0,2394	0,0000	0,7606	0,00
0,4968	0,0021	0,5011	0,6075	0,0020	0,3905	0,2774	0,0020	0,7206	0,01
0,5020	0,0044	0,4936	0,5761	0,0040	0,4199	0,3197	0,0044	0,6759	0,03

Como pode ser observado, os parâmetros UNIFAC-BESSA resultaram em uma melhor predição do equilíbrio líquido-líquido, apresentando o menor desvio para todos os sistemas. No caso do sistema com óleo de girassol foi possível obter desvios relativamente baixos em termos de pseudocomponente utilizando a matriz de parâmetros UNIFAC-HIR e UNIFAC-FERREIRA. No entanto, para os sistemas com azeite de oliva o modelo UNIFAC-HIR apresentou desvio superior ao UNIFAC-FERREIRA, e até mesmo superior ao UNIFAC-LLE. Para o sistema com óleo de coco, todas as matrizes de parâmetros conduziram a um elevado desvio entre as fases calculadas e experimentais. Além disso, pode-se também observar que as inclinações das linhas de amarração obtidas usando os parâmetros UNIFAC-FERREIRA exibem um comportamento inverso em relação ao experimental, estimando coeficientes de distribuição erroneamente.

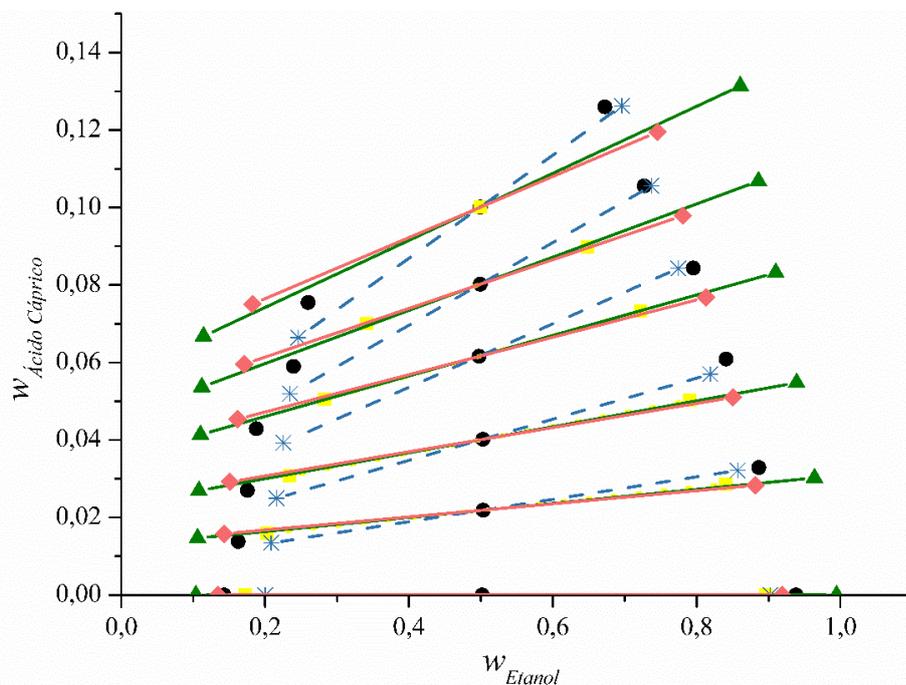


Figura 52. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema TAG_azeite + DAG_azeite + Ácido_azeite + Ácido_cáprico + Etanol a 30 °C: ●: dados experimentais; ▲: UNIFAC-LLE; ■: UNIFAC-HIR; *: UNIFAC-BESSA; ◆: UNIFAC-FERREIRA.

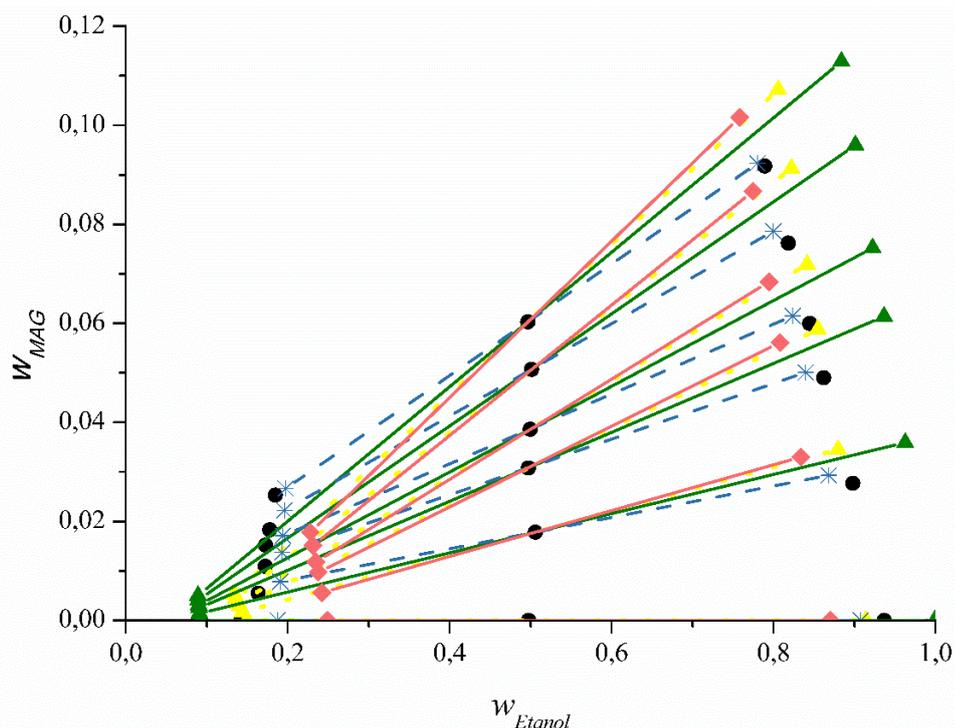


Figura 53. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema TAG_girassol + DAG_girassol + DAG_Laurico + MAG_Láurico + Etanol a 30 °C: ●: dados experimentais; ▲: UNIFAC-LLE; ■: UNIFAC-HIR; *: UNIFAC-BESSA; ◆: UNIFAC-FERREIRA.

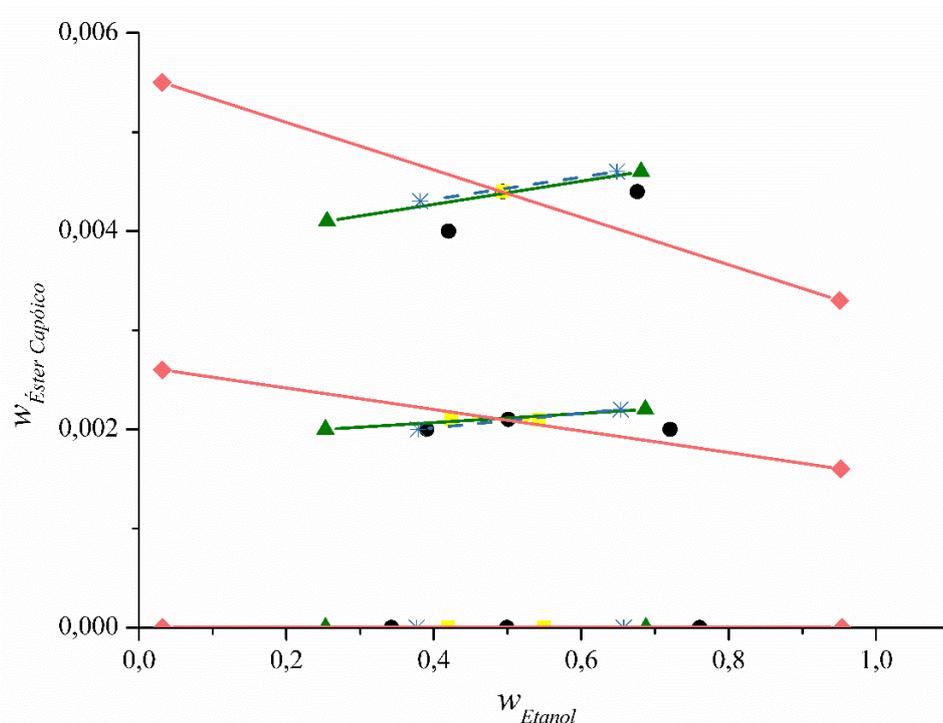


Figura 54. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema TAG_coco + Éster caprónico + Etanol a 30 °C: ●: dados experimentais; ▲: UNIFAC-LLE; ■: UNIFAC-HIR; *: UNIFAC-BESSA; ◆: UNIFAC-FERREIRA.

Tabela 31. Desvios entre os dados experimentais e calculados.

	UNIFAC- LLE	UNIFAC- HIR	UNIFAC- BESSA	UNIFAC- FERREIRA
Azeite de oliva + Ácido cáprico + etanol	6,88	7,02	2,07	2,62
Girassol + MAG/DAG + Etanol	5,33	2,02	1,55	3,85
Coco + Éster caprótico + etanol	8,19	11,65	4,56	24,53

Adicionalmente, com o propósito de avaliar melhor a partição dos compostos graxos nas fases e compará-los com os valores calculados pelos modelos, realizou-se a análise cromatográfica em ácidos graxos das fases, segundo a metodologia descrita no item 3.2.1.2. Nas Tabelas 32 a 34 são apresentadas as composições em ácidos graxos dos resíduos de óleo das fases alcoólica e oleosa das *tie lines* para os três sistemas estudados. Os experimentos de 1 a 6 nas Tabela 32 e 33 referem-se às *tie lines* de 1 a 6 para os óleos de girassol e azeite de oliva, e de 1 a 3 na Tabela 34 às *tie lines* de 1 a 3 para o óleo de coco. Vale a pena ressaltar que para o sistema com azeite de oliva os ácidos graxos provêm dos TAGs e DAGs do azeite de oliva, e para sistema com óleo de girassol, provém dos TAGs e DAGs do óleo de girassol. Note que a composição em ácidos graxos soma 100 %, sendo esses ácidos graxos provenientes apenas dos óleos, desconsiderando as composições dos outros compostos graxos adicionados nos sistemas: do ácido cáprico (no sistema com azeite de oliva), do ácido láurico (no sistema com óleo de girassol) e do éster caprótico (no sistema com óleo de coco). Isso só foi possível pois, como mencionado no item 3.2.3, na escolha dos sistemas, os ácidos graxos presentes em uma classe de compostos diferem da outra classe graxa do mesmo sistema, sendo o azeite de oliva isento de ácido cáprico, o óleo de girassol sem ácido láurico e o óleo de coco sem ácido caprótico em sua composição.

Tabela 32. Porcentagem mássica de ácidos graxos provenientes do azeite de oliva nas fases, valores experimentais.

AG	Experimentos Fase oleosa						Experimentos Fase alcoólica					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
P	15,94	16,05	15,09	14,89	16,29	15,16	14,15	15,03	14,70	14,94	15,42	15,67
Po	1,04	1,06	1,01	1,02	1,07	1,01	1,07	1,16	1,12	1,13	1,10	1,09
S	2,41	2,38	2,24	2,21	2,42	2,17	1,84	1,86	1,88	1,97	2,12	2,20
O	66,02	66,38	67,35	67,39	65,99	67,67	64,67	64,94	65,07	64,86	64,71	63,94
Li	12,70	11,99	11,67	11,62	12,19	11,52	15,19	14,22	14,91	14,29	14,06	14,63
Li ^{trans}	0,63	1,03	1,54	1,81	0,84	1,55	1,61	1,44	1,58	1,43	1,18	0,98
Ln	0,82	0,70	0,72	0,71	0,77	0,58	1,23	1,10	0,45	1,12	1,08	1,12
Ga	0,44	0,42	0,38	0,35	0,44	0,33	0,25	0,25	0,29	0,26	0,34	0,36

Tabela 33. Porcentagem mássica de ácidos graxos provenientes do óleo de girassol nas fases, valores experimentais.

AG	Experimentos Fase oleosa						Experimentos Fase alcoólica					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
P	6,48	6,52	6,45	6,48	6,54	6,56	6,47	6,55	6,64	6,57	6,38	6,54
S	3,44	3,54	3,47	3,49	3,36	3,52	2,69	2,77	2,92	2,84	2,91	2,94
O	30,45	30,49	31,00	30,87	30,84	30,40	28,79	28,99	29,58	28,90	29,51	29,48
Li	59,06	58,84	58,44	58,45	58,61	58,87	59,40	59,34	59,40	59,41	58,74	58,60
Li ^{trans}	0,16	0,13	0,28	0,26	0,22	0,13	0,35	0,25	0,28	0,25	0,39	0,35
Ln	0,16	0,21	0,11	0,20	0,16	0,25	2,14	1,93	0,99	1,88	1,88	1,92
Ga	0,26	0,27	0,25	0,26	0,27	0,27	0,15	0,17	0,19	0,16	0,18	0,18

Tabela 34. Porcentagem mássica de ácidos graxos provenientes do óleo de coco nas fases, valores experimentais.

AG	Experimentos Fase oleosa			Experimentos Fase alcoólica		
	1	2	3	1	2	3
Cp	4,12	3,24	3,46	4,69	3,71	3,53
Cp	3,10	3,47	3,58	3,62	3,85	3,75
L	42,18	48,14	48,77	46,48	49,76	49,58
M	18,09	17,70	17,56	18,07	17,60	17,65
P	10,06	8,85	8,62	8,81	8,24	8,37
S	2,92	2,42	2,32	2,37	2,22	2,26
O	16,03	13,25	12,84	13,15	12,02	12,23
Li	3,51	2,93	2,85	2,79	2,60	2,64

Pode-se observar que as fases apresentaram composições em ácidos graxos muito similares. Comportamento análogo foi observado por Lanza *et al.* (2008) para sistemas contendo óleo vegetal + ácido graxo + etanol, comprovando experimentalmente que a suposição de representar classes por pseudocomponente pode ser usada nesses sistemas.

A partir dos dados experimentais de composição em ácido graxo determinou-se a composição provável em triacilglicerol (como descrito no item 3.2.1.4), com o intuito de verificar o particionamento dos triacilgliceróis experimentalmente. Além disso, foi calculada a composição em diacilglicerol nas fases a partir da composição provável em triacilgliceróis. Os dados experimentais de equilíbrio de fases de todos os componentes estão apresentados no Apêndice B.

A partição multicomponente dos compostos nas fases também foi analisada utilizando o modelo UNIFAC. Pode-se observar que, para o caso dos sistemas estudados a utilização dos parâmetros UNIFAC-BESSA resultou em desvios médios globais mais baixos. Como as outras duas matrizes (UNIFAC-HIR e UNIFAC-FERREIRA) não apresentaram

resultados satisfatórios na análise global, a descrição do equilíbrio líquido-líquido multicomponente também é comprometida. Logo avaliou-se o equilíbrio líquido-líquido apenas da matriz de parâmetros UNIFAC-BESSA comparada à matriz original de parâmetros líquido-líquido UNIFAC-LLE. Os valores calculados também estão apresentados no Apêndice B.

A Figura 55 compara os valores experimentais e preditos em ambas as fases em equilíbrio para o sistema azeite de oliva + ácido cáprico + etanol, em termos de TAGs e DAGs. Pode-se notar uma significativa melhora na partição dos compostos com o uso da matriz de parâmetros UNIFAC-BESSA. Observa-se também um elevado desvio para os dados calculados utilizando a matriz de parâmetros UNIFAC-LLE na fase alcoólica, sendo que as composições de TAGs e DAGs foram superestimadas. As Figuras 56 e 57 e apresentam os mesmos gráficos para os sistemas Girassol + MAG/DAG + Etanol e TAG_coco + Éster caprótico + Etanol, respectivamente.

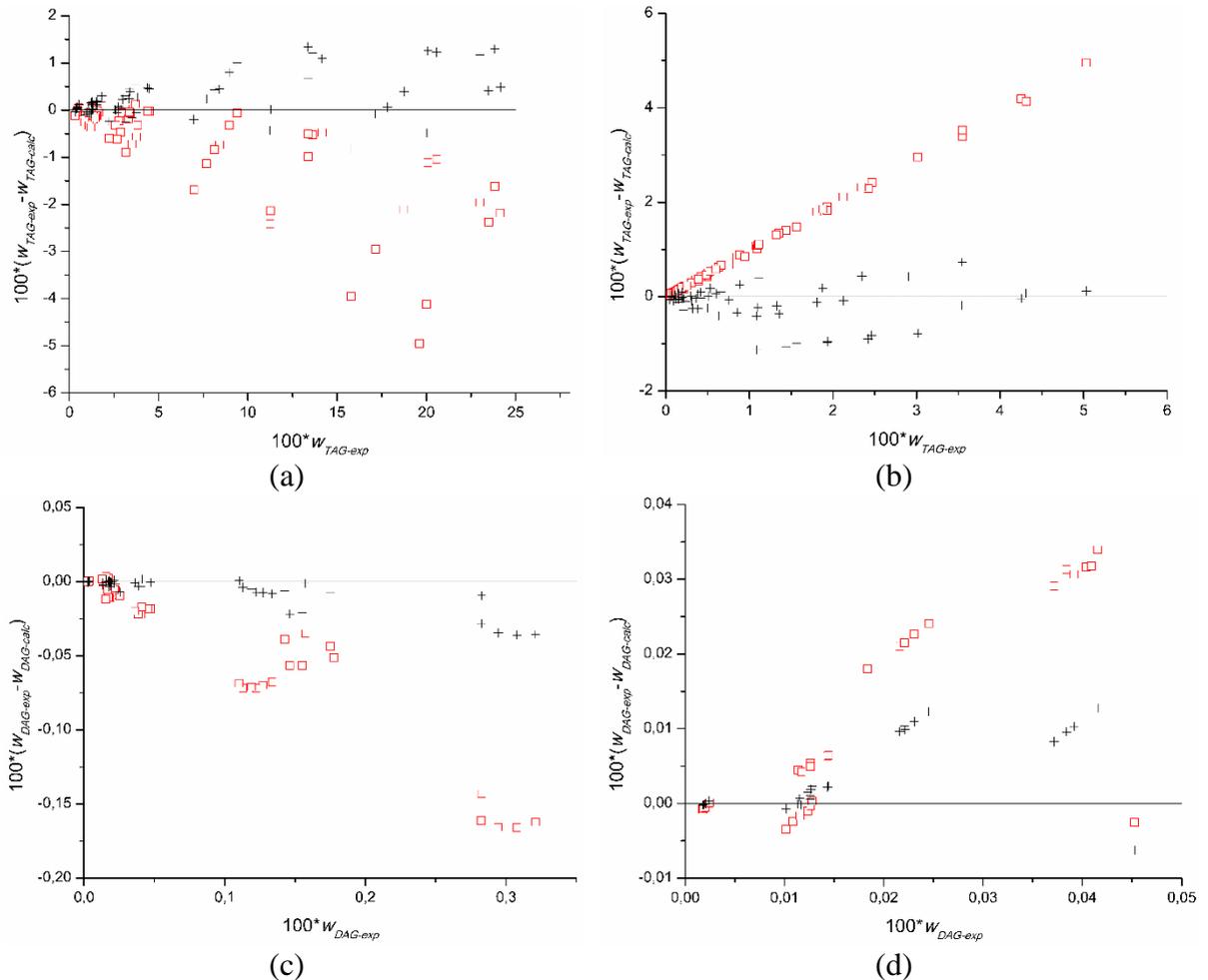


Figura 55. Comparação dos dados experimentais e calculados para os componentes do sistema TAG_azeite + DAG_azeite + Ácido_azeite + Ácido_cáprico + Etanol expressos em termos de TAG nas fases oleosa (a) e alcoólica (b) e em termos de DAG nas fases oleosa (c) e alcoólica (d): (□) UNIFAC-LLE; (+) UNIFAC-BESSA.

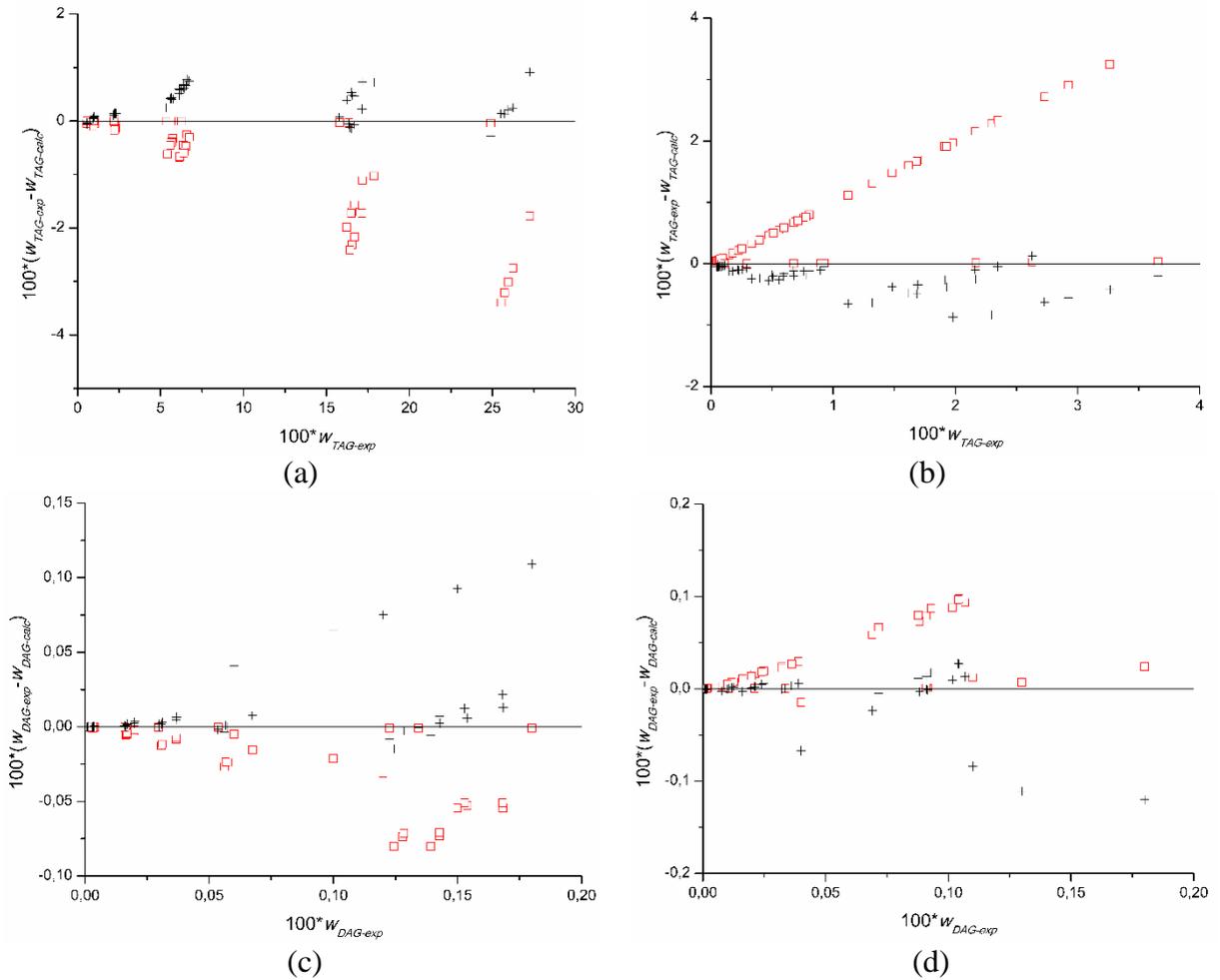


Figura 56. Comparação dos dados experimentais e calculados para os componentes do sistema TAG_girassol + DAG_girassol + DAG_Láurico + MAG_Láurico + Etanol expressos em termos de TAG nas fases oleosa (a) e alcoólica (b) e em termos de DAG nas fases oleosa (c) e alcoólica (d): (□) UNIFAC-LLE; (+) UNIFAC-BESSA.

As figuras mostram uma melhoria na partição dos componentes do óleo com o conjunto UNIFAC-BESSA. Observou-se uma diminuição para os valores de desvio entre as frações mássicas experimentais e calculados, não apenas globalmente (Tabela 31) como em termos dos pseudocomponentes (Tabela 35), calculada de acordo com a equação 3.16. Deve-se ressaltar que para o cálculo desse desvio foi considerado todos os componentes dentro de cada classe de pseudocomponente. Nota-se que, para todos os sistemas, o maior desvio é para o componente etanol.

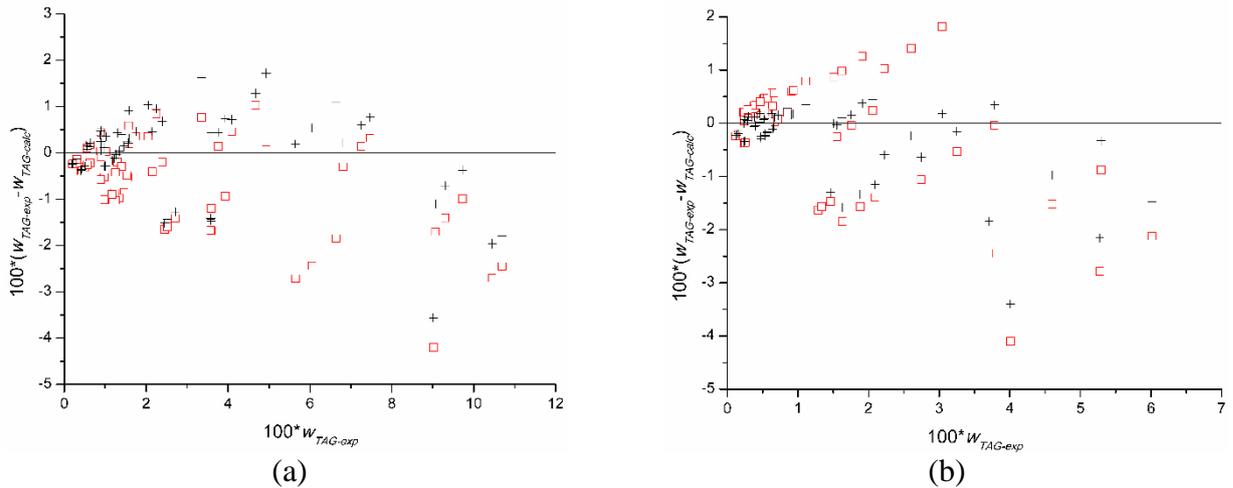


Figura 57. Comparação dos dados experimentais e calculados para os componentes do sistema TAG_coco + Éster caprónico + Etanol expressos em termos de TAG nas fases oleosa (a) e alcoólica (b) e em termos de DAG nas fases oleosa (c) e alcoólica (d): (□) UNIFAC-LLE; (+) UNIFAC-BESSA.

Tabela 35. Desvio médio absoluto para os sistemas com os componentes considerados.

Sistema	Componentes envolvidos	UNIFAC-LLE			UNIFAC-BESSA		
		FO	FA	Global	FO	FA	Global
Azeite de oliva + Ácido capríco + Etanol	TAG_azeite	1,33	1,53	1,43	0,54	0,38	0,47
	DAG_azeite	0,07	0,08	0,07	0,01	0,02	0,02
	Ácido_azeite	0,03	0,05	0,04	0,01	0,02	0,02
	Ácido Cáprico	0,42	0,36	0,39	0,50	0,17	0,37
	Etanol	9,38	12,43	11,01	3,80	2,48	3,21
Girassol + MAG/DAG + Etanol	TAG_girassol	1,42	1,35	1,38	0,41	0,30	0,36
	DAG_girassol	0,04	0,05	0,04	0,01	0,01	0,01
	DAG_Láurico	0,04	0,02	0,03	0,07	0,10	0,09
	MAG_Láurico	1,19	1,46	1,33	0,24	0,14	0,19
	Etanol	7,98	7,70	7,84	2,64	2,26	2,46
Coco + Éster caprónico + Etanol	TAG_coco	1,18	1,07	1,13	0,92	0,78	0,85
	Éster Caprónico	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02
	Etanol	13,41	4,65	10,03	3,04	7,28	5,58

As Tabelas C.1 a C.9, localizadas no Apêndice C, apresentam a composição dos compostos graxos: TAGs, DAGs, MAGs e ácidos graxos livres e, normalizada em base livre dos outros componentes. Observando os dados experimentais nas Tabelas C.1, C.4 e C.7, pode-se notar de maneira geral que não ocorreu fracionamento entre os componentes individuais nas

fases. Em relação aos conjuntos de parâmetros utilizados na predição, nota-se que os valores calculados estão próximos dos dados experimentais para a matriz de parâmetros UNIFAC-BESSA. Porém observa-se o fracionamento dos compostos dos compostos graxos quando se utiliza a matriz UNIFAC-LLE, o que conduz a maiores desvios, como pode ser observado na Tabela 35.

Em relação a partição dos compostos graxos, nota-se que, assim como na análise global os desvios também ficaram menores com o emprego dos parâmetros reestimados por Bessa (2016). Esses resultados demonstraram, portanto que, dentre as matrizes de parâmetros avaliadas a matriz UNIFAC-BESSA é a mais apropriada para a predição do equilíbrio líquido-líquido envolvendo triacilgliceróis, diacilgliceróis monoacilgliceróis, ácidos graxos, ésteres e etanol.

4.2.4 Etanolise de óleos vegetais: equilíbrio de fases durante a transesterificação

Nesse item são apresentados os dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas reais obtidos no decorrer da reação de transesterificação.

A composição em ácidos graxos do óleo de soja refinado utilizado neste trabalho, determinada segundo o método apresentado no item 3.2.1.2, é apresentada na Tabela 36. A composição provável em triacilglicerol (Tabela 37) foi determinada através do método estatístico desenvolvido por Antoniosi Filho, Mendes e Lancas (1995). A partir dessa composição, a composição em mono e diacilgliceróis foi estimada considerando a probabilidade do rompimento parcial dos triacilgliceróis sem preferência por ligações ésteres específicas (Tabela 38).

Tabela 36. Composição em ácidos graxos do óleo de soja refinado (% mássica).

Ácido graxo	Símbolo	Cx:y	Óleo de soja
Mirístico	M	C14:0	0,08
Palmítico	P	C16:0	11,06
Palmitoleico	Po	C16:1	0,08
Esteárico	S	C18:0	3,77
Oleico	O	C18:1	24,16
Linoleico	Li	C18:2	54,15
Linolênico	Ln	C18:3	6,33
Araquídico	A	C20:0	0,37

Os dados de equilíbrio foram obtidos a partir de dois experimentos distintos: um representando o início da reação de transesterificação e outro retratando o equilíbrio de fases em etapas mais avançadas da reação de transesterificação.

Como o início da reação de etanolise é muito rápida, para analisar os efeitos de separação de fases, foram realizados experimentos com uma baixa concentração de catalisador (0,02 % NaOH). Nas condições estudadas para esse experimento, observou-se que mesmo sob forte agitação tem-se uma fase bastante turva, como mostrado na Figura 58 (a), o que significa que a reação onde o sistema se encontra é heterogênea. A separação de fases nesse caso é devida a miscibilidade parcial entre triacilglicerol e etanol na temperatura do experimento. Após 14 minutos de reação, pode-se notar através da análise da Figura 58 (b) a presença de uma única fase límpida e homogênea. Diversos autores (Bessa *et al.*, 2016; Shiozawa, Meirelles e Batista, 2016) relatam que a solubilidade entre as fases alcoólica e oleosa aumenta com o aumento da concentração em éster e acilgliceróis parciais. Sendo assim, com o progresso da reação de transesterificação, a formação de éster contribui para a provável formação de uma fase homogênea.

Tabela 37. Composição provável em triacilglicerol.

TAG principal	Massa molar (g mol ⁻¹)	Óleo de soja	
		100 _w	100 _x
PLiP	831,4	2,05	2,15
POP	833,4	0,90	0,94
PLnLi	853,4	2,70	2,76
LiLiP	855,4	12,38	12,63
POLi	857,4	10,08	10,25
OOP	859,4	3,48	3,53
POS	861,4	0,57	0,57
LnLnLi	875,4	0,64	0,64
LiLiLn	877,4	5,73	5,70
LiLiLi	879,4	20,35	20,19
LiLiO	881,4	22,51	22,27
OOLi	883,4	13,05	12,89
SOLi	885,4	4,53	4,47
OOS	887,5	1,02	1,00

Tabela 38. Composição provável em diacilglicerol.

Acilglicerol parcial	Massa molar (g mol ⁻¹)	Óleo de soja	
		100w	100x
Diacilgliceróis			
PP	568,9	0,96	1,03
PLn	590,9	0,89	0,92
PLi	592,9	13,74	14,19
PO	594,9	6,41	6,59
PS	597,0	0,19	0,19
LnLn	612,9	0,21	0,21
LiLn	614,9	5,17	5,15
LiLi	616,9	33,98	33,72
OLi	619,0	28,66	28,35
OO	621,0	5,89	5,81
SLi	621,0	1,51	1,49
SO	623,0	2,39	2,35
Monoacilgliceróis			
P	330,5	11,00	11,98
Li	354,5	57,44	58,31
O	356,5	24,22	24,45
S	358,5	2,01	2,01
Ln	590,9	5,33	3,25

Como explicado no item 3.2.4, amostras foram coletadas ao longo experimento de transesterificação e deixadas em repouso para posterior análise do equilíbrio de fases. Os dados de equilíbrio líquido-líquido incluindo os seis principais compostos presentes no início da reação de transesterificação (triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis, ácido graxo, ésteres e etanol) são apresentados na Tabela 39. Vale ressaltar que não é apresentada a composição do glicerol para esse experimento, devido à dificuldade de analisar esse componente utilizando as metodologias disponíveis, uma vez que no início da reação sua concentração é muito baixa.

Foi possível comprovar, através do equilíbrio de fases, o que foi observado visualmente durante a reação de transesterificação como concentração de catalisador de 0,02 % NaOH, que há formação de duas fases heterogêneas, uma alcoólica e outra oleosa, até o tempo de 14 minutos.

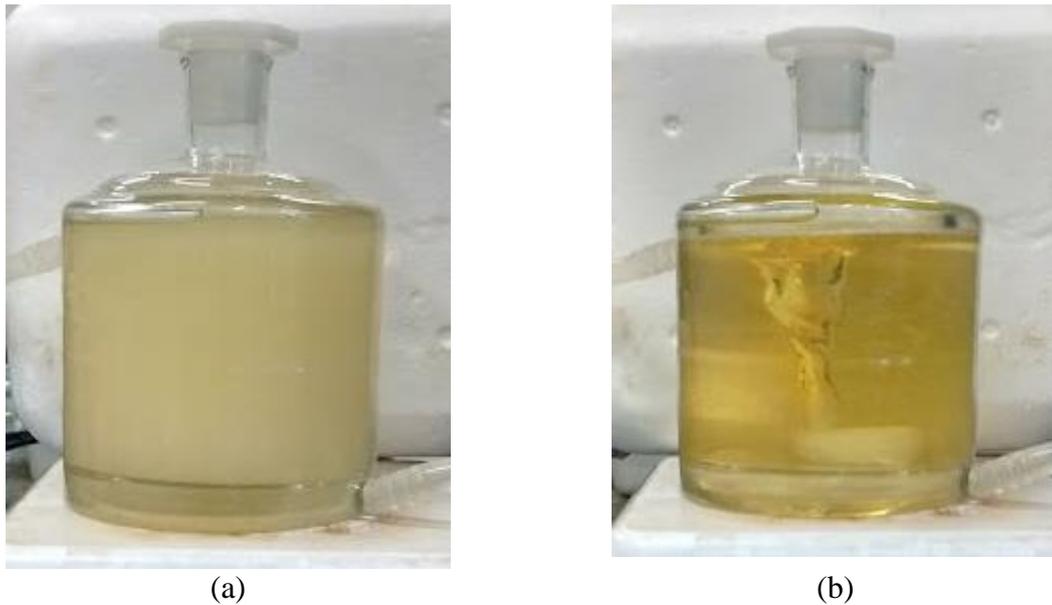


Figura 58. Separação de fases no início da reação de transesterificação (a) 1 minuto (b) 14 minutos.

Na Tabela 39, pode-se notar o consumo de triacilgliceróis e a formação de MAG, DAG e éster com o decorrer da reação. Como mencionado anteriormente, pode-se inferir que os compostos intermediários formados na reação (MAG e DAG) e ésteres favorecem na miscibilidade das fases, uma vez que tem-se a diminuição da região bifásica com o decorrer da reação, até ser obtida uma fase completamente homogênea.

Tabela 39. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema reacional de transesterificação de óleo de soja (0,02% NaOH) composto por TAG [1] + DAG [2] + MAG [3] + Ácido graxo [4] + Biodiesel [5] + Etanol [6] a 30 °C.

Tempo (min)	Fase oleosa						Fase alcoólica					
	w_1	w_2	w_3	w_4	w_5	w_6	w_1	w_2	w_3	w_4	w_5	w_6
1	0,8314	0,0081	0,0000	0,0000	0,0062	0,1543	0,0629	0,0066	0,0008	0,0028	0,0019	0,9250
2	0,8164	0,0151	0,0000	0,0015	0,0083	0,1587	0,0685	0,0111	0,0019	0,0016	0,0068	0,9101
4	0,7792	0,0272	0,0018	0,0000	0,0177	0,1741	0,0753	0,0195	0,0052	0,0014	0,0146	0,8840
6	0,7391	0,0394	0,0031	0,0000	0,0272	0,1912	0,0822	0,0267	0,0085	0,0010	0,0165	0,8651
8	0,7068	0,0490	0,0051	0,0000	0,0371	0,2020	0,0925	0,0348	0,0136	0,0010	0,0234	0,8347
10	0,6630	0,0592	0,0080	0,0000	0,0491	0,2207	0,1051	0,0426	0,0180	0,0014	0,0317	0,8012
12	0,6252	0,0688	0,0103	0,0000	0,059	0,2367	0,1177	0,0495	0,0214	0,0011	0,0388	0,7715
14	0,5835	0,0755	0,0133	0,0006	0,0664	0,2607	0,1332	0,0560	0,0260	0,0012	0,0462	0,7374
	Fase homogênea											
	w_1	w_2	w_3	w_4	w_5	w_6						
16	0,5367	0,0824	0,0173	0,0000	0,0742	0,2894						
18	0,5192	0,0892	0,0197	0,0000	0,0820	0,2899						
20	0,5080	0,0935	0,0201	0,0000	0,0892	0,2892						

Foi estudado também o equilíbrio de fases durante a transesterificação em condições normais de concentração de catalisador básico. Como mencionado, devido à alta velocidade da reação não foi possível detectar a formação de fase heterogênea na etapa inicial. Uma fase homogênea foi constatada até 4 minutos de reação, tempo no qual observou-se a formação de uma fase turva. Isso pode ser justificado pelo fato do glicerol formado durante a reação ser muito pouco miscível no biodiesel, levando à formação de um sistema de duas fases (Knothe, Van Gerpen e Krahl, 2005). O mesmo procedimento descrito anteriormente foi adotado, onde amostras foram coletadas ao longo do tempo para avaliar a separação de fases. Os dados de equilíbrio líquido-líquido obtidos são apresentados na Tabela 40. Pela análise da tabela, nota-se que ao final da reação tem-se uma fase rica em biodiesel e outra rica em glicerol, com etanol distribuído em ambas as fases.

O modelo termodinâmico UNIFAC foi usado para prever o ELL desses sistemas. Dois diferentes conjuntos de parâmetros de interação binária foram usados: um denominado como UNIFAC-LLE apresentado por Magnussen, Rasmussen e Fredenslund (1981) e outro conjunto de parâmetros UNIFAC-BESSA apresentado por Bessa (2016). Estes autores obtiveram esse conjunto de parâmetros a partir de sistemas específicos envolvidos na produção de biodiesel, contendo triacilgliceróis, monoacilgliceróis, diacilgliceróis, ácidos graxos livres, ésteres, glicerol, etanol, metanol e água.

Para o cálculo do equilíbrio utilizando o modelo UNIFAC, é necessário saber a composição do ponto de mistura. Nesse trabalho foi obtida a composição do ponto de mistura médio, obtido através da composição das fases.

As Figuras 59, 60 e 61 apresentam os dados de equilíbrio líquido-líquido experimentais e preditos para a reação conduzida com baixa concentração de catalisador (0,02 %), explícitos em MAG, DAG e éster, respectivamente. Pode-se observar que os DAGs e ésteres tem preferência pela fase oleosa, enquanto que os MAGs exibem preferência pela fase alcoólica. Comportamento similar foi encontrado para sistemas que representam a etanólise de óleos vegetais por outros autores (Shiozawa *et al.*, 2015; Bessa, 2016). Em relação à predição utilizando os parâmetros do modelo UNIFAC, observa-se que os parâmetros UNIFAC-BESSA foi significativamente melhor quando comparados aos dados utilizando UNIFAC-LLE, o que pode ser comprovado pelos valores dos desvios entre os dados experimentais e calculados (equação 3.16) apresentados na Tabela 41.

Tabela 40. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema reacional de transesterificação de óleo de soja (0,5% NaOH) composto por TAG [1] + DAG [2] + MAG [3] + Ácido graxo [4] + Biodiesel [5] + Glicerol [6] + Etanol [7] a 30 °C.

Tempo (min)	Fase homogênea													
	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	w ₅	w ₆	w ₇							
1	0,2275	0,1455	0,0705	0,0311	0,2677	0,0033	0,2544							
2	0,1258	0,1156	0,0916	0,0354	0,3750	0,0176	0,2390							
3	0,0996	0,0840	0,0908	0,0445	0,4267	0,0288	0,2256							
4	0,0590	0,0702	0,0881	0,0523	0,4738	0,0347	0,2219							
	Fase éster							Fase glicerol						
	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	w ₅	w ₆	w ₇	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	w ₅	w ₆	w ₇
6	0,0374	0,0459	0,0798	0,0685	0,5285	0,0297	0,2102	0,0000	0,0000	0,0314	0,0574	0,0400	0,4573	0,4139
8	0,0282	0,0364	0,0743	0,0574	0,5840	0,0196	0,2001	0,0000	0,0000	0,0241	0,0699	0,0287	0,5193	0,3580
10	0,0238	0,0240	0,0686	0,0424	0,6204	0,0208	0,2000	0,0000	0,0000	0,0230	0,0594	0,0266	0,5041	0,3869
15	0,0178	0,0142	0,0545	0,0518	0,6543	0,0179	0,1895	0,0000	0,0000	0,0141	0,0728	0,0243	0,5117	0,3771
20	0,0143	0,0088	0,0497	0,0396	0,6962	0,0101	0,1813	0,0000	0,0000	0,0100	0,0424	0,0255	0,5381	0,3840
30	0,0082	0,0067	0,0396	0,0577	0,7027	0,0086	0,1765	0,0000	0,0000	0,0028	0,0380	0,0241	0,5421	0,3930
60	0,0054	0,0020	0,0229	0,0642	0,7344	0,0060	0,1651	0,0000	0,0000	0,0038	0,0698	0,0207	0,5542	0,3515

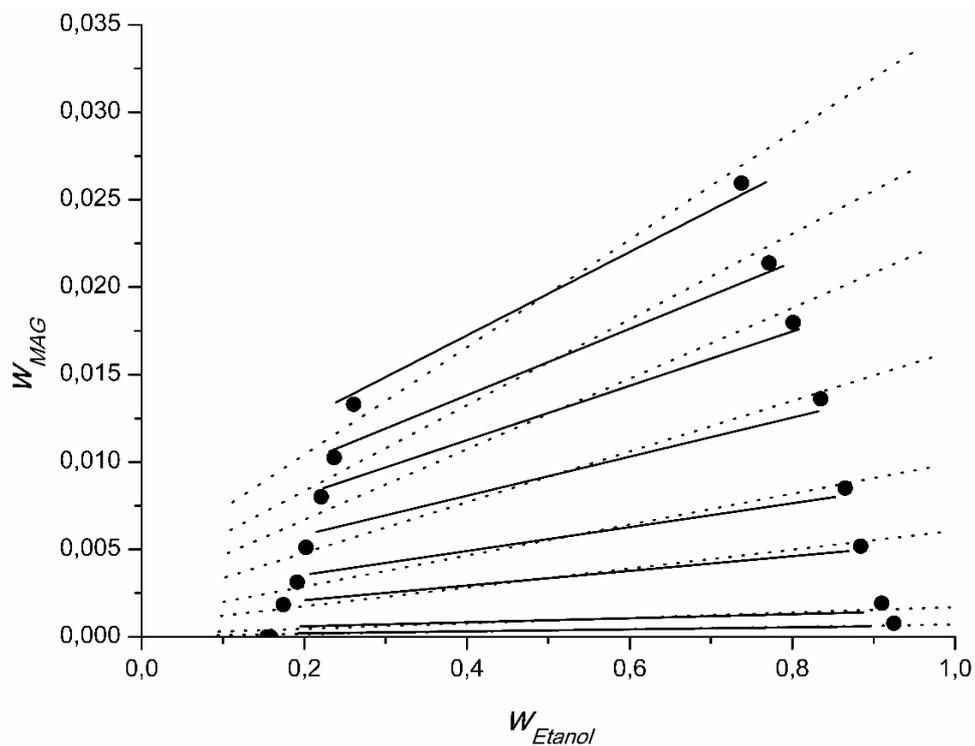


Figura 59. Equilíbrio Líquido-Líquido da mistura reacional (NaOH: 0,02 %) Explícito em MAG: (●) dados experimentais; (—) UNIFAC-BESSA; (· · · · ·) UNIFAC-LLE.

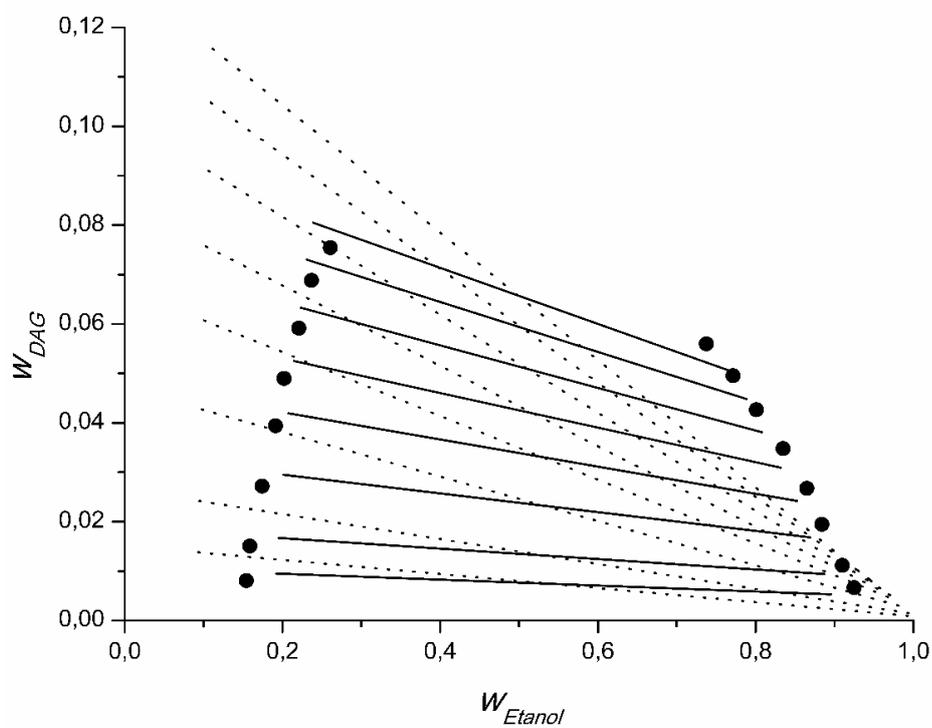


Figura 60. Equilíbrio Líquido-Líquido da mistura reacional (NaOH: 0,02 %) Explícito em DAG: (●) dados experimentais; (—) UNIFAC-BESSA; (· · · · ·) UNIFAC-LLE.

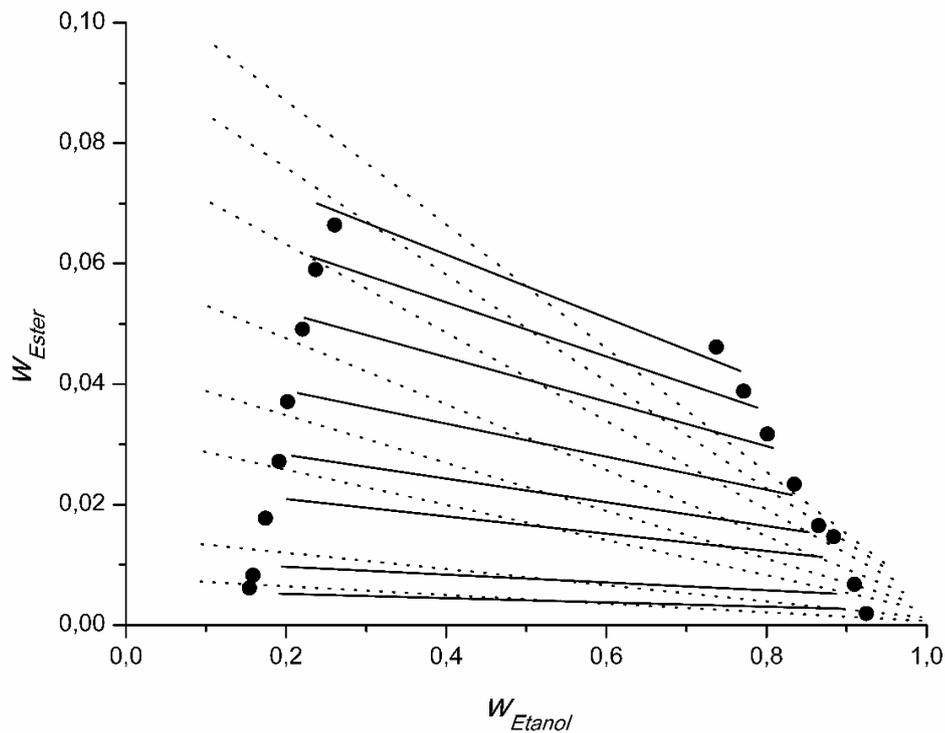


Figura 61. Equilíbrio Líquido-Líquido da mistura reacional (NaOH: 0,02 %) Explícito em Éster: (●) dados experimentais; (—) UNIFAC-BESSA; (·-·-·) UNIFAC-LLE.

Tabela 41. Desvio entre os dados experimentais e calculados para os sistemas de equilíbrio da reação de transesterificação a 30 °C.

	UNIFAC-LLE	UNIFAC-BESSA
Catalisador 0,02 %	6,16	1,30
Catalisador 0,5 %	5,04	3,07

Os dados de equilíbrio líquido-líquido experimentais e preditos referentes a reação conduzida com concentração de catalisador de 0,5 % NaOH é mostrada na Figura 62. Durante a reação de transesterificação tem-se o consumo de triacilgliceróis e a formação de ésteres, logo tem-se a diminuição dos componentes TAGs, e dos acilgliceróis (MAGs e DAGs) até o término da reação. Pela análise do diagrama nota-se que esses componentes têm maior afinidade pela fase éster do que pela fase glicerol. Em relação ao modelo UNIFAC, pode-se notar que há uma melhora na descrição do ELL utilizando o conjunto de parâmetros UNIFAC-BESSA. No entanto, verifica-se que os desvios para esse sistema é superior aos encontrados para o sistema que caracteriza o início da transesterificação.

Pode-se notar na Figura 62 que para a *tie line*, referente ao tempo de 15 minutos de reação (Tabela 40), a composição da fase éster não segue a tendência da curva de solubilidade. Isso pode ser explicado pela formação de ácido graxo no sistema que não segue uma tendência nas *tie lines* ao longo do tempo. Uma provável justificativa para a formação desse composto é a utilização de NaOH como catalisador na reação, que quando solubilizado em etanol produz água resultando na formação de hidroxilas (OH^-). Esses íons conduzem a uma reação paralela que gera ácidos graxos livres pela hidrólise dos triacilgliceróis (Gerpen, 2007; Leung, Wu e Leung, 2010).

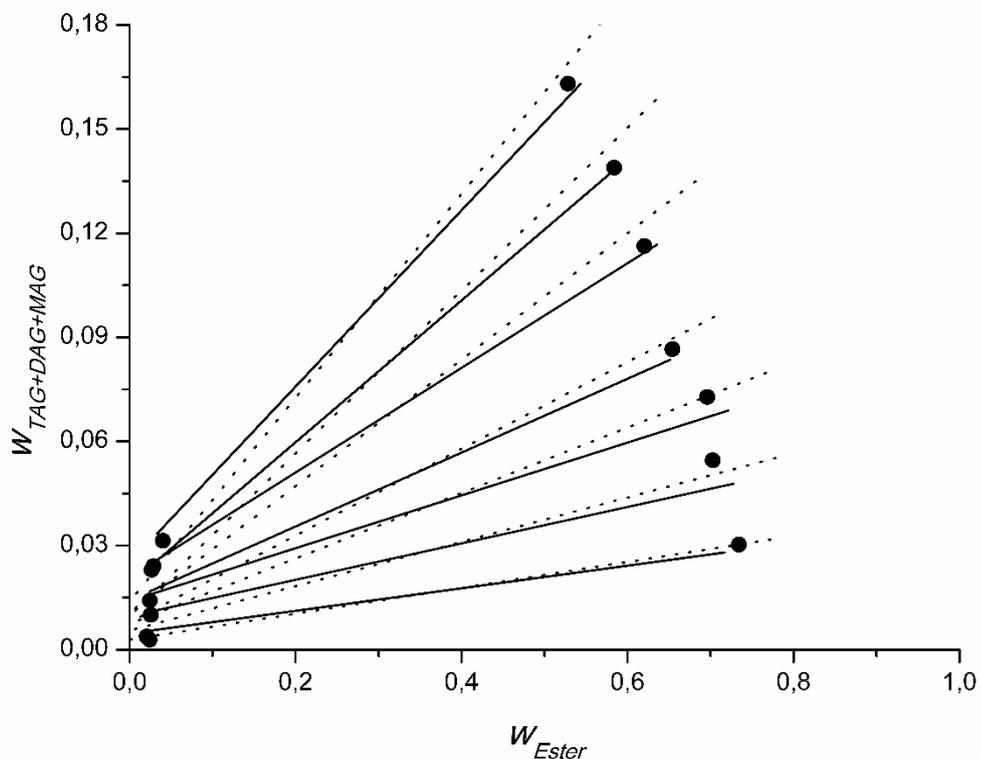


Figura 62. Equilíbrio Líquido-Líquido da mistura reacional (NaOH: 0,5 %): (●) dados experimentais; (—) UNIFAC-BESSA; (·-·-·-·) UNIFAC-LLE.

Para obter uma melhor interpretação do equilíbrio de fases em toda faixa de composição da reação de transesterificação, os dados de equilíbrio obtidos para ambos os experimentos (com 0,02 % de catalisador e com 0,5 %) foram dispostos em apenas um diagrama pseudoternário apresentado na Figura 63. Com o progresso da reação a concentração de éster aumenta gradativamente, e as fases oleosa e alcoólica característica do início da reação torna-se uma única fase homogênea. Essa fase homogênea se mantém em uma larga faixa de concentração de éster, até um limite em que ocorre a separação em duas outras fases: glicerol e

éster. Sendo assim, durante a etanolise observa-se duas regiões bifásicas distintas que podem ser visualizadas na Figura 63: uma correspondente ao início da reação devido à restrição de solubilidade entre os triacilgliceróis e etanol e outra referente à separação de fases decorrente da formação de glicerol.

Na literatura é possível encontrar trabalhos que estudam a separação de fases durante a metanolise, para óleo de palma a 60 °C (Oh *et al.*, 2013) e óleo de canola a 60 °C (Chong *et al.*, 2013). A região bifásica reportada por esses autores para esses sistemas é maior que a região bifásica da etanolise do óleo de soja encontrada nesse trabalho.

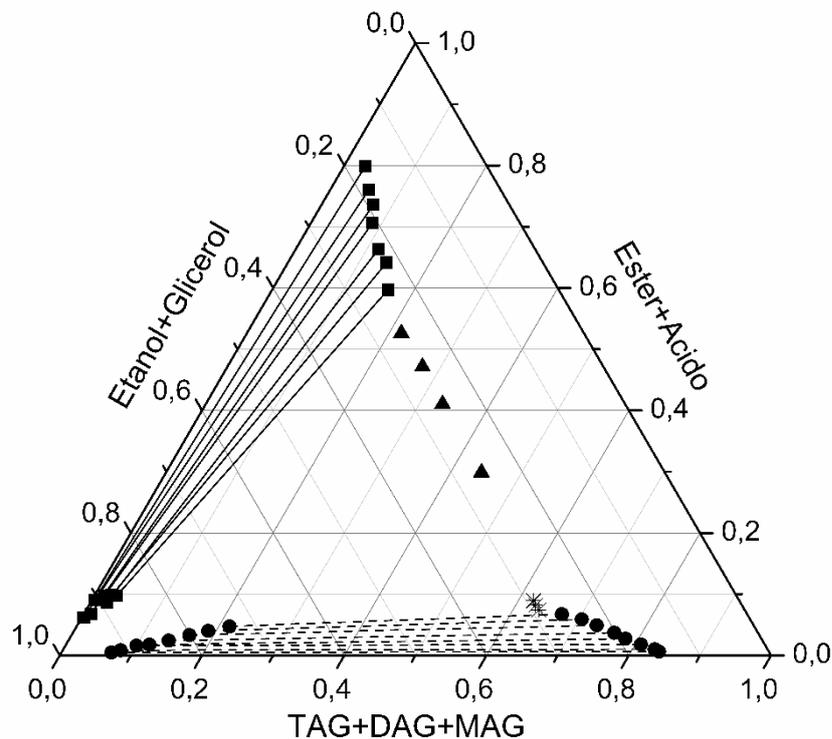


Figura 63. Diagrama pseudo-ternário do equilíbrio líquido-líquido para a transesterificação com diferentes concentrações de catalisador: (●):dados experimentais fase heterogênea 0,02 % NaOH; (*):dados experimentais fase homogênea 0,02 % NaOH; (■):dados experimentais fase heterogênea 0,5 % NaOH; (▲):dados experimentais fase homogênea 0,5 % NaOH.

A solubilidade mútua de óleo vegetal e álcool aumenta com o aumento da cadeia carbônica do álcool (Batista *et al.*, 2008). Sendo assim, a solubilidade de óleo é menor em metanol que em etanol, pelo fato da alta polaridade da cadeia do metanol em comparação com a cadeia do etanol. Dessa forma, no início da reação, a região de separação de fases encontrada nesse trabalho é menor (devido a maior solubilidade entre os componentes) quando comparada com a região encontrada para a metanolise na literatura (Chong *et al.*, 2013; Oh *et al.*, 2013).

No final da etanólise também observou-se uma região bifásica menor à da literatura para a metanólise. Zhou e Boocock (2006) observaram que as concentrações de glicerol e álcool são maiores na fase éster após a etanólise do que após a metanólise. O etanol é menos polar, portanto, mais solúvel em éster quando comparado ao metanol. Com isso a fase éster torna-se um pouco mais polar na etanólise devido à presença do álcool, e conseqüentemente, solubiliza mais glicerol. Sendo assim, tem-se uma maior solubilidade entre as fases na etanólise, o que diminui a região de separação de fases quando comparada à metanólise. Isto irá afetar a separação de glicerol e biodiesel por decantação com o uso do etanol.

CAPÍTULO 5 Conclusões

O estudo cinético de extração sólido-líquido de óleo de soja utilizando etanol como solvente mostrou que o óleo presente no material oleaginoso se transfere rapidamente para a fase extrato no início do processo e, então, a velocidade de extração diminui, sendo o modelo de So e Macdonald (1986) adequado para a descrição dos dados cinéticos.

Nos ensaios de extração sólido-líquido em um único estágio foi possível verificar que existe uma razão sólido-solvente limite na qual não é possível obter extratos mais concentrados. Essa constatação motivou à determinação dos mesmos ensaios com a soja expandida seca para avaliar a influência do teor de água da matéria-prima no processo, onde foi possível obter extratos mais concentrados. Dados desses ensaios foram comparados a dados de equilíbrio líquido-líquido, o que permitiu concluir que o teor de óleo a ser solubilizado no etanol durante a extração sólido-líquido está limitado à solubilidade do sistema à mesma temperatura.

A unidade de extração desenvolvida foi adequada para o estudo da extração de óleo de soja com etanol em sistema simulado de múltiplos estágios contracorrente. O sistema contracorrente contínuo de 3 estágios foi simulado para dois diferentes tempos de contato: 20 e 90 minutos. Em ambos os casos verificou-se que conforme as etapas avançam, tanto no extrato, quanto no refinado, os teores tendem a atingir um valor constante, aproximam-se do estado estacionário e comprovando a correta simulação da extração contracorrente. Os resultados de rendimento de extração para ambos os tempos de contato apresentaram valores bastante semelhantes, indicando que o tempo de contato não exerceu influência relevante na extração. No estudo do sistema simulado de 5 estágios em contracorrente e tempo de contato de 20 minutos, foi possível obter um maior rendimento de extração superior ao encontrado para a extração em contracorrente com 3 estágios.

Em seguida, um procedimento de cálculo de número de estágios teóricos necessários para a extração de óleo de soja e vazão mínima de solvente foi desenvolvido a partir dos dados de equilíbrio sólido-líquido obtidos. Observou-se que a vazão de solvente mínima com etanol é superior em relação à quando se utiliza hexano como solvente. No entanto, a extração com etanol ainda é viável, podendo exaurir completamente a matéria-prima com 5 estágios de extração.

Em relação aos dados de equilíbrio líquido-líquido envolvidos na produção de biodiesel com óleo de milho e canola, foi observado que DAG, MAG, ácidos graxos e éster

distribuem-se em ambas as fases (fases oleosa e alcoólica), mas eles possuem comportamento oposto: DAG e éster ter maior afinidade pela fase oleosa, enquanto que MAG e ácido graxo têm uma maior afinidade pela fase alcoólica. Os parâmetros de interação obtidos através do modelo termodinâmico NRTL foram capazes de descrever corretamente o equilíbrio líquido-líquido para os sistemas estudados, resultando em desvios abaixo de 0,49 %.

Uma nova matriz de parâmetros para o modelo UNIFAC foi obtida a partir dos dados de equilíbrio líquido-líquido de substâncias puras envolvidas na produção de biodiesel. Em geral, predições satisfatórias foram obtidas para sistemas da literatura contendo acilgliceróis parciais e uma melhora da predição com esses parâmetros foi atingida em comparação com os resultados utilizando-se parâmetros UNIFAC originais disponível na literatura.

Em relação aos dados de equilíbrio líquido-líquido envolvidos na produção de biodiesel com óleos de girassol, coco e azeite de oliva, foi possível comparar diferentes matrizes de parâmetros UNIFAC, constatando que a matriz UNIFAC-BESSA resultou em uma melhor predição do equilíbrio líquido-líquido, apresentando menor desvio entre os dados calculados e experimentais para todos os sistemas analisados.

No estudo do equilíbrio líquido-líquido de sistemas reais obtidos no decorrer da reação de transesterificação foi observada duas faixas de composição em que ocorre separação de fases: uma no início da reação, caracterizada por uma fase oleosa e uma fase alcoólica, e outra caracterizada por uma fase éster e uma fase glicerol. Além disso observou-se também que os monoacilgliceróis têm uma maior afinidade com a fase alcoólica quando comparado com diacilgliceróis, e que esses compostos favorecem a miscibilidade das fases. A predição com o modelo UNIFAC foi realizada utilizando dois diferentes conjuntos de parâmetros: UNIFAC-LLE e UNIFAC-BESSA, sendo que este último grupo de parâmetros representou melhor o ELL do sistema.

CAPÍTULO 6 Sugestões para Trabalhos Futuros

Em continuidade ao trabalho de extração sólido-líquido, sugere-se um estudo mais profundo da composição dos extratos, como a composição de carboidratos e proteínas, e de outros compostos minoritários. Além disso, seria interessante realizar estudos experimentais em equipamento contínuo multiestágios, a fim de confirmar os resultados obtidos no sistema simulado de múltiplos estágios contracorrente desse trabalho.

Em relação ao estudo do equilíbrio líquido-líquido durante a produção de biodiesel sugere-se o estudo do equilíbrio de sistemas contendo acilgliceróis puros com diferentes tamanhos de cadeia e insaturações.

Sugere-se a realização de ensaios experimentais de equilíbrio de fases durante a transesterificação para outros óleos e em diferentes condições de temperatura. Propõe-se também a substituição do catalisador NaOH por etóxido de sódio na tentativa de se evitar a formação de ácidos graxos livres e sabão.

Por fim, utilizar os dados obtidos nesse trabalho para desenvolver a simulação computacional de uma planta de biodiesel etílico e realizar a análise econômica e ambiental desse processo.

CAPÍTULO 7 Referências

ABIOVE. Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. 2016. Disponível em: < <http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE=> >. Acesso em: 07/06/2016.

ABRAHAM, G. et al. Water accumulation in the alcohol extraction of cottonseed. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 70, n. 2, p. 207-208, 1993.

ADUPEASAH, S. P.; DIOSADY, L. L.; RUBIN, L. J. A multistage hydrocyclone stirred-tank system for countercurrent extraction of canola oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 70, n. 8, p. 755-762, 1993.

ANDERSON, D. A Primer on Oils Processing Technology. In: (Ed.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**: John Wiley & Sons, 2005.

ANP. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, G. N. E. B. 2015.

ANSOLIN, M. et al. Experimental data for liquid-liquid equilibrium of fatty systems with emphasis on the distribution of tocopherols and tocotrienols. **Fluid Phase Equilibria**, v. 338, n. 0, p. 78-86, 2013.

ANTONIOSI FILHO, N. R.; MENDES, O. L.; LANCAS, F. M. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. **Chromatographia**, v. 40, n. 9-19, p. 557-562, 1995.

AOCS. **Official Methods and Recommended Practices of the AOCS**. American Oil Chemists' Society, 2005.

_____. **Official Methods and Recommended Practices of the AOCS**. 6 Ed. American Oil Chemists' Society, 2009.

ARNOLD, L. K.; CHOUDHURY, R. B. R. Ethanol extraction of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 39, n. 8, p. 379, 1962.

ARYEE, A. A. et al. Identification and Quantitation of Reaction Intermediates and Residuals in Lipase-Catalyzed Transesterified Oils by HPLC. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 165, n. 1, p. 155-177, 2011.

ASTM. **Annual Book of ASTM Standards**. ASTM International, 2013.

ATADASHI, I. M. et al. The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3456-3470, 2012.

BAILEY, A. E. Melting and solidification of fats. . **Journal of the American Pharmaceutical Association**, v. 39, n. 11, p. 650-650, 1950.

BASSO, R. C.; MEIRELLES, A. J. D. A.; BATISTA, E. A. C. Liquid-liquid equilibrium of pseudoternary systems containing glycerol+ethanol+ethylic biodiesel from crambe oil (Crambe

- abyssinica) at T/K:(298.2, 318.2, 338.2) and thermodynamic modeling. **Fluid Phase Equilibria**, v. 333, n. 0, p. 55-62, 2012.
- BATISTA, E., A. C. et al. Liquid-Liquid Extraction Applied to the Processing of Vegetable Oil. In: (Ed.). **Extracting Bioactive Compounds for Food Products**: CRC Press, p.219-267. (Contemporary Food Engineering). 2008.
- BATISTA, E. et al. Prediction of Liquid–Liquid Equilibrium for Systems of Vegetable Oils, Fatty Acids, and Ethanol. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 44, n. 6, p. 1365-1369, 1999.
- BAUMLER, E. R. et al. Solvent extraction modeling of vegetable oil and its minor compounds. **Journal of Food Engineering**, v. 107, n. 2, p. 186-194, 2011.
- BECKEL, A. C.; BELTER, P. A.; SMITH, A. K. Solvent effects on the products of soybean oil extraction. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 25, n. 1, p. 7-9, 1948.
- BECKER, W. Solvent-extraction of soybeans. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 55, n. 11, p. 754-761, 1978.
- BERK, Z. Technology of production of edible flours and protein products from soybeans. **FAO AGRICULTURAL SERVICES BULLETIN** v. 97, 1992.
- BESSA, L. C. B. A. **A rota ética na produção de ésteres graxos : extração de óleo vegetal e modelagem do equilíbrio líquido-líquido**. 2016. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- BESSA, L. C. B. A. et al. A new UNIFAC parameterization for the prediction of liquid-liquid equilibrium of biodiesel systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 425, p. 98-107, 2016.
- CHIELLE, D. P. et al. Convective drying of papaya seeds (*Carica papaya* L.) and optimization of oil extraction. **Industrial Crops and Products**, v. 85, p. 221-228, 2016.
- CHIEN, J. T. et al. Oil extraction of dried ground corn with ethanol. **The Chemical Engineering Journal**, v. 43, n. 3, p. B103-B113, 1990.
- CHIYODA, C. et al. Liquid–liquid equilibria for systems composed of refined soybean oil, free fatty acids, ethanol, and water at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 299, n. 1, p. 141-147, 2010.
- CHONG, M. F. et al. Modeling study of chemical phase equilibrium of canola oil transesterification in a CSTR. **Chemical Engineering Science**, v. 87, p. 371-380, 2013.
- CUEVAS, M. S. et al. Vegetable Oils Deacidification by Solvent Extraction: Liquid–Liquid Equilibrium Data for Systems Containing Sunflower Seed Oil at 298.2 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 9, p. 3859-3862, 2010.

- DA SILVA, A. E. et al. Liquid–Liquid Equilibrium Data for Systems Containing Palm Oil Fractions + Fatty Acids + Ethanol + Water. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, n. 5, p. 1892-1898, 2011.
- DAGOSTIN, J. L. A. **Estudo da extração etanólica de óleo de soja utilizando ésteres como co-solventes**. 2015. 124 f. Tese (Doutorado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- DALMOLIN, I. et al. Liquid–Liquid Equilibrium Data for Systems Containing Refined Rice Bran Oil, Anhydrous Ethanol, Water, and Hexane. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, n. 8, p. 2182-2188, 2009.
- DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 1, p. 14-34, 2009.
- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 2016. Disponível em: < <https://www.embrapa.br/web/portal/soja/cultivos/soja1/soja-na-alimentacao> >. Acesso em: 07/06/2016.
- FERNANDEZ, M. B. et al. Kinetic study of canola oil and tocopherol extraction: Parameter comparison of nonlinear models. **Journal of Food Engineering**, v. 111, n. 4, p. 682-689, 2012.
- FOLLEGATTI ROMERO, L. A. **Equilíbrio líquido–líquido na produção de biodiesel etílico**. 2011. 198 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 21, n. 6, p. 1086-1099, 1975.
- FREITAS, S. P.; LAGO, R. C. A. Equilibrium Data for the Extraction of Coffee and Sunflower Oils with Ethanol. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 10, n. 3, p. 220-224, 2007.
- GANDHI, A. P. et al. Studies on alternative solvents for the extraction of oil-I soybean. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 38, n. 3, p. 369-375, 2003.
- GASM-EL-SEED, G. A.; MULLA, T.-E.-S. H. A. Simulation of continuous counter-current leaching of garad pods. **Journal of Applied Chemistry and Biotechnology**, v. 26, n. 1, p. 618-622, 1976.
- GERPEN, J. V. Biodiesel production. In: RANALLI, P. (Ed.). **Improvement of Crop Plants for Industrial End Uses**. Dordrecht: Springer Netherlands, p.281-289. 2007.
- 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, n. 1–2, p. 139-150, 2004.

HAMMOND, E. G. et al. Soybean oil. In: (Ed.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. New Jersey: John Wiley and Sons, v.2, cap. 13, p.577-653. 2005.

HARTMAN, L.; LAGO, B. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **LAB.PRACT.**, v. 22, n. 7, p. 475-476, 1973.

HIRATA, G. F. et al. Liquid–liquid equilibrium of fatty systems: A new approach for adjusting UNIFAC interaction parameters. **Fluid Phase Equilibria**, v. 360, n. 0, p. 379-391, 2013.

HOJILLA-EVANGELISTA, M.; JOHNSON, L. Factors affecting oil extraction/water adsorption in sequential extraction processing of corn. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 8, p. 815-823, 2002.

INSTITUTE. **Dietary Reference Intakes for Energy, Carbohydrate, Fiber, Fat, Fatty Acids, Cholesterol, Protein, and Amino Acids (Macronutrients)**. Washington, DC: The National Academies Press, 1357 ISBN 978-0-309-08525-0. Disponível em: <<https://www.nap.edu/catalog/10490/dietary-reference-intakes-for-energy-carbohydrate-fiber-fat-fatty-acids-cholesterol-protein-and-amino-acids-macronutrients>>. 2005.

IUPAC. **Standard methods for the analysis of oils, fats, and derivatives**. 6 Ed. International Union of Pure Applied Chemistry. Applied Chemistry Division, 1979.

_____. **Standard methods for the analysis of oils, fats, and derivatives**. 7 Ed. International Union of Pure Applied Chemistry. Applied Chemistry Division. Commission on Oils, Fats, Derivatives, 1987.

JOHNSON, L. A.; LUSAS, E. W. Comparison of alternative solvents for oils extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 60, n. 2, p. 229-242, 1983.

KEMPER, T. G. Oil Extraction. In: (Ed.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**: John Wiley & Sons, 2005.

KITTIRATTANAPIBOON, K.; KRISNANGKURA, K. Separation of acylglycerols, FAME and FFA in biodiesel by size exclusion chromatography. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 110, n. 5, p. 422-427, 2008.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J. H.; KRAHL, J. **The biodiesel handbook**. American Oil Chemists' Society, 2005.

KOCATAS, B. M.; CORNELL, D. Holdup and residual saturation of hexane in gravity-drained soybean flake beds. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 46, n. 6, p. 1219-1224, 1954.

KWIATKOWSKI, J. R.; CHERYAN, M. Extraction of oil from ground corn using ethanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 8, p. 825-830, 2002.

LANZA, M. et al. Liquid–Liquid Equilibrium Data for Reactional Systems of Ethanolysis at 298.3 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 53, n. 1, p. 5-15, 2008.

- LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083-1095, 2010.
- LIU, X. et al. Liquid–Liquid Equilibrium for Systems of (Fatty Acid Ethyl Esters + Ethanol + Soybean Oil and Fatty Acid Ethyl Esters + Ethanol + Glycerol). **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 53, n. 2, p. 359-362, 2008.
- MA, F. R.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p. 1-15, 1999.
- MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 20, n. 2, p. 331-339, 1981.
- MARCILLA, A.; RUIZ, F.; GARCÍA, A. N. Liquid-liquid-solid equilibria of the quaternary system water-ethanol-acetone-sodium chloride at 25 °C. **Fluid Phase Equilibria**, v. 112, n. 2, p. 273-289, 1995.
- MARCINIUK, L. L.; GARCIA, C. M.; SCHUCHARDT, U. F. Questões relativas ao biodiesel e ao etanol: uso do etanol na transesterificação. In: CORTEZ, L. A. B. (Ed.). **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade**. São Paulo: Blucher, 2010.
- MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248-268, 2006.
- MEZIANE, S.; KADI, H.; LAMROUS, O. Kinetic study of oil extraction from olive foot cake. **Grasas Y Aceites**, v. 57, n. 2, p. 175-179, 2006.
- MOURE, A. et al. Simulation of multistage extraction of antioxidants from Chilean hazelnut (*Gevuina avellana*) hulls. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 80, n. 4, p. 389-396, 2003.
- NAVARRO, S. L. B. et al. Corn germ-bran oils extracted with alcoholic solvents: Extraction yield, oil composition and evaluation of protein solubility of defatted meal. **Food and Bioproducts Processing**, v. 100, p. 185-194, 2016.
- NELDER, J. A.; MEAD, R. A Simplex Method for Function Minimization. **The Computer Journal**, v. 7, n. 4, p. 308-313, 1965.
- O'BRIEN, R. D. Raw Materials. In: O'BRIEN, R. D. (Ed.). **Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications**. 3 ed. Florida CRC Press/Taylor & Francis Group, p.25-28. 2009.
- OH, P. et al. Liquid–liquid equilibrium (LLE) study for six-component transesterification system. **Clean Technologies and Environmental Policy**, p. 1-6, 2013.

OLIVEIRA, C. M.; GARAVAZO, B. R.; RODRIGUES, C. E. C. Liquid–liquid equilibria for systems composed of rice bran oil and alcohol-rich solvents: Application to extraction and deacidification of oil. **Journal of Food Engineering**, v. 110, n. 3, p. 418-427, 2012.

OLIVEIRA, R. et al. Effects of the extraction conditions on the yield and composition of rice bran oil extracted with ethanol - A response surface approach. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 1, p. 22-31, 2012.

PEREZ, E. E.; CARELLI, A. A.; CRAPISTE, G. H. Temperature-dependent diffusion coefficient of oil from different sunflower seeds during extraction with hexane. **Journal of Food Engineering**, v. 105, n. 1, p. 180-185, 2011.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The properties of gases and liquids**. 5ª Ed. McGraw-Hill, 768 p., 2001.

POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 35, n. 11, p. 5393-5398, 2007.

RITTNER, H. Extraction of vegetable-oils with ethyl-alcohol. **Oleagineux**, v. 47, n. 1, p. 39-42, 1992.

RODRIGUES, C. et al. Ethanolic extraction of soybean oil: Oil solubility equilibria and kinetic studies. Icheap-10: 10th international conference on chemical and process engineering, 2011. p.811-816.

RODRIGUES, C. E. C. **Utilização de solvente biorenovável nos processos de extração e desacidificação de óleos vegetais**. 2011. Tese de Livre Docência. Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga.

RODRIGUES, C. E. C.; MEIRELLES, A. J. A. Extraction of Free Fatty Acids from Peanut Oil and Avocado Seed Oil: Liquid–Liquid Equilibrium Data at 298.2 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 53, n. 8, p. 1698-1704, 2008.

RODRIGUES, C. E. C. et al. Deacidification of Brazil Nut and Macadamia Nut Oils by Solvent Extraction: Liquid–Liquid Equilibrium Data at 298.2 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 50, n. 2, p. 517-523, 2005.

RODRIGUES, C. E. D.; OLIVEIRA, R. Response surface methodology applied to the analysis of rice bran oil extraction process with ethanol. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 45, n. 4, p. 813-820, 2010.

SAWADA, M. M. **Estudo da viabilidade técnica da substituição de hexano por etanol no processo de extração de óleo de soja: cinética de extração e índices de qualidade**. 2012. 128 f Dissertação (Mestrado). Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga.

- SAWADA, M. M. et al. Effects of different alcoholic extraction conditions on soybean oil yield, fatty acid composition and protein solubility of defatted meal. **Food Research International**, v. 62, p. 662-670, 2014.
- SHIOZAWA, S. et al. Liquid–Liquid Equilibrium Data for Fatty Systems Containing Monoacylglycerols and Diacylglycerols. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 60, n. 8, p. 2371-2379, 2015.
- SHIOZAWA, S.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C. Liquid–liquid equilibrium data for systems important in biodiesel production, involving vegetable oils + ethyl esters + monoacylglycerols and diacylglycerols + anhydrous ethanol, at 303.15 and 318.15 K. **Fuel**, v. 180, p. 332-342, 2016.
- SO, G. C.; MACDONALD, D. G. Kinetics of oil extraction from canola (rapeseed). **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 64, n. 1, p. 80-86, 1986.
- SOYSTATS. 2016. Disponível em: < www.soystats.com >. Acesso em: 06/06/2016.
- STRAGEVITCH, L.; D'ÁVILA, S. G. Application of a generalized maximum likelihood method in the reduction of multicomponent liquid-liquid equilibrium data. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 14, 1997.
- TAKEUCHI, T. M. et al. Low-Pressure Solvent Extraction (Solid–Liquid Extraction, Microwave Assisted, and Ultrasound Assisted) from Condimentary Plants. In: MEIRELES, M. A. A. (Ed.). **Extracting Bioactive Compounds for Food Products: Theory and Applications**: Taylor & Francis, p.137-218. 2008.
- TESTER, J. W.; MODELL, M. **Thermodynamics and Its Applications**. 3 ed. Prentice Hall PTR, 1997.
- TODA, T. A.; SAWADA, M. M.; RODRIGUES, C. E. C. Kinetics of soybean oil extraction using ethanol as solvent: Experimental data and modeling. **Food and Bioproducts Processing**, v. 98, p. 1-10, 2016.
- TREYBAL, R. E. **Mass-transfer operations**. McGraw-Hill, 1980.
- USDA. United States Department of Agriculture. Foreign Agricultural Service. 2016. Disponível em: < <http://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oilseeds.pdf> >. Acesso em: 06/06/2016.
- WILLIAMS, M. A. Recovery of Oils and Fats from Oilseeds and Fatty Materials. In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 6 Volume Set**. 6 ed. New Jersey: Wiley, v.2, p.99-189. 2005.
- YUSUF, N. N. A. N.; KAMARUDIN, S. K.; YAAKUB, Z. Overview on the current trends in biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 7, p. 2741-2751, 2011.

ZHANG, F.; RHEE, K. C.; KOSEOGLU, S. S. Isopropyl alcohol extraction of cottonseed collets: Efficiency and performance. **Journal of Food Lipids**, v. 9, n. 2, p. 147-160, 2002.

ZHOU, W.; BOOCOCK, D. G. B. Phase distributions of alcohol, glycerol, and catalyst in the transesterification of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 12, p. 1047-1052, 2006.

APÊNDICE A - Tabelas de resultados dos ensaios de extração sólido-líquido

Tabela A.1 - Teor de óleo nos extratos da cinética de extração de óleo de soja em diferentes condições de processo (% mássica).

Temperatura de extração					
60 °C		80 °C		100 °C	
Tempo (min)	% mássica de óleo	Tempo (min)	% mássica de óleo	Tempo (min)	% mássica de óleo
2	1,16 ± 0,02	10	7,07 ± 0,02	18	7,44 ± 0,05
12	4,37 ± 0,01	20	6,97 ± 0,02	28	7,52 ± 0,03
22	5,91 ± 0,14	30	7,65 ± 0,03	38	7,84 ± 0,28
32	6,64 ± 0,00	40	7,88 ± 0,01	48	8,18 ± 0,02
42	6,90 ± 0,02	50	8,02 ± 0,01	58	8,40 ± 0,01
52	7,25 ± 0,00	60	8,20 ± 0,53	68	8,73 ± 0,08
62	7,26 ± 0,01	70	7,88 ± 0,86	78	8,32 ± 0,01
72	6,67 ± 0,13	80	7,88 ± 0,03	88	7,97 ± 0,12
82	7,51 ± 0,02	90	7,80 ± 0,01	98	8,15 ± 0,18
92	7,63 ± 0,01	100	8,31 ± 0,01	108	8,32 ± 0,01

Tabela A.2 - Teor de óleo nos extratos de cada etapa de extração (% mássica) dos experimentos em contracorrente simulada 3 estágios

Etapa	Tempo de contato	
	20 min	90 min
E1	6,13	6,45
E3	7,19	7,25
E6	7,53	6,08
E9	7,98	8,65
E12	8,40	8,52

Tabela A.3 - Teor de óleo nos refinados de cada etapa de extração (% mássica) dos experimentos em contracorrente simulada 3 estágios

Etapa	Tempo de contato	
	20 min	90 min
R4	0,58	0,15
R7	0,68	0,22
R10	0,73	0,27

Tabela A.4 – Teor de óleo nos extratos e refinados ao longo dos estágios de extração (% mássica) dos experimentos em contracorrente simulada 3 estágios

Estágio	Tempo de contato			
	20 min		90 min	
	% óleo no extrato	% óleo no refinado	% óleo no extrato	% óleo no refinado
E1	8,40	7,78	8,52	8,50
E2	3,59	2,65	4,45	1,46
E3	0,98	0,73	0,90	0,27

Tabela A.5 - Teor de óleo e água nos extratos de cada etapa de extração (% mássica) dos experimentos em contracorrente simulada 5 estágios.

Etapa	% de óleo no extrato	% de água no extrato
E1	5,83	2,20
E3	6,45	2,74
E6	7,26	2,86
E10	6,51	2,91
E15	7,43	3,07
E20	6,80	3,02
E25	7,06	3,13
E30	8,21	3,13
E35	8,17	3,39

Tabela A.6 - Teor de óleo nos refinados de cada etapa de extração (% mássica) dos experimentos em contracorrente simulada 5 estágios.

Etapa	% de óleo
R11	0,10
R16	0,08
R21	0,15
R26	0,16
R31	0,17

Tabela A.7 – Resultados das análises ao longo dos estágios de extração (% mássica) dos experimentos em contracorrente simulada 5 estágios.

Estágio	% óleo no extrato	% de água no extrato	% de ácidos graxos livres no extrato	% óleo no refinado
1	8,17	3,39	0,46	12,48
2	5,03	1,80	0,23	3,11
3	1,54	1,13	0,13	1,03
4	0,64	0,76	0,07	0,54
5	0,21	0,61	0,04	0,17



Figura A.1 – Amostra do extrato da cinética a 100 °C – destaque para precipitados na amostra.

APÊNDICE B – Partição multicomponente nas fases

Tabela B.1 - Porcentagem mássica dos componentes do sistema com azeite - Valores experimentais.

	1i	2i	3i	4i	5i	6i	1s	2s	3s	4s	5s	6s
LiLiLi	0,0054	0,0045	0,0047	0,0046	0,0041	0,0033	0,0007	0,0007	0,0006	0,0011	0,0015	0,0019
POS	0,0128	0,0123	0,0106	0,0099	0,0108	0,0086	0,0005	0,0008	0,0009	0,0012	0,0020	0,0025
PLiP	0,0159	0,0154	0,0133	0,0127	0,0134	0,0111	0,0009	0,0014	0,0017	0,0021	0,0031	0,0039
PLiLi	0,0181	0,0164	0,0155	0,0151	0,0145	0,0121	0,0015	0,0019	0,0022	0,0030	0,0042	0,0053
SOO	0,0312	0,0298	0,0276	0,0261	0,0256	0,0223	0,0014	0,0019	0,0024	0,0031	0,0048	0,0060
OLiLi	0,0371	0,0333	0,0340	0,0336	0,0287	0,0267	0,0036	0,0042	0,0051	0,0066	0,0089	0,0111
POP	0,0448	0,0438	0,0376	0,0351	0,0383	0,0316	0,0021	0,0032	0,0039	0,0050	0,0076	0,0095
POLi	0,0941	0,0897	0,0841	0,0813	0,0769	0,0698	0,0063	0,0085	0,0110	0,0133	0,0188	0,0235
OOOLi	0,1415	0,1338	0,1362	0,1336	0,1124	0,1128	0,0109	0,0136	0,0181	0,0212	0,0290	0,0355
POO	0,2058	0,2008	0,1875	0,1782	0,1715	0,1578	0,0109	0,0156	0,0194	0,0242	0,0355	0,0431
OOO	0,2415	0,2348	0,2383	0,2301	0,1961	0,2002	0,0144	0,0193	0,0246	0,0302	0,0426	0,0503
OO	0,0033	0,0032	0,0031	0,0029	0,0028	0,0028	0,0023	0,0025	0,0023	0,0023	0,0024	0,0023
OLi	0,0013	0,0013	0,0012	0,0012	0,0011	0,0011	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012
PO	0,0018	0,0018	0,0016	0,0015	0,0016	0,0014	0,0011	0,0013	0,0012	0,0012	0,0013	0,0013
OS	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
PLi	0,0005	0,0005	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004
LiLi	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
PP	0,0002	0,0002	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
PS	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
P	0,0003	0,0003	0,0002	0,0004	0,0004	0,0003	0,0005	0,0005	0,0004	0,0005	0,0006	0,0005
Po	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
S	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
O	0,0011	0,0011	0,0011	0,0017	0,0017	0,0014	0,0021	0,0023	0,0019	0,0023	0,0024	0,0020
Li	0,0002	0,0002	0,0002	0,0003	0,0003	0,0003	0,0005	0,0005	0,0005	0,0006	0,0006	0,0005
Le	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ga	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
C	0,0000	0,0138	0,0270	0,0429	0,0590	0,0755	0,0000	0,0329	0,0609	0,0844	0,1056	0,1260
Etanol	0,1427	0,1626	0,1754	0,1878	0,2396	0,2598	0,9381	0,8865	0,8409	0,7953	0,7272	0,6726

Tabela B.2 - Porcentagem mássica dos componentes do sistema com azeite - Valores calculados com parâmetros UNIFAC-LLE.

	1i	2i	3i	4i	5i	6i	1s	2s	3s	4s	5s	6s
LiLiLi	0,0049	0,0048	0,0047	0,0046	0,0045	0,0045	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
POS	0,0123	0,0120	0,0118	0,0116	0,0114	0,0111	0,0001	0,0001	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
PLiP	0,0158	0,0155	0,0152	0,0149	0,0147	0,0144	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
PLiLi	0,0172	0,0169	0,0166	0,0163	0,0161	0,0158	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
SOO	0,0309	0,0304	0,0299	0,0293	0,0288	0,0283	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0002	0,0002
OLiLi	0,0358	0,0351	0,0346	0,0340	0,0334	0,0329	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
POP	0,0449	0,0440	0,0432	0,0423	0,0415	0,0406	0,0005	0,0006	0,0006	0,0007	0,0008	0,0010
POLi	0,0946	0,0929	0,0914	0,0897	0,0883	0,0867	0,0001	0,0002	0,0002	0,0002	0,0003	0,0003
OOLi	0,1463	0,1436	0,1414	0,1388	0,1366	0,1343	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002
POO	0,2162	0,2120	0,2086	0,2045	0,2011	0,1973	0,0008	0,0009	0,0011	0,0013	0,0015	0,0017
OOO	0,2634	0,2585	0,2544	0,2497	0,2457	0,2414	0,0003	0,0004	0,0005	0,0005	0,0006	0,0008
OO	0,0050	0,0048	0,0047	0,0046	0,0044	0,0043	0,0005	0,0005	0,0005	0,0006	0,0006	0,0006
OLi	0,0020	0,0020	0,0019	0,0019	0,0018	0,0018	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
PO	0,0023	0,0022	0,0021	0,0020	0,0019	0,0018	0,0007	0,0007	0,0007	0,0007	0,0007	0,0007
OS	0,0003	0,0003	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
PLi	0,0007	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
LiLi	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
PP	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
PS	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
P	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0005	0,0005	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004
Po	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
S	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
O	0,0023	0,0022	0,0021	0,0021	0,0020	0,0019	0,0011	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010
Li	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
Le	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ga	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
C	0,0000	0,0147	0,0269	0,0414	0,0537	0,0668	0,0000	0,0302	0,0548	0,0832	0,1068	0,1314
Etanol	0,1037	0,1060	0,1079	0,1102	0,1121	0,1143	0,9947	0,9640	0,9390	0,9101	0,8860	0,8608

Tabela B.3 - Porcentagem mássica dos componentes do sistema com azeite - Valores calculados com parâmetros UNIFAC-BESSA.

	1i	2i	3i	4i	5i	6i	1s	2s	3s	4s	5s	6s
LiLiLi	0,0043	0,0042	0,0041	0,0039	0,0038	0,0037	0,0006	0,0006	0,0007	0,0008	0,0009	0,0010
POS	0,0111	0,0108	0,0106	0,0102	0,0099	0,0096	0,0012	0,0014	0,0016	0,0018	0,0020	0,0023
PLiP	0,0139	0,0135	0,0132	0,0127	0,0123	0,0118	0,0019	0,0021	0,0024	0,0027	0,0030	0,0034
PLiLi	0,0152	0,0147	0,0144	0,0139	0,0134	0,0129	0,0020	0,0023	0,0026	0,0029	0,0032	0,0036
SOO	0,0282	0,0275	0,0269	0,0261	0,0254	0,0246	0,0026	0,0030	0,0035	0,0041	0,0047	0,0054
OLiLi	0,0317	0,0309	0,0301	0,0291	0,0283	0,0273	0,0039	0,0045	0,0050	0,0057	0,0063	0,0071
POP	0,0402	0,0391	0,0380	0,0367	0,0355	0,0342	0,0050	0,0057	0,0064	0,0074	0,0083	0,0093
POLi	0,0840	0,0817	0,0796	0,0770	0,0746	0,0718	0,0104	0,0119	0,0133	0,0152	0,0170	0,0191
OOLi	0,1306	0,1271	0,1241	0,1202	0,1167	0,1127	0,0150	0,0172	0,0193	0,0221	0,0248	0,0282
POO	0,1935	0,1882	0,1836	0,1777	0,1723	0,1660	0,0222	0,0256	0,0288	0,0332	0,0374	0,0424
OOO	0,2367	0,2306	0,2253	0,2184	0,2123	0,2051	0,0251	0,0291	0,0329	0,0380	0,0430	0,0491
OO	0,0037	0,0036	0,0034	0,0033	0,0031	0,0029	0,0019	0,0019	0,0020	0,0020	0,0020	0,0020
OLi	0,0014	0,0013	0,0013	0,0012	0,0012	0,0011	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008
PO	0,0019	0,0018	0,0018	0,0017	0,0016	0,0015	0,0011	0,0011	0,0011	0,0011	0,0011	0,0011
OS	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
PLi	0,0005	0,0005	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
LiLi	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
PP	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
PS	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
P	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0005	0,0005	0,0005	0,0004	0,0004	0,0004
Po	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
S	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
O	0,0015	0,0014	0,0014	0,0013	0,0013	0,0012	0,0021	0,0020	0,0019	0,0018	0,0017	0,0016
Li	0,0003	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0004	0,0004	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003
Le	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ga	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
C	0,0000	0,0134	0,0250	0,0393	0,0520	0,0664	0,0000	0,0321	0,0570	0,0843	0,1056	0,1263
Etanol	0,2003	0,2084	0,2158	0,2256	0,2348	0,2460	0,9026	0,8569	0,8192	0,7746	0,7369	0,6959

Tabela B.4 - Porcentagem mássica dos componentes do sistema com óleo de girassol -
Valores experimentais.

	1i	2i	3i	4i	5i	6i	1s	2s	3s	4s	5s	6s
PLiP	0,0061	0,0060	0,0057	0,0057	0,0058	0,0057	0,0004	0,0005	0,0006	0,0007	0,0007	0,0008
SOO	0,0103	0,0103	0,0101	0,0101	0,0096	0,0097	0,0005	0,0006	0,0008	0,0008	0,0010	0,0011
POO	0,0232	0,0229	0,0226	0,0225	0,0222	0,0217	0,0015	0,0018	0,0022	0,0023	0,0025	0,0029
OOO	0,0575	0,0567	0,0565	0,0560	0,0542	0,0535	0,0033	0,0040	0,0050	0,0051	0,0060	0,0067
PLiLi	0,0659	0,0638	0,0613	0,0614	0,0615	0,0611	0,0051	0,0059	0,0070	0,0076	0,0081	0,0093
POLi	0,0672	0,0655	0,0643	0,0640	0,0640	0,0624	0,0047	0,0056	0,0068	0,0071	0,0078	0,0090
OOLi	0,1717	0,1669	0,1654	0,1650	0,1622	0,1578	0,0112	0,0132	0,0162	0,0169	0,0193	0,0217
LiLiLi	0,1786	0,1714	0,1668	0,1652	0,1641	0,1635	0,0148	0,0169	0,0191	0,0216	0,0235	0,0263
OLiLi	0,2725	0,2624	0,2594	0,2572	0,2551	0,2490	0,0198	0,0230	0,0273	0,0293	0,0326	0,0366
OO	0,0007	0,0007	0,0006	0,0006	0,0006	0,0005	0,0002	0,0003	0,0004	0,0004	0,0003	0,0003
OLi	0,0017	0,0017	0,0014	0,0014	0,0014	0,0013	0,0007	0,0009	0,0011	0,0010	0,0009	0,0009
PO	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
OS	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
PLi	0,0004	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
LiLi	0,0015	0,0015	0,0012	0,0013	0,0013	0,0012	0,0007	0,0009	0,0010	0,0010	0,0009	0,0009
PP	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
LL	0,0000	0,0006	0,0010	0,0012	0,0015	0,0018	0,0000	0,0004	0,0011	0,0013	0,0018	0,0021
L	0,0000	0,0055	0,0109	0,0152	0,0183	0,0253	0,0000	0,0277	0,0490	0,0600	0,0762	0,0918
Etanol	0,1426	0,1636	0,1723	0,1727	0,1779	0,1848	0,9367	0,8978	0,8620	0,8446	0,8182	0,7893

Tabela B.5 - Porcentagem mássica dos componentes do sistema com óleo de girassol -
Valores calculados com parâmetros UNIFAC-LLE.

	1i	2i	3i	4i	5i	6i	1s	2s	3s	4s	5s	6s
PLiP	0,0062	0,0062	0,0062	0,0062	0,0062	0,0062	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
SOO	0,0106	0,0106	0,0106	0,0106	0,0106	0,0106	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
POO	0,0241	0,0241	0,0241	0,0241	0,0240	0,0240	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
OOO	0,0607	0,0606	0,0605	0,0605	0,0604	0,0604	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
PLiLi	0,0684	0,0683	0,0682	0,0682	0,0681	0,0680	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
POLi	0,0703	0,0702	0,0701	0,0700	0,0699	0,0698	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
OOLi	0,1828	0,1826	0,1823	0,1822	0,1820	0,1818	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0002
LiLiLi	0,1889	0,1887	0,1885	0,1883	0,1882	0,1880	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001
OLiLi	0,2903	0,2899	0,2895	0,2893	0,2891	0,2887	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0002
OO	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
OLi	0,0022	0,0022	0,0022	0,0022	0,0021	0,0021	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002
PO	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
OS	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
PLi	0,0005	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
LiLi	0,0021	0,0020	0,0020	0,0020	0,0020	0,0020	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
PP	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
LL	0,0000	0,0006	0,0012	0,0016	0,0020	0,0025	0,0000	0,0005	0,0010	0,0012	0,0016	0,0019
L	0,0000	0,0014	0,0025	0,0031	0,0041	0,0050	0,0000	0,0359	0,0614	0,0752	0,0960	0,1129
Etanol	0,0918	0,0910	0,0905	0,0902	0,0897	0,0893	0,9992	0,9627	0,9366	0,9224	0,9012	0,8839

Tabela B.6 - Porcentagem mássica dos componentes do sistema com óleo de girassol – Valores calculados com parâmetros UNIFAC-BESSA.

	1i	2i	3i	4i	5i	6i	1s	2s	3s	4s	5s	6s
PLiP	0,0064	0,0063	0,0062	0,0061	0,0061	0,0060	0,0009	0,0010	0,0011	0,0011	0,0012	0,0012
SOO	0,0095	0,0094	0,0093	0,0092	0,0091	0,0090	0,0010	0,0011	0,0012	0,0013	0,0013	0,0014
POO	0,0218	0,0214	0,0212	0,0210	0,0208	0,0206	0,0027	0,0030	0,0032	0,0033	0,0035	0,0037
OOO	0,0534	0,0527	0,0521	0,0518	0,0514	0,0510	0,0058	0,0064	0,0068	0,0071	0,0075	0,0079
PLiLi	0,0581	0,0572	0,0566	0,0562	0,0556	0,0551	0,0073	0,0080	0,0085	0,0088	0,0093	0,0097
POLi	0,0598	0,0589	0,0582	0,0578	0,0572	0,0567	0,0075	0,0082	0,0088	0,0091	0,0096	0,0100
OOLi	0,1644	0,1622	0,1606	0,1597	0,1583	0,1571	0,0178	0,0196	0,0210	0,0218	0,0231	0,0242
LiLiLi	0,1714	0,1692	0,1675	0,1666	0,1652	0,1640	0,0186	0,0204	0,0218	0,0226	0,0239	0,0250
OLiLi	0,2634	0,2599	0,2573	0,2559	0,2537	0,2518	0,0285	0,0313	0,0335	0,0348	0,0369	0,0386
OO	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
OLi	0,0016	0,0015	0,0015	0,0014	0,0014	0,0013	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009
PO	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
OS	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
PLi	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
LiLi	0,0015	0,0014	0,0014	0,0014	0,0013	0,0013	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008
PP	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
LL	0,0000	0,0002	0,0004	0,0004	0,0006	0,0007	0,0000	0,0011	0,0019	0,0024	0,0030	0,0036
L	0,0000	0,0078	0,0137	0,0171	0,0222	0,0266	0,0000	0,0293	0,0501	0,0615	0,0786	0,0923
Etanol	0,1877	0,1908	0,1931	0,1943	0,1961	0,1977	0,9076	0,8684	0,8398	0,8239	0,7998	0,7800

Tabela B.7 - Porcentagem mássica dos componentes do sistema com óleo de coco - Valores experimentais.

	1i	2i	3ci	1s	2s	3s
MPP	0,0090	0,0063	0,0056	0,0024	0,0025	0,0030
LLiP	0,0088	0,0063	0,0057	0,0023	0,0024	0,0029
MOP	0,0158	0,0102	0,0090	0,0039	0,0038	0,0046
CpCpL	0,0031	0,0019	0,0021	0,0015	0,0012	0,0012
LLiM	0,0130	0,0097	0,0090	0,0038	0,0040	0,0046
OOL	0,0205	0,0140	0,0125	0,0052	0,0053	0,0063
CpCL	0,0051	0,0041	0,0043	0,0025	0,0024	0,0025
PPL	0,0225	0,0175	0,0158	0,0067	0,0072	0,0085
LLiL	0,0146	0,0134	0,0126	0,0047	0,0057	0,0066
CLO	0,0156	0,0123	0,0117	0,0054	0,0056	0,0064
CpLO	0,0153	0,0100	0,0098	0,0054	0,0048	0,0053
LOP	0,0335	0,0240	0,0215	0,0091	0,0093	0,0111
LOM	0,0493	0,0393	0,0359	0,0151	0,0162	0,0191
LMP	0,0467	0,0409	0,0376	0,0155	0,0176	0,0206
CpLL	0,0271	0,0245	0,0252	0,0129	0,0134	0,0146
LOL	0,0663	0,0605	0,0565	0,0222	0,0260	0,0304
LLC	0,0359	0,0358	0,0358	0,0163	0,0188	0,0209
LLP	0,0747	0,0725	0,0680	0,0275	0,0325	0,0378
LLM	0,0907	0,0973	0,0931	0,0370	0,0460	0,0529
LLL	0,0901	0,1069	0,1045	0,0401	0,0527	0,0602
E-Caproato	0,0000	0,0020	0,0040	0,0000	0,0020	0,0044
Etanol	0,3425	0,3905	0,4199	0,7606	0,7206	0,6759

Tabela B.8 - Porcentagem mássica dos componentes do sistema com óleo de coco - Valores calculados com parâmetros UNIFAC-LLE.

	1i	2i	3ci	1s	2s	3s
MPP	0,0046	0,0046	0,0045	0,0020	0,0020	0,0020
LLiP	0,0084	0,0084	0,0083	0,0003	0,0003	0,0003
MOP	0,0100	0,0100	0,0098	0,0011	0,0011	0,0012
CpCpL	0,0045	0,0044	0,0045	0,0037	0,0036	0,0037
LLiM	0,0150	0,0150	0,0148	0,0006	0,0006	0,0006
OOL	0,0169	0,0170	0,0167	0,0005	0,0006	0,0006
CpCL	0,0081	0,0081	0,0081	0,0062	0,0061	0,0062
PPL	0,0141	0,0140	0,0139	0,0065	0,0065	0,0065
LLiL	0,0231	0,0232	0,0228	0,0009	0,0009	0,0010
CLO	0,0209	0,0209	0,0206	0,0032	0,0032	0,0032
CpLO	0,0202	0,0202	0,0199	0,0033	0,0033	0,0033
LOP	0,0259	0,0259	0,0255	0,0032	0,0032	0,0032
LOM	0,0486	0,0486	0,0479	0,0064	0,0064	0,0065
LMP	0,0365	0,0363	0,0362	0,0181	0,0180	0,0182
CpLL	0,0413	0,0411	0,0412	0,0292	0,0290	0,0293
LOL	0,0848	0,0849	0,0836	0,0119	0,0120	0,0122
LLC	0,0527	0,0524	0,0525	0,0347	0,0345	0,0348
LLP	0,0715	0,0712	0,0710	0,0380	0,0378	0,0382
LLM	0,1077	0,1072	0,1071	0,0615	0,0612	0,0618
LLL	0,1322	0,1315	0,1315	0,0811	0,0806	0,0814
E-Caproato	0,0000	0,0020	0,0041	0,0000	0,0022	0,0046
Etanol	0,2532	0,2532	0,2553	0,6877	0,6870	0,6813

Tabela B.9 - Porcentagem mássica dos componentes do sistema com óleo de coco - Valores calculados com parâmetros UNIFAC-BESSA.

	1i	2i	3ci	1s	2s	3s
MPP	0,0042	0,0042	0,0041	0,0017	0,0017	0,0017
LLiP	0,0049	0,0049	0,0049	0,0023	0,0024	0,0024
MOP	0,0067	0,0067	0,0066	0,0027	0,0027	0,0028
CpCpL	0,0044	0,0044	0,0044	0,0035	0,0035	0,0035
LLiM	0,0087	0,0086	0,0085	0,0044	0,0045	0,0045
OOL	0,0101	0,0101	0,0100	0,0044	0,0045	0,0045
CpCL	0,0079	0,0078	0,0079	0,0059	0,0058	0,0059
PPL	0,0130	0,0129	0,0127	0,0056	0,0057	0,0057
LLiL	0,0131	0,0131	0,0129	0,0072	0,0073	0,0073
CLO	0,0135	0,0134	0,0133	0,0074	0,0075	0,0075
CpLO	0,0129	0,0128	0,0127	0,0076	0,0077	0,0077
LOP	0,0173	0,0172	0,0169	0,0075	0,0076	0,0077
LOM	0,0321	0,0319	0,0315	0,0151	0,0152	0,0154
LMP	0,0339	0,0337	0,0333	0,0159	0,0160	0,0162
CpLL	0,0399	0,0396	0,0396	0,0274	0,0274	0,0276
LOL	0,0555	0,0551	0,0546	0,0282	0,0284	0,0286
LLC	0,0506	0,0502	0,0500	0,0321	0,0322	0,0324
LLP	0,0670	0,0666	0,0659	0,0339	0,0341	0,0344
LLM	0,1017	0,1010	0,1002	0,0555	0,0558	0,0562
LLL	0,1258	0,1249	0,1241	0,0741	0,0743	0,0749
E-Caproato	0,0000	0,0020	0,0043	0,0000	0,0022	0,0046
Etanol	0,3768	0,3788	0,3817	0,6575	0,6536	0,6484

APÊNDICE C – Partição multicomponente nas fases – composição das classes de compostos graxos: TAGs, DAGs, MAGs e ácidos graxos livres normalizadas em base livre dos outros componentes

Tabela C.1 - Porcentagem mássica de TAGs, DAGs e ácidos graxos livres em base livre dos outros componentes do sistema com azeite de oliva – Valores experimentais

	1ai	2ai	3ai	4ai	5ai	6ai	1as	2as	3as	4as	5as	6as
Triacilgliceróis												
LiLiLi	0,0064	0,0056	0,0059	0,0060	0,0059	0,0051	0,0123	0,0101	0,0071	0,0103	0,0095	0,0101
POS	0,0151	0,0151	0,0134	0,0130	0,0156	0,0130	0,0097	0,0106	0,0104	0,0111	0,0125	0,0131
PLiP	0,0187	0,0189	0,0169	0,0167	0,0194	0,0169	0,0174	0,0192	0,0188	0,0189	0,0194	0,0200
PLiLi	0,0214	0,0202	0,0196	0,0198	0,0209	0,0185	0,0286	0,0273	0,0241	0,0273	0,0265	0,0276
SOO	0,0368	0,0366	0,0350	0,0343	0,0369	0,0339	0,0260	0,0266	0,0271	0,0281	0,0306	0,0312
OLiLi	0,0437	0,0409	0,0431	0,0442	0,0415	0,0407	0,0676	0,0591	0,0563	0,0597	0,0561	0,0578
POP	0,0528	0,0538	0,0476	0,0462	0,0553	0,0482	0,0395	0,0453	0,0431	0,0447	0,0479	0,0491
POLi	0,1109	0,1101	0,1065	0,1069	0,1111	0,1063	0,1192	0,1200	0,1226	0,1194	0,1190	0,1218
OOLi	0,1668	0,1643	0,1726	0,1758	0,1624	0,1719	0,2041	0,1906	0,2012	0,1912	0,1841	0,1842
POO	0,2426	0,2465	0,2376	0,2344	0,2477	0,2404	0,2048	0,2197	0,2153	0,2180	0,2248	0,2238
OOO	0,2847	0,2882	0,3019	0,3026	0,2833	0,3050	0,2706	0,2716	0,2741	0,2714	0,2697	0,2612
Diacilgliceróis												
OO	0,4357	0,4395	0,4524	0,4529	0,4345	0,4559	0,4174	0,4192	0,4239	0,4191	0,4182	0,4096
OLi	0,1782	0,1743	0,1801	0,1831	0,1738	0,1780	0,2218	0,2074	0,2134	0,2080	0,2007	0,2029
PO	0,2368	0,2398	0,2280	0,2250	0,2421	0,2301	0,2040	0,2181	0,2146	0,2166	0,2236	0,2249
OS	0,0297	0,0296	0,0279	0,0273	0,0300	0,0271	0,0207	0,0214	0,0217	0,0225	0,0247	0,0253
PLi	0,0632	0,0622	0,0593	0,0595	0,0634	0,0586	0,0698	0,0704	0,0688	0,0700	0,0696	0,0718
LiLi	0,0282	0,0260	0,0270	0,0275	0,0268	0,0250	0,0446	0,0391	0,0340	0,0395	0,0372	0,0387
PP	0,0232	0,0236	0,0209	0,0204	0,0242	0,0211	0,0185	0,0209	0,0201	0,0206	0,0218	0,0224
PS	0,0050	0,0050	0,0044	0,0043	0,0051	0,0043	0,0032	0,0035	0,0034	0,0037	0,0041	0,0043
Ácidos graxos												
P	0,1594	0,1605	0,1509	0,1489	0,1629	0,1516	0,1415	0,1503	0,1470	0,1494	0,1542	0,1567
Po	0,0104	0,0106	0,0101	0,0102	0,0107	0,0101	0,0107	0,0116	0,0112	0,0113	0,0110	0,0109
S	0,0241	0,0238	0,0224	0,0221	0,0242	0,0217	0,0184	0,0186	0,0188	0,0197	0,0212	0,0220
O	0,6602	0,6638	0,6735	0,6739	0,6599	0,6767	0,6467	0,6494	0,6507	0,6486	0,6471	0,6394
Li	0,1333	0,1302	0,1321	0,1343	0,1303	0,1307	0,1679	0,1565	0,1649	0,1573	0,1524	0,1561
Le	0,0082	0,0070	0,0072	0,0071	0,0077	0,0058	0,0123	0,0110	0,0045	0,0112	0,0108	0,0112
Ga	0,0044	0,0042	0,0038	0,0035	0,0044	0,0033	0,0025	0,0025	0,0029	0,0026	0,0034	0,0036

Tabela C.2 - Porcentagem mássica de TAGs, DAGs e ácidos graxos livres em base livre dos outros componentes do sistema com azeite de oliva – Valores calculados com parâmetros UNIFAC-LLE

	1ai	2ai	3ai	4ai	5ai	6ai	1as	2as	3as	4as	5as	6as
Triacilgliceróis												
LiLiLi	0,0055	0,0055	0,0055	0,0055	0,0055	0,0055	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
POS	0,0139	0,0139	0,0139	0,0138	0,0138	0,0138	0,0556	0,0547	0,0543	0,0532	0,0529	0,0519
PLiP	0,0179	0,0179	0,0179	0,0178	0,0178	0,0178	0,0314	0,0316	0,0312	0,0311	0,0310	0,0305
PLiLi	0,0195	0,0195	0,0195	0,0196	0,0196	0,0196	0,0042	0,0043	0,0043	0,0048	0,0051	0,0051
SOO	0,0351	0,0351	0,0351	0,0350	0,0350	0,0350	0,0472	0,0470	0,0471	0,0478	0,0478	0,0480
OLiLi	0,0406	0,0406	0,0406	0,0406	0,0407	0,0407	0,0031	0,0034	0,0036	0,0036	0,0036	0,0039
POP	0,0509	0,0509	0,0508	0,0506	0,0505	0,0503	0,2338	0,2291	0,2254	0,2204	0,2166	0,2124
POLi	0,1073	0,1073	0,1073	0,1073	0,1074	0,1074	0,0629	0,0641	0,0645	0,0657	0,0666	0,0674
OOLi	0,1658	0,1659	0,1660	0,1661	0,1662	0,1663	0,0325	0,0342	0,0348	0,0358	0,0366	0,0378
POO	0,2450	0,2449	0,2449	0,2448	0,2446	0,2445	0,3763	0,3752	0,3761	0,3757	0,3757	0,3758
OOO	0,2985	0,2986	0,2987	0,2988	0,2989	0,2990	0,1530	0,1564	0,1587	0,1619	0,1642	0,1673
Diacilgliceróis												
OO	0,4644	0,4658	0,4668	0,4678	0,4689	0,4700	0,3152	0,3226	0,3287	0,3345	0,3414	0,3488
OLi	0,1881	0,1900	0,1916	0,1932	0,1953	0,1976	0,0487	0,0511	0,0533	0,0548	0,0573	0,0596
PO	0,2135	0,2108	0,2085	0,2062	0,2033	0,2003	0,4327	0,4288	0,4239	0,4190	0,4135	0,4073
OS	0,0261	0,0259	0,0256	0,0254	0,0250	0,0247	0,0458	0,0457	0,0457	0,0452	0,0458	0,0453
PLi	0,0615	0,0616	0,0617	0,0617	0,0619	0,0619	0,0473	0,0484	0,0495	0,0500	0,0504	0,0519
LiLi	0,0282	0,0286	0,0289	0,0292	0,0297	0,0301	0,0029	0,0027	0,0025	0,0036	0,0034	0,0033
PP	0,0148	0,0143	0,0139	0,0135	0,0131	0,0126	0,0903	0,0847	0,0812	0,0774	0,0745	0,0706
PS	0,0032	0,0031	0,0030	0,0029	0,0028	0,0027	0,0172	0,0161	0,0152	0,0155	0,0137	0,0132
Ácidos graxos												
P	0,1053	0,1040	0,1029	0,1023	0,1010	0,1000	0,2783	0,2723	0,2673	0,2633	0,2573	0,2519
Po	0,0105	0,0104	0,0105	0,0104	0,0104	0,0104	0,0101	0,0100	0,0101	0,0101	0,0102	0,0103
S	0,0162	0,0160	0,0158	0,0157	0,0156	0,0153	0,0378	0,0364	0,0366	0,0354	0,0357	0,0347
O	0,6955	0,6952	0,6948	0,6944	0,6937	0,6931	0,6146	0,6211	0,6242	0,6278	0,6318	0,6362
Li	0,1587	0,1605	0,1619	0,1630	0,1649	0,1666	0,0542	0,0552	0,0567	0,0582	0,0599	0,0617
Le	0,0096	0,0097	0,0099	0,0099	0,0102	0,0104	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013
Ga	0,0042	0,0042	0,0042	0,0042	0,0042	0,0042	0,0038	0,0038	0,0038	0,0038	0,0038	0,0039

Tabela C.3 - Porcentagem mássica de TAGs, DAGs e ácidos graxos livres em base livre dos outros componentes do sistema com azeite de oliva - Valores calculados com parâmetros UNIFAC-BESSA

	1ai	2ai	3ai	4ai	5ai	6ai	1as	2as	3as	4as	5as	6as
Triacilgliceróis												
LiLiLi	0,0054	0,0054	0,0054	0,0054	0,0054	0,0054	0,0064	0,0063	0,0062	0,0060	0,0059	0,0058
POS	0,0141	0,0141	0,0141	0,0141	0,0141	0,0141	0,0131	0,0133	0,0134	0,0135	0,0136	0,0137
PLiP	0,0177	0,0176	0,0175	0,0175	0,0174	0,0173	0,0208	0,0206	0,0204	0,0201	0,0199	0,0196
PLiLi	0,0192	0,0192	0,0191	0,0191	0,0191	0,0190	0,0227	0,0223	0,0220	0,0217	0,0214	0,0210
SOO	0,0357	0,0358	0,0359	0,0360	0,0361	0,0362	0,0284	0,0291	0,0296	0,0303	0,0309	0,0316
OLiLi	0,0402	0,0402	0,0402	0,0401	0,0401	0,0401	0,0439	0,0433	0,0429	0,0424	0,0420	0,0416
POP	0,0509	0,0508	0,0507	0,0506	0,0505	0,0503	0,0554	0,0553	0,0552	0,0551	0,0548	0,0545
POLi	0,1064	0,1063	0,1061	0,1060	0,1058	0,1056	0,1160	0,1152	0,1145	0,1137	0,1129	0,1120
OOLi	0,1654	0,1655	0,1655	0,1656	0,1657	0,1658	0,1669	0,1663	0,1658	0,1653	0,1650	0,1648
POO	0,2451	0,2450	0,2449	0,2447	0,2446	0,2443	0,2469	0,2474	0,2477	0,2480	0,2481	0,2481
OOO	0,2998	0,3002	0,3005	0,3008	0,3013	0,3018	0,2796	0,2810	0,2823	0,2839	0,2854	0,2873
Diacilgliceróis												
OO	0,4551	0,4556	0,4560	0,4563	0,4567	0,4571	0,4342	0,4356	0,4364	0,4375	0,4389	0,4403
OLi	0,1724	0,1722	0,1721	0,1720	0,1718	0,1716	0,1778	0,1775	0,1773	0,1771	0,1766	0,1765
PO	0,2339	0,2336	0,2334	0,2332	0,2330	0,2329	0,2409	0,2407	0,2405	0,2404	0,2399	0,2393
OS	0,0292	0,0292	0,0293	0,0292	0,0293	0,0292	0,0258	0,0258	0,0263	0,0265	0,0268	0,0271
PLi	0,0582	0,0581	0,0581	0,0581	0,0581	0,0581	0,0649	0,0644	0,0640	0,0633	0,0630	0,0624
LiLi	0,0248	0,0248	0,0248	0,0249	0,0249	0,0250	0,0276	0,0271	0,0271	0,0268	0,0265	0,0263
PP	0,0218	0,0217	0,0217	0,0216	0,0215	0,0215	0,0244	0,0242	0,0239	0,0238	0,0238	0,0235
PS	0,0047	0,0047	0,0046	0,0047	0,0047	0,0046	0,0044	0,0047	0,0045	0,0046	0,0045	0,0047
Ácidos graxos												
P	0,1519	0,1517	0,1517	0,1516	0,1517	0,1517	0,1604	0,1600	0,1599	0,1601	0,1596	0,1591
Po	0,0099	0,0099	0,0097	0,0099	0,0097	0,0099	0,0111	0,0113	0,0109	0,0111	0,0107	0,0110
S	0,0237	0,0237	0,0235	0,0236	0,0235	0,0234	0,0215	0,0213	0,0218	0,0216	0,0221	0,0219
O	0,6797	0,6795	0,6795	0,6789	0,6788	0,6780	0,6650	0,6656	0,6654	0,6660	0,6673	0,6680
Li	0,1240	0,1243	0,1247	0,1249	0,1252	0,1257	0,1309	0,1305	0,1304	0,1301	0,1294	0,1289
Le	0,0067	0,0067	0,0066	0,0068	0,0067	0,0069	0,0074	0,0075	0,0077	0,0072	0,0074	0,0075
Ga	0,0042	0,0043	0,0043	0,0043	0,0044	0,0044	0,0037	0,0038	0,0039	0,0039	0,0034	0,0034

Tabela C.4 - Porcentagem mássica de TAGs e DAGs em base livre dos outros componentes do sistema com óleo de girassol – Valores experimentais

	1i	2i	3i	4i	5i	6i	1s	2s	3s	4s	5s	6s
Triacilgliceróis												
PLiP	0,0071	0,0072	0,0070	0,0071	0,0072	0,0073	0,0073	0,0074	0,0076	0,0075	0,0070	0,0074
SOO	0,0120	0,0125	0,0125	0,0125	0,0120	0,0124	0,0084	0,0088	0,0095	0,0090	0,0095	0,0096
POO	0,0272	0,0277	0,0278	0,0279	0,0278	0,0277	0,0240	0,0247	0,0259	0,0248	0,0249	0,0256
OOO	0,0674	0,0687	0,0696	0,0694	0,0679	0,0681	0,0542	0,0556	0,0588	0,0560	0,0588	0,0590
PLiLi	0,0772	0,0773	0,0755	0,0760	0,0770	0,0779	0,0826	0,0828	0,0820	0,0831	0,0794	0,0810
POLi	0,0788	0,0793	0,0792	0,0793	0,0801	0,0796	0,0768	0,0779	0,0797	0,0780	0,0766	0,0783
OOLi	0,2013	0,2021	0,2036	0,2044	0,2031	0,2012	0,1829	0,1847	0,1902	0,1846	0,1901	0,1895
LiLiLi	0,2094	0,2076	0,2054	0,2047	0,2055	0,2084	0,2414	0,2368	0,2251	0,2367	0,2315	0,2298
OLiLi	0,3194	0,3177	0,3194	0,3187	0,3195	0,3174	0,3223	0,3212	0,3211	0,3204	0,3220	0,3198
Diacilgliceróis												
OO	0,1479	0,1498	0,1516	0,1514	0,1492	0,1489	0,1263	0,1287	0,1344	0,1291	0,1340	0,1342
OLi	0,3742	0,3737	0,3764	0,3759	0,3758	0,3730	0,3632	0,3640	0,3682	0,3634	0,3677	0,3663
PO	0,0439	0,0443	0,0444	0,0445	0,0447	0,0445	0,0411	0,0419	0,0433	0,0420	0,0417	0,0427
OS	0,0080	0,0083	0,0083	0,0083	0,0080	0,0082	0,0056	0,0058	0,0064	0,0060	0,0064	0,0064
PLi	0,0816	0,0818	0,0805	0,0809	0,0819	0,0824	0,0846	0,0852	0,0854	0,0854	0,0822	0,0841
LiLi	0,3421	0,3397	0,3365	0,3367	0,3380	0,3406	0,3769	0,3720	0,3600	0,3717	0,3658	0,3639
PP	0,0023	0,0023	0,0023	0,0023	0,0023	0,0024	0,0024	0,0024	0,0025	0,0024	0,0023	0,0024

Tabela C.5 - Porcentagem mássica de TAGs e DAGs em base livre dos outros componentes do sistema com óleo de girassol – Valores calculados com parâmetros UNIFAC-LLE

	1i	2i	3i	4i	5i	6i	1s	2s	3s	4s	5s	6s
Triacilgliceróis												
PLiP	0,0069	0,0069	0,0069	0,0069	0,0069	0,0069	0,0381	0,0344	0,0290	0,0292	0,0277	0,0245
SOO	0,0118	0,0118	0,0118	0,0118	0,0118	0,0118	0,0476	0,0420	0,0387	0,0380	0,0353	0,0334
POO	0,0268	0,0268	0,0268	0,0267	0,0267	0,0267	0,1238	0,1107	0,1032	0,0994	0,0907	0,0869
OOO	0,0673	0,0673	0,0673	0,0673	0,0673	0,0673	0,1333	0,1298	0,1258	0,1228	0,1184	0,1158
PLiLi	0,0758	0,0758	0,0758	0,0758	0,0758	0,0758	0,0857	0,0878	0,0871	0,0877	0,0907	0,0913
POLi	0,0779	0,0778	0,0778	0,0778	0,0778	0,0778	0,1762	0,1679	0,1645	0,1608	0,1562	0,1514
OOLi	0,2026	0,2026	0,2026	0,2026	0,2026	0,2026	0,1952	0,2023	0,2065	0,2076	0,2091	0,2116
LiLiLi	0,2094	0,2094	0,2094	0,2094	0,2094	0,2094	0,0476	0,0573	0,0645	0,0673	0,0756	0,0802
OLiLi	0,3217	0,3217	0,3217	0,3217	0,3217	0,3217	0,1524	0,1679	0,1806	0,1871	0,1965	0,2049
Diacilgliceróis												
OO	0,1440	0,1434	0,1432	0,1430	0,1427	0,1426	0,2327	0,2260	0,2222	0,2174	0,2143	0,2099
OLi	0,3796	0,3798	0,3796	0,3796	0,3796	0,3795	0,3019	0,3164	0,3232	0,3285	0,3348	0,3416
PO	0,0385	0,0381	0,0382	0,0380	0,0379	0,0379	0,1447	0,1299	0,1212	0,1159	0,1116	0,1029
OS	0,0071	0,0071	0,0071	0,0071	0,0071	0,0071	0,0252	0,0226	0,0202	0,0193	0,0179	0,0165
PLi	0,0772	0,0767	0,0766	0,0764	0,0761	0,0760	0,1447	0,1412	0,1364	0,1353	0,1295	0,1276
LiLi	0,3518	0,3533	0,3537	0,3543	0,3551	0,3554	0,1384	0,1525	0,1667	0,1739	0,1830	0,1934
PP	0,0017	0,0016	0,0017	0,0016	0,0017	0,0016	0,0126	0,0113	0,0101	0,0097	0,0089	0,0082

Tabela C.6 - Porcentagem mássica de TAGs e DAGs em base livre dos outros componentes do sistema com óleo de girassol -- Valores calculados com parâmetros UNIFAC-BESSA

	1i	2i	3i	4i	5i	6i	1s	2s	3s	4s	5s	6s
Triacilgliceróis												
PLiP	0,0079	0,0079	0,0079	0,0078	0,0078	0,0078	0,0103	0,0102	0,0102	0,0101	0,0100	0,0100
SOO	0,0117	0,0117	0,0117	0,0117	0,0117	0,0117	0,0113	0,0114	0,0115	0,0115	0,0115	0,0116
POO	0,0269	0,0269	0,0269	0,0268	0,0268	0,0267	0,0303	0,0302	0,0302	0,0301	0,0301	0,0300
OOO	0,0661	0,0661	0,0661	0,0661	0,0661	0,0661	0,0640	0,0642	0,0644	0,0645	0,0647	0,0648
PLiLi	0,0719	0,0718	0,0717	0,0716	0,0715	0,0715	0,0810	0,0806	0,0803	0,0801	0,0798	0,0796
POLi	0,0740	0,0738	0,0738	0,0737	0,0735	0,0735	0,0833	0,0829	0,0827	0,0826	0,0824	0,0822
OOLi	0,2034	0,2035	0,2035	0,2036	0,2036	0,2036	0,1972	0,1977	0,1980	0,1982	0,1986	0,1988
LiLiLi	0,2121	0,2122	0,2123	0,2124	0,2125	0,2126	0,2062	0,2061	0,2059	0,2059	0,2058	0,2057
OLiLi	0,3259	0,3261	0,3262	0,3262	0,3264	0,3265	0,3164	0,3167	0,3168	0,3170	0,3172	0,3173
Diacilgliceróis												
OO	0,1502	0,1505	0,1505	0,1506	0,1508	0,1507	0,1386	0,1398	0,1404	0,1406	0,1406	0,1414
OLi	0,3695	0,3684	0,3682	0,3677	0,3672	0,3668	0,3971	0,3954	0,3953	0,3945	0,3940	0,3938
PO	0,0416	0,0415	0,0415	0,0414	0,0413	0,0412	0,0451	0,0447	0,0447	0,0445	0,0445	0,0444
OS	0,0080	0,0079	0,0080	0,0080	0,0079	0,0080	0,0077	0,0074	0,0071	0,0078	0,0077	0,0074
PLi	0,0762	0,0760	0,0760	0,0759	0,0759	0,0759	0,0816	0,0819	0,0816	0,0813	0,0814	0,0807
LiLi	0,3521	0,3532	0,3534	0,3538	0,3546	0,3549	0,3265	0,3275	0,3278	0,3281	0,3287	0,3294
PP	0,0024	0,0024	0,0024	0,0024	0,0024	0,0024	0,0034	0,0033	0,0031	0,0031	0,0031	0,0030

Tabela C.7 - Porcentagem mássica de TAGs em base livre dos outros componentes do sistema com óleo de coco – Valores experimentais

	1ci	2ci	3ci	1cs	2cs	3cs
Triacilgliceróis						
MPP	0,0136	0,0104	0,0097	0,0101	0,0089	0,0092
LLiP	0,0133	0,0103	0,0098	0,0097	0,0087	0,0090
MOP	0,0240	0,0168	0,0156	0,0162	0,0138	0,0144
CpCpL	0,0047	0,0032	0,0037	0,0063	0,0042	0,0038
LLiM	0,0198	0,0160	0,0156	0,0158	0,0143	0,0145
OOL	0,0312	0,0231	0,0217	0,0217	0,0191	0,0198
CpCL	0,0077	0,0067	0,0074	0,0103	0,0086	0,0079
PPL	0,0342	0,0289	0,0275	0,0280	0,0259	0,0266
LLiL	0,0222	0,0221	0,0218	0,0198	0,0204	0,0206
CLO	0,0237	0,0202	0,0203	0,0224	0,0203	0,0201
CpLO	0,0233	0,0165	0,0171	0,0224	0,0172	0,0167
LOP	0,0510	0,0394	0,0373	0,0380	0,0337	0,0348
LOM	0,0750	0,0647	0,0623	0,0629	0,0585	0,0598
LMP	0,0711	0,0673	0,0653	0,0649	0,0633	0,0644
CpLL	0,0413	0,0403	0,0437	0,0537	0,0482	0,0457
LOL	0,1009	0,0996	0,0980	0,0929	0,0938	0,0951
LLC	0,0545	0,0589	0,0621	0,0681	0,0678	0,0654
LLP	0,1136	0,1194	0,1181	0,1147	0,1172	0,1183
LLM	0,1379	0,1601	0,1615	0,1548	0,1659	0,1656
LLL	0,1371	0,1760	0,1814	0,1674	0,1901	0,1882

Tabela C.8 Porcentagem mássica de TAGs em base livre dos outros componentes do sistema com óleo de coco – Valores calculados com parâmetros UNIFAC-LLE

	1ci	2ci	3ci	1cs	2cs	3cs
Triacilgliceróis						
MPP	0,0061	0,0061	0,0061	0,0063	0,0063	0,0063
LLiP	0,0112	0,0113	0,0112	0,0009	0,0009	0,0010
MOP	0,0133	0,0134	0,0132	0,0036	0,0037	0,0037
CpCpL	0,0060	0,0060	0,0060	0,0117	0,0117	0,0117
LLiM	0,0200	0,0202	0,0199	0,0018	0,0018	0,0019
OOL	0,0227	0,0228	0,0226	0,0018	0,0018	0,0018
CpCL	0,0109	0,0108	0,0109	0,0198	0,0197	0,0197
PPL	0,0188	0,0188	0,0188	0,0207	0,0208	0,0208
LLiL	0,0310	0,0312	0,0308	0,0030	0,0030	0,0031
CLO	0,0280	0,0281	0,0279	0,0101	0,0102	0,0103
CpLO	0,0270	0,0271	0,0269	0,0105	0,0106	0,0106
LOP	0,0347	0,0348	0,0345	0,0101	0,0102	0,0103
LOM	0,0651	0,0653	0,0647	0,0204	0,0206	0,0207
LMP	0,0488	0,0488	0,0489	0,0578	0,0578	0,0578
CpLL	0,0553	0,0551	0,0556	0,0936	0,0934	0,0933
LOL	0,1136	0,1140	0,1129	0,0383	0,0386	0,0389
LLC	0,0706	0,0704	0,0709	0,1112	0,1110	0,1109
LLP	0,0957	0,0956	0,0959	0,1218	0,1217	0,1216
LLM	0,1442	0,1439	0,1446	0,1970	0,1968	0,1966
LLL	0,1770	0,1765	0,1776	0,2596	0,2593	0,2591

Tabela C.9 Porcentagem mássica de TAGs em base livre dos outros componentes do sistema com óleo de coco - Valores calculados com parâmetros UNIFAC-BESSA

	1ci	2ci	3ci	1cs	2cs	3cs
Triacilgliceróis						
MPP	0,0067	0,0067	0,0067	0,0049	0,0050	0,0050
LLiP	0,0079	0,0079	0,0079	0,0068	0,0068	0,0069
MOP	0,0107	0,0108	0,0107	0,0079	0,0080	0,0080
CpCpL	0,0070	0,0070	0,0071	0,0103	0,0102	0,0102
LLiM	0,0139	0,0139	0,0139	0,0129	0,0129	0,0129
OOL	0,0163	0,0163	0,0162	0,0130	0,0131	0,0131
CpCL	0,0127	0,0127	0,0128	0,0171	0,0170	0,0170
PPL	0,0208	0,0208	0,0207	0,0164	0,0165	0,0165
LLiL	0,0211	0,0211	0,0211	0,0211	0,0211	0,0211
CLO	0,0217	0,0217	0,0217	0,0217	0,0217	0,0217
CpLO	0,0207	0,0207	0,0208	0,0223	0,0223	0,0223
LOP	0,0277	0,0277	0,0276	0,0220	0,0221	0,0221
LOM	0,0515	0,0515	0,0513	0,0441	0,0443	0,0443
LMP	0,0544	0,0544	0,0542	0,0463	0,0465	0,0466
CpLL	0,0641	0,0640	0,0644	0,0800	0,0796	0,0795
LOL	0,0890	0,0890	0,0889	0,0823	0,0824	0,0825
LLC	0,0811	0,0811	0,0814	0,0938	0,0935	0,0935
LLP	0,1075	0,1075	0,1073	0,0988	0,0991	0,0991
LLM	0,1632	0,1632	0,1631	0,1620	0,1620	0,1620
LLL	0,2018	0,2018	0,2021	0,2162	0,2159	0,2159