



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

ARTHUR EDUARDO PASTORE DE LIMA

ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE
MISTURAS BINÁRIAS CONTENDO TRIACILGLICEROL E
SOLVENTE A DIFERENTES TEMPERATURAS

CAMPINAS

Agosto 2018

ARTHUR EDUARDO PASTORE DE LIMA

ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE
MISTURAS BINÁRIAS CONTENDO TRIACILGLICEROL E
SOLVENTE A DIFERENTES TEMPERATURAS

*Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia Química da Universidade
Estadual de Campinas como parte dos
requisitos exigidos para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química*

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Roberta Ceriani

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELO ALUNO ARTHUR
EDUARDO PASTORE DE LIMA, E
ORIENTADA PELA PROFA. DRA.
ROBERTA CERIANI

CAMPINAS

2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 132994/2018-6; FAPESP, 16/18253-0; FAPESP, 14/21252-0
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6403-8644>

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

L628e Lima, Arthur Eduardo Pastore de, 1994-
Estudo do equilíbrio líquido-líquido de misturas binárias contendo triacilglicerol e solvente a diferentes temperaturas / Arthur Eduardo Pastore de Lima. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Roberta Ceriani.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Equilíbrio líquido-líquido. 2. Triacilglicerol. 3. UNIFAC, Método. I. Ceriani, Roberta, 1976-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Study of the liquid-liquid equilibrium of binary mixtures containing triacylglycerol and solvent at different temperatures

Palavras-chave em inglês:

Liquid-liquid equilibrium

Triacylglycerol

UNIFAC method

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Roberta Ceriani [Orientador]

Leonardo Vasconcelos Fregolente

Eduardo Augusto Caldas Batista

Data de defesa: 10-08-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Arthur Eduardo Pastore de Lima e aprovada em
10 de agosto de 2018 pela banca examinadora constituída pelos doutores*:

Prof^a Dr^a Roberta Ceriani
FEQ - UNICAMP

Prof. Dr. Leonardo Vasconcelos Fregolente
FEQ - UNICAMP

Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista
FEA - UNICAMP

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

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família: meus pais Ezequiel de Lima e Denise Pastore de Lima, e meu irmão Felipe Augusto Pastore de Lima. Dedico ainda este trabalho a nosso Senhor Jesus Cristo.

Buscai em primeiro lugar o Reino de Deus e a sua justiça e todas estas coisas vos serão dadas em acréscimo.

(Mt 6, 33)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus as graças recebidas e todas as oportunidades e pessoas colocadas em meu caminho, e a Jesus Cristo pela graça de perseverar até o fim.

A minha orientadora Roberta Ceriani pela dedicação a este trabalho, pelo incentivo e principalmente pela confiança depositada em mim para realizar este trabalho.

A FAPESP e CNPq, pelo suporte financeiro e bolsa de mestrado concedida.

A minha família por todo o carinho, em especial: minha mãe, Denise Pastore de Lima, pelo incentivo; meu pai, Ezequiel de Lima, pelo suporte; e meu irmão, Felipe Augusto Pastore de Lima, pela força.

A todos os amigos que fiz durante esses anos de UNICAMP.

Aos amigos e colegas do LPT, pelo ambiente de companheirismo e por toda ajuda no desenvolvimento das atividades.

A todos que contribuíram de alguma forma para este trabalho, em especial as orações por mim na intenção deste trabalho.

RESUMO

Devido aos inconvenientes causados pelos métodos comumente empregados na desacidificação de óleos vegetais na indústria, a aplicação da extração líquido-líquido para esta finalidade vem ganhando espaço na literatura. Esta técnica oferece diversas vantagens em comparação aos processos tradicionais de refino de óleos, por poder ser aplicada em condições ambientes de temperatura e pressão. Porém, apesar da literatura reportar diversos estudos do uso do etanol como solvente para desacidificação e desodorização de óleos vegetais, há ainda diversas lacunas, como o estudo de diferentes solventes e também do efeito do tamanho da cadeia carbônica lateral dos triacilgliceróis no equilíbrio líquido-líquido de sistemas graxos. Além disso, o uso de simulação e ferramentas computacionais ainda é pouco empregado para o melhoramento e otimização de processos e dimensionamento de equipamentos na indústria de óleos, especialmente para as tecnologias de extração líquido-líquido, devido à baixa precisão dos métodos de estimativa dos coeficientes de atividade atualmente existentes. Assim, neste trabalho foram obtidos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo triacilgliceróis de diferentes cadeias carbônicas: triacetina, tributirina e tricaprilina com solventes polares (água e ácidos carboxílicos) em função da temperatura (15 a 50 °C). Os resultados indicaram que o aumento do tamanho da cadeia carbônica do triacilglicerol diminuiu a solubilidade entre as fases. Os dados experimentais foram bem ajustados pelo modelo UNIQUAC, com desvios globais entre 0,49 a 0,70%. Além disso, avaliou-se a capacidade preditiva de diferentes versões do método de contribuição de grupos UNIFAC: UNIFAC-LL, UNIFAC-Hirata, UNIFAC-Lyngby, UNIFAC-Dortmund e NIST-UNIFAC. De uma forma geral, os resultados indicaram que todos os métodos avaliados falharam parcialmente na descrição dos sistemas estudados, tanto na exatidão da composição predita quanto nos efeitos da temperatura sobre os dados de equilíbrio líquido-líquido, especialmente para as fases rica em solvente. Os desvios globais dos métodos preditivos para os sistemas estudados ficaram na faixa de 0,91 a 10,05%. A avaliação dos coeficientes de atividade indica uma especial dificuldade dos métodos UNIFAC em calcular com maior exatidão a contribuição residual dos coeficientes de atividade para os triacilgliceróis na região de baixa concentração, superestimando-os em diversas ordens de grandeza. Assim, sugere-se que o aprimoramento dos métodos UNIFAC, para descrição da interação dos grupos ésteres de componentes graxos, deve levar em conta dados de equilíbrio destes componentes em baixas concentrações, como dados de coeficiente de atividade à diluição infinita.

ABSTRACT

Methods commonly used in industry for the deacidification of vegetable oils have major drawbacks, increasing the interest in the liquid–liquid extraction for this purpose. This technique provides several advantages when compared to traditional processes applied in oil refining because it is usually carried out at room temperature and pressure. Although ethanol has been extensively studied for deacidification and deodorization of vegetable oils, gaps in literature include the study of different solvents, and the effect of triacylglycerol carbon chain length on the liquid–liquid equilibrium of fatty systems. Moreover, there is little use of simulation and computational tools for the development and optimization of processes and design of equipment in the oil industry, especially for liquid–liquid extraction technologies, due to low accuracy for estimating activity coefficients of existing models. Therefore, we obtained experimental liquid–liquid data for systems containing triacylglycerols of different carbon chain sizes: triacetin, tributyrin, and tricaprylin with polar solvents containing water and carboxylic acids as a function of temperature (15 to 50 °C). It was observed that the increase in carbon chain length on triacylglycerols decreased the solubility between phases. Experimental data were correlated by the UNIQUAC model, with global deviations of 0.49 to 0.70%. Furthermore, we evaluated the predictive capacity of different versions of the UNIFAC model: UNIFAC–LL, UNIFAC–Hirata, UNIFAC–Lyngby, UNIFAC–Dortmund, and NIST–UNIFAC. In general, all models partially failed to predict the experimental data of the systems studied on both composition and temperature's effect on the liquid–liquid equilibrium, especially for extract phases (rich in solvent). Global deviations reported for the predictive models were between 0.91 and 10.05%. The activity coefficients calculated using the UNIFAC models indicated especial difficulty in calculating the residual contribution of the activity coefficients for the triacylglycerols in the extract phase (low concentration region), overestimating in several orders of magnitude. Therefore, we suggest that the improvement of the UNIFAC could be carried out adjusting binary parameters for the interaction of ester groups of triacylglycerols, taking into account experimental data of lower compositions for the triacylglycerols, as infinite dilution activity coefficient data.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema das principais etapas presentes nas rotas de refino químico e físico.	23
Figura 2.2. Esquema de um diagrama Txx de uma mistura binária.	35
Figura 3.1. Esquema do cálculo das contribuições combinatorial e residual do coeficiente de atividade.	55
Figura 4.1. Dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas: (a) triacetina + água; (b) triacetina + cosolvente; (c) tributirina + cosolvente; (d) tricaprilina + cosolvente; (e) tricaprilina + ácido fórmico. Eixo das abcissas para os sistemas contendo cosolvente é a soma das frações mássicas da água e do ácido acético, conforme Tabelas 4.3 e 4.4.	63
Figura 4.2. Comparação entre os diagramas Tww para os sistemas triacetina + água (●) e triacetina + cosolvente (■).	65
Figura 4.3. Coeficientes de distribuição dos triacilgliceróis (a) e do solvente ou cosolvente (b) em função da temperatura. Coeficientes calculados pela Equação (3.7). Sistemas: triacetina + água (●); triacetina + cosolvente (■); tributirina + cosolvente (◆); tricaprilina + cosolvente (★); e tricaprilina + ácido fórmico (*).	67
Figura 4.4. Comparação entre os diagramas Tww para os sistemas triacetina + cosolvente (■); tributirina + cosolvente (◆); e tricaprilina + cosolvente (★).	68
Figura 4.5. Diagramas comparando os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido com modelo e métodos utilizados neste trabalho. Sistemas: (a) triacetina + água; (b) triacetina + cosolvente; (c) tributirina + cosolvente; (d) tricaprilina + cosolvente; (e) tricaprilina + ácido fórmico. Legenda: dados experimentais (●); UNIQUAC (—⊠—); UNIFAC–Dortmund (—△—); UNIFAC–LL (—▷—); UNIFAC–Lyngby (—□—); NIST–UNIFAC (—▽—); UNIFAC–Hirata (—◁—).	70
Figura 4.6. Diagramas Tww predito pelos métodos NIST–UNIFAC (a) e UNIFAC–Hirata (b) para os sistemas: triacetina + cosolvente (símbolos vazios); tributirina + cosolvente (símbolos semicheios); e tricaprilina + cosolvente (símbolos cheios).	72
Figura 4.7. Média dos valores de $\ln \gamma_i$ nas diferentes temperaturas estudadas, para cada componente em cada fase, para os diferentes métodos avaliados assim como para o modelo UNIQUAC. Componentes e fases: (a) TAG, fase rica em solvente; (b) TAG, fase rica em diluente; (c) água, fase rica em solvente; (d) água, fase rica em diluente; (e) ácido acético, fase rica em solvente; (f) ácido acético, fase rica em diluente. Legenda: triacetina + cosolvente (●); tributirina + cosolvente (■); tricaprilina + cosolvente (▲).	75
Figura 4.8. Média dos valores de $\ln \gamma_i^C$ e $\ln \gamma_i^R$ nas diferentes temperaturas estudadas, para cada componente em cada fase, para os diferentes métodos avaliados, assim como para o modelo UNIQUAC. Componentes e fases: (a) TAG, fase rica em solvente; (b) TAG, fase rica em diluente; (c) água, fase rica em solvente; (d) água, fase rica em diluente; (e) ácido acético, fase rica em solvente; (f) ácido acético, fase rica em diluente. A contribuição combinatorial é representada pelos símbolos vazios, enquanto que a contribuição residual pelos símbolos preenchidos. Legenda: triacetina + cosolvente (●); tributirina + cosolvente (■); tricaprilina + cosolvente (▲).	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Composição de ácidos graxos presentes nos óleos de palma, soja, canola e girassol, além do símbolo, nomenclatura e massa molar de cada ácido.	22
Tabela 2.2. Resumo do equacionamento das diferentes versões do método UNIFAC apresentadas.	42
Tabela 3.1. Pureza informada no rótulo do reagente, temperatura normal de ebulição ($T_{b,n}$), fabricante e identificação de cada um dos reagentes utilizados neste estudo.	47
Tabela 4.1. Resultados qualitativos de miscibilidade entre as misturas de triacilglicerol + solvente (ou cosolvente), na condição de temperatura indicada, em proporção volumétrica de 1:1.	58
Tabela 4.2. Predição qualitativa do comportamento da solubilidade dos sistemas binários estudado e número de concordâncias entre os resultados experimentais (Tabela 4.1) com as predições qualitativas.	59
Tabela 4.3. Composição em fração mássica das fases em equilíbrio para sistemas TAG e solventes para diferentes temperaturas. Componentes: triacetina (1), tricapriline (3), água (4) e ácido fórmico (6).	61
Tabela 4.4. Composição em fração mássica das fases em equilíbrio para sistemas TAG e cosolventes para diferentes temperaturas. Componentes: triacetina (1), tributirina (2), tricapriline (3), água (4) e ácido acético (5).	62
Tabela 4.5. Resultados de solubilidade entre triacetina e água reportados na literatura, em comparação com os dados experimentais desse trabalho. Componentes: triacetina (1) e água (4).	65
Tabela 4.6. Parâmetros de interação binária do modelo UNIQUAC, ajustados a partir dos dados experimentais. Componentes: triacetina (1), tributirina (2), tricapriline (3), água (4), ácido acético (5) e ácido fórmico (6).	69
Tabela 4.7. Desvios calculados pela Eq. (3.8) entre as frações mássicas experimentais e calculadas pelo modelo e métodos estudados, para as fases rica em diluente (D) e rica em solvente (S), assim como o desvio global (G), considerando ambas as fases.	71
Tabela A.1. Divisão de grupos dos componentes estudados, para as diferentes versões do método UNIFAC.	91
Tabela B.1. Modelagem do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas estudados, calculada pelo modelo UNIQUAC. Componentes: (1) triacetina; (2) tributirina; (3) tricapriline; (4) água; (5) ácido acético; e (6) ácido fórmico.	92
Tabela B.2. Predição do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas estudados, calculada pelo método UNIFAC-LL. Componentes: (1) triacetina; (2) tributirina; (3) tricapriline; (4) água; (5) ácido acético; e (6) ácido fórmico.	93
Tabela B.3. Predição do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas estudados, calculada pelo método UNIFAC-Hirata. Componentes: (1) triacetina; (2) tributirina; (3) tricapriline; (4) água; (5) ácido acético; e (6) ácido fórmico.	94
Tabela B.4. Predição do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas estudados, calculada pelo método UNIFAC-Lyngby. Componentes: (1) triacetina; (2) tributirina; (3) tricapriline; (4) água; (5) ácido acético; e (6) ácido fórmico.	95
Tabela B.5. Predição do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas estudados, calculada pelo método UNIFAC-Dortmund. Componentes: (1) triacetina; (2) tributirina; (3) tricapriline; (4) água; (5) ácido acético; e (6) ácido fórmico.	96

Tabela B.6. Predição do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas estudados, calculada pelo método NIST–UNIFAC.	97
Tabela B.7. Coeficientes de atividade calculados pelo método UNIQUAC (parâmetros ajustados). Componentes: (1) triacetina; (2) tributirina; (3) tricaprilina; (4) água; (5) ácido acético; e (6) ácido fórmico.	98
Tabela B.8. Predição dos coeficientes de atividade de cada componente, calculado pelo método UNIFAC–LL. Componentes: (1) triacetina; (2) tributirina; (3) tricaprilina; (4) água; (5) ácido acético; e (6) ácido fórmico.	99
Tabela B.9. Predição dos coeficientes de atividade de cada componente, calculado pelo método UNIFAC–Hirata. Componentes: (1) triacetina; (2) tributirina; (3) tricaprilina; (4) água; (5) ácido acético; e (6) ácido fórmico.	100
Tabela B.10. Predição dos coeficientes de atividade de cada componente, calculado pelo método UNIFAC–Lyngby. Componentes: (1) triacetina; (2) tributirina; (3) tricaprilina; (4) água; (5) ácido acético; e (6) ácido fórmico.	101
Tabela B.11. Predição dos coeficientes de atividade de cada componente, calculado pelo método UNIFAC–Dortmund. Componentes: (1) triacetina; (2) tributirina; (3) tricaprilina; (4) água; (5) ácido acético; e (6) ácido fórmico.	102
Tabela B.12. Predição dos coeficientes de atividade de cada componente, calculado pelo método NIST–UNIFAC. Componentes: (1) triacetina; (2) tributirina; (3) tricaprilina; (4) água; (5) ácido acético; e (6) ácido fórmico.	103
Tabela I.1. Parâmetros de área superficial e volume dos componentes para o modelo UNIQUAC.	104
Tabela I.2. Parâmetros de área superficial e volume dos subgrupos funcionais para as diferentes versões do método UNIFAC.	104
Tabela I.3. Parâmetros de interação binária entre grupos para o método UNIFAC–LL.	105
Tabela I.4. Parâmetros de interação binária entre grupos para o método UNIFAC–Hirata.	105
Tabela I.5. Parâmetros de interação binária entre grupos para o método UNIFAC–Lyngby.	106
Tabela I.6. Parâmetros de interação binária entre grupos para o método UNIFAC–Dortmund.	107
Tabela I.7. Parâmetros de interação binária entre grupos para o método NIST–UNIFAC.	108

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3-MCPD	3-cloropropano-1,2-diol
ASOG	<i>Analytical Solutions of Groups</i>
DAG	Diacilglicerol
DDB	Banco de dados de Dortmund (<i>Dortmund data bank</i>)
ExTrAE	Laboratório de Extração, Termodinâmica aplicada e Equilíbrio
HPV	Proteína vegetal hidrolisada por via ácida
ICH	<i>International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MAG	Monoacilglicerol
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NRTL	<i>Non Random Two Liquid</i>
PRDC	Extrator de discos rotativos perfurados
TAG	Triacilglicerol
T _{ww}	Temperatura-fração mássica
T _{xx}	Temperatura-fração molar
UNIFAC	<i>UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient</i>
UNIQUAC	<i>UNIversal QUAsiChemical</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras latinas

a_{mk}	Parâmetro de interação binária entre os grupos m e k (UNIFAC)
b_{mk}	Parâmetro de interação binária entre os grupos m e k (UNIFAC)
c_{mk}	Parâmetro de interação binária entre os grupos m e k (UNIFAC)
a_{ij}	Parâmetro ajustável do modelos UNIQUAC
b_{ij}	Parâmetro ajustável do modelos UNIQUAC
c_{ij}	Parâmetro ajustável do modelos UNIQUAC
d_{ij}	Parâmetro ajustável do modelos UNIQUAC
e_{ij}	Parâmetro ajustável do modelos UNIQUAC
C_i	Concentração molar do componente i
Cp^E	Capacidade calorífica excesso
f_i	Fugacidade do componente i
f_i^0	Fugacidade do componente i puro
h^E	Entalpia excesso
l_i	Parâmetro auxiliar (UNIQUAC, UNIFAC)
m_i	Massa do componente i
MW_i	Massa molar do componente i
N	Número total de componentes
q_i	Área superficial relativa do componente i (UNIQUAC, UNIFAC)
Q_k	Área superficial relativa do grupo k
r_i	Volume molecular relativo do componente i (UNIQUAC, UNIFAC)
R	Constante universal dos gases
R_k	Volume relativo do grupo k
S	Número total de subgrupos
T	Temperatura
T_0	Temperatura de referência
u_{ij}	Medida de energia de interação entre os componentes i e j (UNIQUAC)
U_{mk}	Medida de energia de interação entre os grupos m e k (UNIFAC)
V_i	Volume do componente i
V_b	Volume de titulante para o branco
w_i	Fração mássica do componente i
x_i	Fração molar do componente i
X_k	Fração molar do grupo k na mistura
z	Número de coordenação

Letras gregas

α	Fase em equilíbrio
β	Fase em equilíbrio
γ_i	Coefficiente de atividade do componente i
γ_i^∞	Coefficiente de atividade do componente i à diluição infinita
Γ_k	Coefficiente de atividade residual do grupo k
δw	Desvio na fração mássica
θ_i	Fração de área superficial da molécula i
Θ_k	Fração de área do grupo k
λ	Concentração do reagente da análise por titulação de Karl Fischer

$\nu_k^{(i)}$	Número de subgrupos funcionais k presentes na molécula i
τ_{ij}	Parâmetro de interação binária entre i e j (UNIQUAC)
ϕ'_i	Fração de volume modificada da molécula i (UNIFAC–Dortmund, NIST)
Φ_i	Fração de volume da molécula i
Ψ_{mk}	Parâmetro de interação binária entre grupos m e k (UNIFAC)
ω_i	Parâmetro de volume modificado (UNIFAC–Lyngby)

Unidades

°C	Graus Celsius
g	Grama
h	Hora
K	Kelvin
kg	Quilograma
L	Litro
mbar	Milibar
mg	Miligrama
min	Minuto
mL	Mililitro
mol	Mol (quantidade de matéria)
rpm	Rotações por minuto

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
1.1. Objetivos gerais	19
1.2. Objetivos específicos	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1. Óleos vegetais	21
2.1.1. <i>Processo de refino dos óleos vegetais</i>	23
2.1.2. <i>Desafios da desodorização de óleos vegetais</i>	25
2.2. Desacidificação de óleos/gorduras via extração líquido-líquido	28
2.2.1. <i>Estudos de equilíbrio líquido-líquido utilizando etanol como solvente</i>	28
2.2.2. <i>Limitações dos dados de equilíbrio líquido-líquido reportados para sistemas graxos</i>	31
2.3. Equacionamento termodinâmico do equilíbrio líquido-líquido	34
2.3.1. <i>Modelo UNIQUAC</i>	36
2.3.2. <i>Método UNIFAC e suas modificações</i>	37
2.4. Ferramentas computacionais voltadas à tecnologia de lipídios	42
3. MATERIAL E MÉTODOS	47
3.1. Material	47
3.1.1. <i>Escolha dos solventes</i>	48
3.2. Equipamentos	48
3.3. Métodos experimentais	49
3.3.1. <i>Análise qualitativa de solubilidade</i>	49
3.3.2. <i>Determinação dos diagramas temperatura-fração mássica</i>	49
3.4. Métodos analíticos	50
3.4.1. <i>Determinação dos componentes ácidos</i>	50
3.4.2. <i>Determinação da composição de água</i>	51
3.4.3. <i>Gravimetria</i>	52
3.5. Métodos computacionais	52
3.5.1. <i>Ajuste de parâmetros de interação binária</i>	53
3.5.2. <i>Predição dos dados experimentais</i>	54
3.5.3. <i>Cálculo dos coeficientes de distribuição</i>	56
3.5.4. <i>Cálculo dos desvios dos modelos e métodos aos dados experimentais</i>	56

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1. Comportamento de solubilidade dos sistemas investigados	57
4.1.1. <i>Resultados experimentais da solubilidade solvente/diluyente</i>	57
4.1.2. <i>Predições qualitativas do comportamento da solubilidade solvente/diluyente</i>	58
4.1.3. <i>Sistemas binários selecionados para a determinação dos diagramas T_{ww}</i>	60
4.2. Dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido em função da temperatura	60
4.2.1. <i>Comparação com dados experimentais obtidos nesse trabalho com dados reportados na literatura</i>	64
4.2.2. <i>Efeito da adição de ácido acético ao solvente água nos dados de equilíbrio líquido-líquido</i>	65
4.2.3. <i>Efeito da temperatura nos dados de equilíbrio líquido-líquido</i>	66
4.2.4. <i>Efeito da cadeia carbônica lateral do triacilglicerol nos dados de equilíbrio líquido-líquido</i>	67
4.3. Modelagem e predição dos dados experimentais	68
4.3.1. <i>Análise da predição do efeito da cadeia carbônica lateral do triacilglicerol no equilíbrio líquido-líquido</i>	72
4.3.2. <i>Análise dos coeficientes de atividade</i>	73
5. CONCLUSÃO	81
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
APÊNDICE A	91
APÊNDICE B	92
ANEXO I	104

1. INTRODUÇÃO

O processamento de óleos vegetais envolve diversas etapas de purificação, sendo a desacidificação física e a desodorização as etapas em que se removem ácidos graxos livres e odores, respectivamente, através do uso de uma coluna de esgotamento com injeção de vapor de água, aplicando temperaturas elevadas (~240 °C) e baixas pressões (~3 mbar) (GREYT, 2005; GUNSTONE, 2008). Tais condições favorecem alguns inconvenientes, tais como a isomerização *cis-trans* de duplas ligações presentes nos componentes graxos (BHOSLE; SUBRAMANIAN, 2005; CERIANI; COSTA; MEIRELLES, 2008); aumento da quantidade de contaminante 3-monocloro-1,2-propanodiol (classificado como possivelmente carcinogênico) e seus derivados (ERMACORA; HRNCIRIK, 2014; ŠMIDRKAL et al., 2016; ZELINKOVÁ et al., 2006), e a degradação e remoção de componentes nutracêuticos (BHOSLE; SUBRAMANIAN, 2005; CERIANI; MEIRELLES; GANI, 2010; ERGÖNÜL; KÖSEOĞLU, 2014; MBA; DUMONT; NGADI, 2015; SAMPAIO et al., 2013, 2017).

Assim, a extração líquido-líquido vem sendo estudada como alternativa para a desacidificação e desodorização de óleos e gorduras (GONÇALVES et al., 2016; HOMRICH; CERIANI, 2016; MAY; HOMRICH; CERIANI, 2016; PINA; MEIRELLES, 2000; RODRIGUES et al., 2014), buscando condições brandas de processamento, visando evitar os inconvenientes causados pelas condições de temperatura e pressão na coluna de esgotamento. Baseada na diferença de solubilidade dos componentes em um solvente, a extração líquido-líquido pode ser operada em condições ambientes, sendo fácil recuperar o solvente do meio graxo, ao considerar que o mesmo normalmente possui temperatura de ebulição consideravelmente bastante inferior à do óleo (BHOSLE; SUBRAMANIAN, 2005; PINA; MEIRELLES, 2000).

O etanol vem se destacando como potencial solvente a ser utilizado para a desacidificação de óleos e gorduras, por ser capaz de remover os ácidos graxos livres, apresentando baixas perdas de óleo neutro e componentes nutracêuticos (GONÇALVES; PESSÔA FILHO; MEIRELLES, 2007; RODRIGUES et al., 2005a; RODRIGUES; PESSÔA FILHO; MEIRELLES, 2004). Além disso, este solvente também é capaz de remover componentes odoríferos, como ácidos de cadeia curta e aldeídos (HOMRICH; CERIANI, 2016; MAY; HOMRICH; CERIANI, 2016). Porém, mesmo com dados de equilíbrio líquido-líquido de diversos sistemas contendo diferentes óleos vegetais e etanol sendo reportados, há menos estudos utilizando outros solventes, como metanol (BATISTA et al., 1999; HUANG et al.,

2015), isopropanol, n-propanol (BATISTA et al., 1999), lactato de etila, ácido acético e dimetilsulfóxido (HOMRICH et al., 2017).

Alguns estudos reportam a influência do tamanho da cadeia dos componentes nos dados de equilíbrio líquido-líquido, como é o caso de diferentes álcoois (solventes) (BATISTA et al., 1999), diferentes ácidos carboxílicos (solutos) (MAY; HOMRICH; CERIANI, 2016). Porém, poucos estudos consideraram o efeito do tamanho da cadeia de triacilgliceróis, presentes nos óleos, nos dados de equilíbrio líquido-líquido (REIPERT; RODRIGUES; MEIRELLES, 2011), sendo interessante o estudo sistemático do efeito da cadeia de triacilgliceróis de elevada pureza no equilíbrio líquido-líquido pertinente aos sistemas graxos.

Para aplicações industriais da desacidificação/desodorização de óleos via extração líquido-líquido, é interessante o uso de ferramentas computacionais e modelos que sejam precisos, de forma a dimensionar corretamente os equipamentos e otimizar os processos industriais. Porém, devido à melhora dos modelos e métodos empregados para a descrição de sistemas graxos, o uso de ferramentas computacionais pela indústria de óleos vem sendo aplicado apenas recentemente (SARUP, 2015; TELES DOS SANTOS; GERBAUD; LEROUX, 2014). Para o aprimoramento da precisão destas ferramentas, são necessários dados experimentais de propriedades de componentes puros, misturas binárias e multicomponentes, especialmente dados de equilíbrio líquido-líquido e sólido-líquido (SARUP, 2015).

Dentre os diferentes modelos e métodos que podem ser aplicados, ferramentas preditivas baseadas no conceito de contribuição de grupos oferecem a vantagem de descrever os sistemas graxos, de natureza complexa e multicomponente, através de um número relativamente pequeno de grupos funcionais (CERIANI; GANI; LIU, 2013; SARUP, 2015). Neste contexto, o método UNIFAC (*UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients*) (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975) e suas modificações (HIRATA et al., 2013; KANG; DIKY; FRENKEL, 2015; LARSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1987; MAGNUSSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1981; WEIDLICH; GMEHLING, 1987) podem ser aplicados para a descrição do equilíbrio líquido-líquido de sistemas graxos. Porém, mesmo o método UNIFAC-Hirata (HIRATA et al., 2013), desenvolvido especialmente para a descrição do equilíbrio líquido-líquido de sistemas graxos, apresenta limitações na predição de sistemas contendo ácidos carboxílicos de cadeias curtas (MAY, 2016), solventes diferentes do etanol (HOMRICH et al., 2017), ou óleos ricos em triacilgliceróis de cadeia menores, como é o caso do óleo de babaçu (HIRATA, 2011; REIPERT; RODRIGUES; MEIRELLES, 2011). Assim, a aplicação de métodos preditivos para a simulação da extração líquido-líquido em sistemas graxos ainda é limitada. De fato, apesar de trabalhos de simulação computacional

aplicada à desodorização de óleos por refino físico ter sido proposta (CERIANI; MEIRELLES; GANI, 2010), há poucos trabalhos de simulação aplicados à extração líquido-líquido para desacidificação de óleos vegetais (RODRIGUES et al., 2014).

Desta forma, neste trabalho foram determinados diagramas de equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo triacilgliceróis de diferentes tamanhos de cadeia carbônica + solventes, buscando avaliar o efeito do tamanho da cadeia lateral dos triacilgliceróis no equilíbrio líquido-líquido destes sistemas. Visa-se o futuro desenvolvimento de ferramentas preditivas que possam ser utilizadas para o desenvolvimento da indústria de óleos, ao mapear a diferença de solubilidade em solventes causada pelas diferentes quantidades de grupos CH_2 em cada molécula de triacilglicerol estudada.

1.1. Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo a disponibilização de dados de solubilidade, a diferentes temperaturas, de misturas contendo triacilgliceróis (triacetina, tributirina, tricaprilina e trioleína) + solventes de baixa toxicidade, avaliando também a influência do tamanho da cadeia carbônica na estrutura dos triacilgliceróis na solubilidade destes componentes em diferentes solventes. Além disso, buscou-se avaliar a capacidade preditiva de diversos métodos UNIFAC, buscando analisar as diferenças de cálculo entre estes métodos. Além de ajustar parâmetros de interação binária do modelo UNIQUAC, que é o modelo utilizado para o desenvolvimento do método UNIFAC.

1.2. Objetivos específicos

Assim, os objetivos específicos deste trabalho foram:

- a) Analisar qualitativamente a solubilidade dos binários formados por TAG + solvente através de experimentos a 15 e 25 °C, sendo considerados 14 solventes de baixa toxicidade;
- b) Escolher solventes parcialmente miscíveis ou imiscíveis para a coleta de dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas do tipo TAG + solvente, formando duas fases límpidas com interface bem definida (ausência de emulsão) para a correta análise da composição das fases em equilíbrio;
- c) Coletar dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido, construindo diagramas do tipo temperatura-fração mássica, dos sistemas TAG + solvente escolhidos,

utilizando as técnicas analíticas disponíveis para determinação da composição das fases em equilíbrio;

- d) Ajustar parâmetros de interação binária do modelo UNIQUAC, para a descrição dos dados experimentais coletados, utilizando o *software* Aspen Plus v.8.6[®];
- e) Avaliar, qualitativa e quantitativamente, a capacidade preditiva de diferentes versões do método UNIFAC (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975) para a descrição do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas escolhidos, utilizando o simulador Aspen Plus V8.6[®]. Os métodos UNIFAC avaliados foram o método UNIFAC-LL (MAGNUSSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1981), UNIFAC-Lyngby (LARSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1987), UNIFAC-Dortmund (WEIDLICH; GMEHLING, 1987), cujos parâmetros de interação binária estão presentes no simulador, e o método UNIFAC-Hirata (HIRATA et al., 2013) e NIST-UNIFAC (KANG; DIKY; FRENKEL, 2015), cujos parâmetros foram inseridos manualmente no *software*.
- f) Estudar as diferenças no cálculo dos coeficientes de atividade, considerando as contribuições combinatorial e residual, calculados pelo modelo UNIQUAC e os métodos UNIFAC.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na seção 2.1 será abordado o assunto dos óleos vegetais, tratando dos componentes presentes nos óleos, os processos de refino usualmente empregados pela indústria e os inconvenientes gerados por estes métodos. Já a seção 2.2 trata a respeito do uso da extração líquido-líquido para a desacidificação/desodorização de óleos e gorduras, abordando inicialmente os dados de equilíbrio líquido-líquido disponíveis na literatura e o que ainda precisa ser expandido, considerando os para os trabalhos relacionados à extração líquido-líquido voltada para a desacidificação/desodorização de óleos e gorduras e suas limitações.

O equacionamento do equilíbrio líquido-líquido é tratado na seção 2.3, assim como os modelos termodinâmicos que são usualmente empregados na descrição do equilíbrio líquido-líquido e que tem potencial para serem aplicados aos sistemas graxos. Por fim, a seção 2.4 apresenta o desenvolvimento da simulação computacional voltada para a indústria de óleos, apresentando os modelos já desenvolvidos e seus usos na extração líquido-líquido.

2.1. Óleos vegetais

Desde tempos pré-históricos, os óleos e gorduras são fontes importantes de calorias para a humanidade, sendo fonte de ácidos graxos essenciais que não são produzidos pelo corpo humano. Os óleos e gorduras comestíveis são insolúveis em água e são compostos principalmente por triacilgliceróis (O'BRIEN, 2004). Óleos vegetais, por exemplo, podem chegar a ter 95% desta classe de componentes em sua composição antes de serem devidamente refinados. Além dos triacilgliceróis, há a presença de ácidos graxos livres, conferindo acidez ao óleo, acilgliceróis parciais (mono- e diacilgliceróis) e outros componentes minoritários, como fosfolípidios, esteróis, tocóis, carotenos, clorofilas, pigmentos e hidrocarbonetos, além de metais, produtos de oxidação e componentes odoríferos (GUNSTONE, 2005).

Os ácidos graxos possuem cadeia linear, praticamente sem ramificações, com número de carbono variando de 4 a 22 (SCRIMGEOUR, 2005). Nos óleos, podem estar na forma livre, sendo responsáveis pela acidez dos óleos vegetais, ou na forma esterificada, gerando os acilgliceróis, que são formados pela substituição dos grupos hidroxila da molécula de glicerol por ácidos graxos, dando origem aos monoacilgliceróis, diacilgliceróis e triacilgliceróis, quando há substituição de uma, duas ou três hidroxilas da molécula de glicerol, respectivamente. Além disso, os ácidos graxos podem apresentar insaturações, sendo mais comuns uma, duas ou três insaturações na cadeia carbônica (O'BRIEN, 2004).

Diversos componentes minoritários são usualmente removidos durante o processamento dos óleos vegetais; porém, componentes nutracêuticos como carotenos e tocóis podem ser de grande interesse, por conferirem valor nutricional e vitamínico aos óleos vegetais (MBA; DUMONT; NGADI, 2015). Os tocóis, por exemplo, apresentam capacidade antioxidante, oferecendo maior estabilidade ao óleo, além de serem associados com a vitamina E em mamíferos, como os seres humanos (RIGOTTI, 2007). Já os carotenos são hidrocarbonetos de cadeia longa, com uma série de insaturações conjugadas. Também apresentam capacidade antioxidante. Além disso, o β -caroteno é uma fonte nutricional valiosa, por poder evitar a deficiência de vitamina A (EDEM, 2002).

Atualmente, quatro óleos vegetais são responsáveis por 82% do consumo mundial de óleos: óleo de palma (32%), óleo de soja (26%), óleo de canola (15%) e óleo de girassol (9%) (FINE et al., 2016). Os óleos vegetais podem ter propriedades químicas e físicas diferentes devido às variações na composição de ácidos graxos, seja no tamanho das cadeias, no número e posição das insaturações ou na posição destes ácidos nas moléculas de triacilgliceróis (O'BRIEN, 2004). O perfil de ácidos graxos de cada um dos óleos vegetais mencionados acima está apresentado na Tabela 2.1, mostrando ainda a nomenclatura e o símbolo correspondente a cada ácido graxo, além de sua massa molar.

Tabela 2.1. Composição de ácidos graxos presentes nos óleos de palma, soja, canola e girassol, além do símbolo, nomenclatura e massa molar de cada ácido.

Ácido	Símbolo	CX:Y ^a	MW ^b (g.mol ⁻¹)	Composição em massa (%)			
				Palma ^c	Soja ^d	Canola ^e	Girassol ^f
Mirístico	M	14:0	228,38	0,92	0,08	0,06	0,06
Palmítico	P	16:0	256,43	41,89	10,98	4,67	5,10
Palmitoleico	Po	16:1	254,41	0,17	0,09	0,24	0,08
Estearico	S	18:0	284,48	5,01	3,66	2,48	3,39
Oleico	O	18:1	282,47	40,75	22,94	63,98	35,77
Linoleico	Li	18:2	280,45	10,38	54,34	17,98	49,30
Linolênico	Ln	18:3	278,44	0,31	5,48	8,11	0,16
Eicosanoico	A	20:0	312,54	0,41	0,35	0,75	0,27
Outros				0,16	2,08	1,73	5,87

^a X representa a quantidade de átomos de carbono, enquanto Y representa a quantidade de duplas ligações; ^b massa molar. Dados obtidos de: ^c (GONÇALVES et al., 2016); ^d (HOMRICH et al., 2017); ^e (FERREIRA et al., 2015); ^f (MAY; HOMRICH; CERIANI, 2016).

É interessante notar que o óleo de palma possui uma composição aproximada de 1:1 de ácidos graxos saturados (palmítico e estearico) e insaturados (oleico e linoleico), que

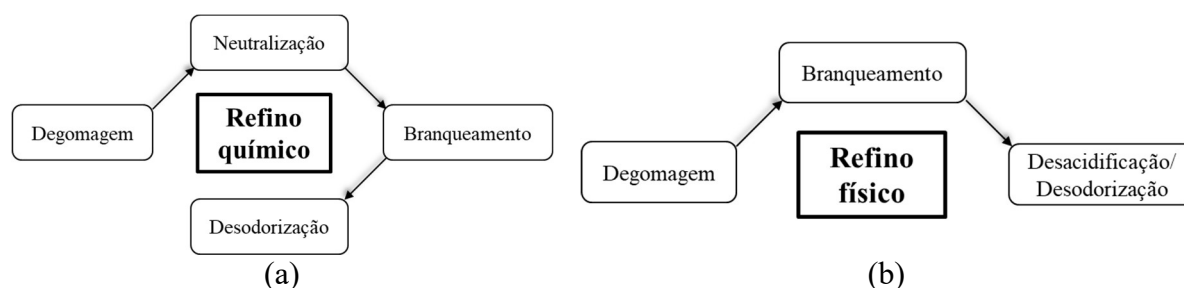
juntamente com a elevada quantidade de carotenos e tocóis presentes, fazem com que este óleo tenha uma grande estabilidade oxidativa, se comparado com outros óleos vegetais (BASIRON, 2005).

2.1.1. Processo de refino dos óleos vegetais

O primeiro processo para se obter o óleo vegetal a partir dos frutos ou grãos das plantas é a sua remoção da matriz oleaginosa. No caso de óleos obtidos a partir do fruto (e.g. palma e oliva), utiliza-se prensas para a remoção do óleo, enquanto que a extração a partir de sementes e caroços envolve a utilização de prensa e o uso de solvente, em que se utiliza normalmente hexano ou isohexano (GUNSTONE, 2008). Estudos também mostram a possibilidade de se utilizar outros solventes, como o etanol (BELTING et al., 2014; BESSA et al., 2017).

Após a extração do óleo da matriz oleaginosa, diversas impurezas estão presentes no óleo bruto, que deverá passar por um processo de purificação para a remoção destes materiais antes de ser comercializado como um produto final, sendo este processo comumente chamado de refino (BHOSLE; SUBRAMANIAN, 2005). O refino pode seguir duas rotas: o refino químico ou físico. Os processos usualmente empregados pelo refino químico são a degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização, enquanto que no refino físico omite-se a neutralização, havendo o branqueamento seguido de desodorização/desacidificação física (Figura 2.1) (GUNSTONE, 2008). No caso do refino químico, os ácidos graxos livres são removidos na etapa de neutralização, enquanto que no refino físico, a remoção destes componentes acontece juntamente com a desodorização, através de destilação com arraste utilizando vapor de água (O'BRIEN, 2004).

Figura 2.1. Esquema das principais etapas presentes nas rotas de refino químico e físico.



A degomagem consiste na remoção de fosfolipídios, materiais solúveis em água e também metais, através do uso de água ou soluções ácidas diluídas. Já o branqueamento utiliza

terra de branqueamento para adsorver pigmentos, removendo também metais, sabões, produtos de oxidação e fosfolipídios que não foram removidos durante a degomagem (GUNSTONE, 2008; TAYLOR, 2005).

No caso da rota de refino químico, a remoção dos ácidos graxos livres acontece durante o processo de neutralização, que consiste no uso de uma solução de soda cáustica para neutralizar os ácidos graxos livres presentes, transformando-os em sabões, sendo removidos mecanicamente. Este método tem o inconveniente de gerar grandes quantidades de efluentes que precisam ser tratados para serem descartados de maneira ambientalmente correta. Como há a perda de óleo neutro juntamente com os sabões formados, este método é indicado apenas para óleos contendo baixo teor de ácidos graxos livres, pois a perda de óleo neutro aumenta consideravelmente com o aumento da acidez da mistura a ser tratada (BHOSLE; SUBRAMANIAN, 2005; GUNSTONE, 2008; MBA; DUMONT; NGADI, 2015).

Ainda é necessária a remoção de odores e outros componentes voláteis presentes no óleo, que são removidos na desodorização. O óleo é aspergido em contracorrente com vapor de água, em temperaturas elevadas (180–260 °C) e pressões reduzidas (2–4 mbar) para a remoção dos componentes voláteis e odoríferos (GREYT, 2005; GUNSTONE, 2008). Os componentes causadores de odor são principalmente ácidos graxos livres, aldeídos, cetonas, peróxidos e álcoois (O'BRIEN, 2004).

Para o refino físico, é também durante a desodorização que acontece a remoção de ácidos graxos livres, em que a corrente de vapor de água carregará os ácidos graxos livres e demais componentes voláteis, mecanismo que acontece devido à diferença entre o ponto de ebulição destes componentes e dos acilgliceróis (GREYT, 2005). Apesar de também ocorrer perdas de óleo neutro por arraste mecânico de gotículas de triacilgliceróis ou volatilização de acilgliceróis parciais (CERIANI; MEIRELLES; GANI, 2010), o refino químico oferece perdas ainda mais significativas de óleo neutro, para o caso de óleos contendo altos teores de ácidos graxos livres; de forma que o refino físico é mais indicado para tais óleos, como o óleo de palma. Além disso, o refino físico tem operação mais barata e fácil que a neutralização, especialmente para estes óleos contendo maiores teores de ácidos graxos (MBA; DUMONT; NGADI, 2015).

A escolha da rota de refino é normalmente determinada pelas características do óleo. Óleos contendo baixo teor de fosfolipídios como óleo de palma ou coco são usualmente refinados por via física; já óleos como canola, milho e girassol podem passar por ambas as vias, onde a escolha se baseia em análises econômicas e ambientais. Porém, óleos como o de semente

de algodão não podem passar pelo refino físico, por serem termicamente sensíveis, sendo necessário o refino químico (O'BRIEN, 2004).

2.1.2. *Desafios da desodorização de óleos vegetais*

Devido às condições operacionais de temperatura e pressão da desodorização, há diversos inconvenientes na aplicação desta técnica em óleos vegetais, como o aumento da concentração de contaminante 3-cloropropano-1,2-diol (3-MCPD) e seus ésteres, isomerização *cis-trans* das duplas ligações dos componentes graxos, degradação e remoção de componentes nutracêuticos como tocóis e carotenos.

O contaminante alimentar 3-MCPD foi identificado em 1981 e regulado pela União Europeia apenas em 2002, que estabeleceu um limite máximo de até 0,02 mg/kg deste contaminante em molho de soja e proteína vegetal hidrolisada por via ácida (HVP). Além da sua forma livre, o 3-MCPD pode estar na forma “ligada”, ao formar ésteres com ácidos graxos de cadeia longa. Estudos mostraram a presença deste contaminante na sua forma livre e esterificada em diversos gêneros alimentícios, como carnes, lácteos, fritos e conservas (SVEJKOVSKÁ et al., 2003). Em todas os alimentos estudados, os autores identificaram a presença do 3-MCPD e seus ésteres (30% destas amostras apresentando valores superiores à 0,02 mg/kg de contaminante), onde a forma ligada apresentava concentração de 5 a 396 vezes maior que a forma livre.

Além disso, estudou-se a presença deste contaminante em óleos e gorduras, virgens e refinados, onde reportou-se a presença de grandes quantidades de ésteres de 3-MCPD, especialmente em óleos refinados em comparação com óleos virgens (ZELINKOVÁ et al., 2006).

Assim, buscando meios de mitigar a presença de 3-MCPD e seus derivados em óleos vegetais, estudou-se alterações no processo de refino destes óleos através de um sistema modelo que poderia imitar o processo de desodorização de óleos vegetais (ERMACORA; HRNCIRIK, 2014). Os autores aplicaram este sistema modelo no estudo da degradação de ésteres de 3-MCPD, variando a temperatura deste processo entre 180 e 260 °C. Os resultados indicaram a degradação de diésteres de 3-MCPD com o aumento da temperatura de desodorização, especialmente após 2 h de tratamento. Observou-se ainda que mesmo as condições rigorosas de operação de desodorização (0,5–2h a 260 °C) não são capazes de degradar uma quantidade considerável do contaminante, onde mais de 80% do MCPD ainda estaria presente no óleo.

Outros autores estudaram precursores do 3-MCPD durante a desodorização dos óleos vegetais. Foi reportada a formação destes contaminantes principalmente em 30 min sob as condições de desodorização, aumentando com a acidez do óleo. Além disso, os diacilgliceróis causaram maiores concentrações de 3-MCPD no óleo (ŠMIDRKAL et al., 2016). Este resultado também foi reportado por outros autores (FREUDENSTEIN; WEKING; MATTHÄUS, 2013), que estudaram outros precursores do contaminante 3-MCPD e seus ésteres. Os resultados indicaram que a adição de sais básicos (que aumentassem o pH do meio), reduzia significativamente a presença destes contaminantes, na faixa de 50–75%, onde o bicarbonato de sódio causou as maiores reduções dos mesmos.

Além do contaminante 3-MCPD, as condições da desodorização de óleos favorecem a isomerização *cis-trans* das duplas ligações dos componentes graxos insaturados, formando as chamadas gorduras *trans* (HÉNON et al., 1999; SCHWARZ, 2000).

Estudos em escala industrial indicaram isomerização *cis-trans* de componentes graxos presentes em óleo de canola em temperaturas superiores a 230 °C, durante a etapa de desodorização (SCHWARZ, 2000). As etapas anteriores de refino não alteraram significativamente a presença das gorduras *trans*. Além disso, os autores reportaram que a temperatura exerce o maior efeito sobre a isomerização dos componentes, onde os grupos linolênicos (3 insaturações) apresentaram maior isomerização *cis-trans* que os grupos linoleicos (2 insaturações). Este último resultado também foi reportado por outros autores, que estudaram a cinética da isomerização *cis-trans* dos ácidos linoleico e linolênico (HÉNON et al., 1999), reportando que essas cinéticas seguem uma reação de primeira ordem, seguindo a lei de Arrhenius, onde o grau de isomerização de cada ácido insaturado depende apenas da temperatura e do tempo de desodorização.

Com as condições de temperatura e pressão aplicadas durante a etapa de desodorização, há também a perda de componentes nutracêuticos do óleo, que seriam benéficos se presentes no produto final, por conferirem valor nutricional e maior capacidade antioxidante, como é o caso de tocoferóis e carotenos (BHOSLE; SUBRAMANIAN, 2005; FINE et al., 2016; MBA; DUMONT; NGADI, 2015; SAMPAIO et al., 2013, 2017; SZYDŁOWSKA-CZERNIAK et al., 2011).

Avaliou-se a perda da capacidade antioxidante do óleo de palma, assim como a retenção de carotenoides e fenólicos durante as diversas etapas do processo de refino do mesmo (SZYDŁOWSKA-CZERNIAK et al., 2011). Reportou-se a destruição de 99% dos carotenoides durante o processamento do óleo, e reduções de 26–55% do conteúdo de fenólicos dependendo do modo de refino adotado. Além disso, a capacidade antioxidante foi fortemente relacionada

à presença destes componentes, especialmente ao conteúdo de carotenoides presentes no óleo de palma. Os autores reportaram reduções de até 80% da capacidade antioxidante, especialmente durante as etapas de branqueamento e desodorização.

Realizou-se a investigação da cinética de degradação de carotenoides e de tocóis presentes em óleo de palma, através de uma planta piloto de desodorização, considerando diferentes temperaturas de trabalho. Detectou-se a degradação dos carotenoides já na etapa de aquecimento, tendo reduções na faixa de 18,6–98,3% para temperatura entre 170–230 °C. Após condição isotérmica, a degradação foi mais acentuada para as temperaturas maiores, onde a 230 °C, em 60 min já não foi possível detectar a presença deste componente. Por outro lado, os tocóis apresentaram maior estabilidade térmica, onde mesmo em condições de temperatura elevada (230 °C), apenas 20% dos tocóis foram degradados após 140 minutos em condição isotérmica. A cinética de degradação dos carotenoides foi determinada, apresentando ordem de reação de 1,3, que é justificado pela presença de vitamina E (tocóis), que é um agente antioxidante natural, combinado com uma composição complexa do próprio óleo, contendo diversos ácidos graxos em sua composição, tendo um efeito sinérgico de proteção mútua à oxidação entre estes componentes e o próprio óleo de palma.

Realizou-se estudos da redução de diferentes tipos de tocoferóis (α -, β -, γ - e δ -) nos óleos de palma, canola, girassol, soja e milho, durante as diferentes etapas do refino físico e químico (ERGÖNÜL; KÖSEOĞLU, 2014). Os resultados indicam o decréscimo significativo de todos os tocoferóis presente nos óleos vegetais estudados, onde o refino físico promoveu a maior queda na quantidade destes componentes; porém, o uso de temperaturas mais brandas e menores vazões de vapor de água no esgotamento foram capazes de aumentar a retenção destes componentes nutracêuticos valiosos.

Estudos da influência de diversos parâmetros da desacidificação e desodorização por refino físico nas variáveis acidez, perda de óleo neutro e retenção de componentes nutracêuticos, como tocóis, carotenos, fitoesteróis e esqualeno foram realizados por SAMPAIO et al. (2017). Os autores reportaram que a temperatura teve o maior efeito sobre as variáveis de qualidade analisadas, especialmente na retenção de carotenos, restando apenas 11,4% deste componente a 200 °C e destruindo-o completamente acima de 230 °C. Os melhores resultados para maior retenção dos componentes nutracêuticos foi reportado para 200 °C (menor temperatura de estudo), restando 88% dos tocóis, 98% dos fitoesteróis e 84% do esqualeno. Além disso, a quantidade de vapor de água adicionada à coluna de esgotamento influenciou significativamente a retenção de tocóis e a perda de óleo neutro por volatilização. Desta forma, considerando ainda que se deseja desacidificar o óleo em níveis exigidos pela legislação e pelo

mercado, a sua acidez inicial pode influenciar significativamente a qualidade dos óleos vegetais refinados, já que maiores temperaturas seriam necessárias para a desacidificação do óleo, destruindo e eliminando uma maior quantidade de componentes nutracêuticos importantes.

Do exposto acima, uma alternativa para contornar os inconvenientes oferecidos pelas condições drásticas de temperatura e pressão utilizadas na desodorização/desacidificação física é a extração líquido-líquido com uso de um solvente, onde a diferença de solubilidade dos componentes no solvente é o agente de separação dos componentes indesejados da fase oleosa (ácidos graxos livres e odores). A vantagem da desacidificação via extração líquido-líquido, em comparação com o refino físico, é que aquela acontece em condições brandas de temperatura e pressão, usualmente condições ambientes. Além disso, é possível que o solvente seja facilmente recuperado, já que solventes orgânicos têm temperaturas de ebulição consideravelmente inferiores aos componentes graxos, sendo possível separá-los por evaporação ou destilação (BHOSLE; SUBRAMANIAN, 2005; PINA; MEIRELLES, 2000).

2.2. Desacidificação de óleos/gorduras via extração líquido-líquido

No processo de extração líquido-líquido, utiliza-se um solvente que seja capaz de solubilizar um ou mais componentes (chamados solutos) presentes em outra fase líquida, que se deseja purificar. O componente que carrega os solutos é chamado de diluente. É desejável que o solvente seja capaz de solubilizar o máximo possível dos solutos presentes, sem solubilizar o diluente (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011). No caso de sistemas graxos, o óleo neutro é o diluente, enquanto que os ácidos graxos livres, componentes odoríferos e demais componentes indesejáveis são os solutos que precisam ser removidos do óleo.

2.2.1. Estudos de equilíbrio líquido-líquido utilizando etanol como solvente

Dentre diversos possíveis solventes a serem aplicados para a extração líquido-líquido voltada a desacidificar/desodorizar os óleos e gorduras, o etanol vem se destacando por ser capaz de remover ácidos graxos e componentes odoríferos, além de ser capaz de levar à baixas perdas de óleo neutro, especialmente quando se utiliza etanol hidratado.

A desacidificação do óleo de milho foi estudada por GONÇALVES, BATISTA e MEIRELLES (2002), em que se reportou dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo óleo de milho + ácido oleico + etanol, tanto anidro quanto hidratado em diferentes graus, na temperatura de 25 °C. Os resultados indicam coeficientes de distribuição próximos a

unidade, o que mostra que este solvente é capaz de remover o ácido graxo da mistura. A adição de água ao solvente diminuiu o coeficiente de distribuição da água e também do óleo, tendo um efeito global de aumentar a seletividade do solvente em remover o ácido em detrimento do óleo.

Estas tendências de aumento da seletividade e diminuição dos coeficientes de distribuição do ácido foram também reportadas por outros autores que estudaram o equilíbrio líquido-líquido de outros óleos, como o óleo de farelo de arroz, em sistemas contendo óleo de farelo de arroz + ácido oleico + etanol (anidro e hidratado) a 25 °C (RODRIGUES; ANTONIASSI; MEIRELLES, 2003).

Sistemas contendo outros ácidos graxos também apresentaram o mesmo comportamento, como foi o caso de sistemas de óleo de palma + ácido palmítico + etanol (GONÇALVES; MEIRELLES, 2004), em que o etanol foi capaz de remover o ácido graxo do óleo de palma. A adição de água ao solvente aumentou a seletividade do solvente, mesmo diminuindo o coeficiente de distribuição do ácido graxo. Sistemas contendo óleo de soja + ácido linoleico + etanol também apresentaram este comportamento, mesmo em temperaturas superiores (50 °C) (RODRIGUES; PEIXOTO; MEIRELLES, 2007). Outros sistemas contendo óleo vegetal + ácido graxo + etanol (anidro e hidratado) podem ser encontrados na literatura, apresentando comportamento semelhante (DA SILVA et al., 2010a, 2010b; REIPERT; RODRIGUES; MEIRELLES, 2011; RODRIGUES et al., 2005b).

A literatura também reporta o estudo do equilíbrio líquido-líquido de sistemas graxos, utilizando etanol como solvente, com outros componentes. Estudou-se o comportamento de acilgliceróis parciais (diacilgliceróis e monoacilgliceróis) em sistemas graxos contendo também óleos vegetais (soja, algodão ou farelo de arroz) + ácidos oleico ou linoleico + etanol nas temperaturas de 30 e 45 °C (SHIOZAWA et al., 2015). Reportou-se a preferência dos ácidos graxos livres e dos monoacilgliceróis com a fase extrato (rica em solvente), enquanto que a fase oleosa apresentou maior proporção de diacilgliceróis, menos polares que os anteriores. Além disso, o aumento da temperatura e também da proporção de ácido graxo livre no ponto de mistura aumentaram a solubilidade das fases em equilíbrio.

É interessante que se conheça também o comportamento termodinâmico dos componentes nutracêuticos que podem estar presentes, como carotenoides e tocoferóis, no equilíbrio líquido-líquido. Assim, GONÇALVES, PESSÔA FILHO e MEIRELLES (2007) estudaram a partição destes componentes em sistemas contendo óleo de palma + ácidos graxos + etanol hidratado a 45 °C. Para toda a faixa de composição do solvente estudada, os coeficientes de distribuição de ambos os compostos foram menores que 1, indicando uma afinidade dos carotenoides e dos tocoferóis pela fase oleosa. Utilizando uma razão de

óleo:solvente de 1:1, com etanol contendo 6% de água, foi possível reter 99% e 80% em massa de carotenoides e tocoferóis, respectivamente. Além disso, os resultados indicaram que o aumento da concentração de água no solvente diminui a capacidade de retirar os componentes nutracêuticos do óleo. Estes resultados são positivos, considerando que não se deseja retirar os componentes nutracêuticos do óleo durante a etapa de desacidificação, conferindo maior valor nutricional ao óleo.

Os tocoferóis apresentaram comportamento semelhante em outro sistema graxo, contendo óleo de semente de algodão + ácido linoleico + etanol (anidro e hidratado) (RODRIGUES et al., 2005a), de forma que os autores reportaram a possibilidade de remover os ácidos graxos livres deste óleo, mantendo os componentes nutracêuticos no produto final.

RODRIGUES, PESSÔA FILHO e MEIRELLES (2004) também estudaram o equilíbrio líquido-líquido do γ -oryzanol e tocóis presentes no óleo de farelo de arroz, em sistemas contendo este óleo + ácidos graxos livres + etanol + água + componentes nutracêuticos (tocóis e γ -oryzanol). Os resultados reportados pelos autores indicam que uma maior acidez presente no óleo aumenta a perda de γ -oryzanol, possivelmente por aumentar também a quantidade de óleo neutro que é solubilizada no solvente, arrastando também o γ -oryzanol para a fase extrato. Além disso, a capacidade de remoção dos ácidos graxos livres e simultânea preservação de γ -oryzanol no óleo são influenciadas mais pela acidez do óleo do que pela quantidade de água presente no solvente, onde o aumento do primeiro favorece a remoção de mais γ -oryzanol e o aumento do segundo preserva este componente na fase oleosa. Para os tocóis, um comportamento semelhante foi reportado: o aumento do teor de água no solvente melhora a preservação deste componente no óleo refinado; porém, nota-se que os tocóis são mais solúveis que o γ -oryzanol no solvente, havendo uma perda maior daqueles pela extração com solvente.

Além da remoção de ácidos graxos livres e preservação do óleo neutro e componentes nutracêuticos, existem estudos mostrando a possibilidade de remoção de componentes odoríferos dos óleos, como é o caso de aldeídos (HOMRICH; CERIANI, 2016) e ácidos carboxílicos (MAY; HOMRICH; CERIANI, 2016).

Estudos voltados para a remoção de componentes odoríferos foram realizados utilizando óleo de semente de girassol e etanol anidro como solvente. Os componentes odoríferos investigados foram o n-hexanal, 2-nonenal e 2,4-decadienal, em equilíbrio líquido-líquido de sistemas pseudoternários na temperatura de 25 °C (HOMRICH; CERIANI, 2016). Os resultados reportados indicam que o n-hexanal apresenta os maiores coeficientes de

distribuição para a fase extrato, seguido do 2-nonenal e do 2,4-decadienal, onde a seletividade foi maior na região de menores concentrações destes componentes, indicando que o etanol pode ser utilizado para sua remoção em sistemas graxos, considerando as pequenas concentrações dos componentes odoríferos presentes em óleos vegetais.

Além dos aldeídos, também se estudou o equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo óleo de girassol e etanol como solvente, com diferentes ácidos carboxílicos de cadeia curta (MAY; HOMRICH; CERIANI, 2016). Este estudo visou a remoção de odores dos óleos vegetais, sendo também analisada a influência do tamanho da cadeia dos ácidos carboxílicos nos dados de equilíbrio líquido-líquido. Os ácidos carboxílicos estudados foram o ácido butírico (C4:0), ácido valérico (C5:0) e ácido caprílico (C8:0). Observou-se coeficientes de distribuição dos ácidos carboxílicos favoráveis para a fase alcoólica, assim como elevada seletividade do solvente etanol. Além disso, em comparação com os dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas similares contendo ácidos graxos livres (ácidos carboxílicos de cadeias carbônicas maiores, C18), o aumento do número de carbonos do soluto levou a menores valores de remoção desta classe de compostos, apresentando coeficientes de distribuição menos favoráveis.

2.2.2. Limitações dos dados de equilíbrio líquido-líquido reportados para sistemas graxos

Apesar dos diversos dados de equilíbrio líquido-líquido reportados para sistemas graxos utilizando etanol como solvente, há uma menor quantidade de estudos que avaliaram diferentes temperaturas.

Reportam-se dados de misturas pseudobinárias de óleos vegetais + etanol hidratado, em diferentes temperaturas. Investigou-se a solubilidade dos óleos de canola, milho, pinhão manso e polpa de macaúba através de diagramas do tipo temperatura-fração mássica, variando-se a temperatura entre 25 a 60 °C (DA SILVA et al., 2010b). O aumento da temperatura causou um aumento da solubilidade entre as fases em equilíbrio, além disso, as temperaturas consolutas superiores para os sistemas utilizando etanol anidro determinadas na faixa de 70–90 °C. Comparando os resultados dos sistemas contendo etanol hidratado, a presença de água diminuiu significativamente a solubilidade entre o óleo e o etanol, sendo também reportado o aumento significativo da temperatura consoluta da mistura ao utilizar o solvente hidratado.

Em um experimento semelhante, outros autores estudaram a solubilidade em etanol anidro dos óleos de soja, girassol, farelo de arroz, semente de algodão, óleo de palma e oleína

de palma (FOLLEGATTI-ROMERO et al., 2010). Determinaram-se as temperaturas consolutas superiores para estes sistemas na faixa de 60 a 75 °C; além disso, o aumento da temperatura também aumentou a solubilidade entre as fases. Observou-se ainda que os óleos contendo maior teor de componentes graxos insaturados apresentaram maior solubilidade em etanol, possivelmente devido ao aumento da polaridade do componente graxo com as insaturações.

Além da menor quantidade de estudos considerando diversas temperaturas, há uma quantidade menor de estudos de sistemas graxos utilizando solventes diferentes. Estudou-se o efeito da estrutura do solvente na região de separação do equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo óleo de canola + ácido oleico + álcool, selecionando o metanol, etanol, 2-propanol e o n-propanol (BATISTA et al., 1999). Os resultados reportados indicam que o aumento da cadeia carbônica do solvente aumenta a solubilidade mútua entre o óleo e o solvente, além de aumentar a remoção de ácidos graxos livres (aumento do coeficiente de distribuição); porém, o efeito global é uma diminuição da seletividade, pois o efeito do aumento da solubilização do óleo é mais significativo. Desta forma, o metanol apresentou a maior seletividade, mas com coeficiente de distribuição dos ácidos graxos livres desfavorável (menor que 1), enquanto que o etanol e 2-propanol apresentaram os maiores coeficientes de distribuição, mas com menores seletividades. O efeito da temperatura também foi estudado, em que se observou o aumento da solubilidade entre as fases com maior temperatura, diminuindo a região de heterogeneidade, sem afetar significativamente o coeficiente de distribuição. Portanto, a redução da temperatura favorece maiores seletividades.

HUANG et al. (2015) estudaram o equilíbrio líquido-líquido entre óleo de palma e suas frações (oleína e estearina de palma) com etanol e metanol (anidros ou hidratados), em temperaturas na faixa de 20 a 60 °C. Os resultados indicaram que o aumento da temperatura aumenta a solubilidade mútua entre as fases; além disso, a presença de água no solvente (5% em massa) diminuiu a solubilidade entre os componentes, para todos os sistemas estudados (óleo de palma ou suas frações + etanol ou metanol). O etanol apresentou maior solubilidade entre as fases. Além disso, predições dos dados experimentais foram realizadas através do método UNIFAC, apresentando desvios de 1,4 a 3,3%.

Buscando estudar uma maior quantidade de solventes, HOMRICH et al. (2017) estudaram o comportamento da solubilidade de diversos solventes de baixa toxicidade com óleo de soja refinado a 5 °C. Os solventes estão nas classes de álcoois, ácidos orgânicos, ésteres, éteres, sulfóxido e água. Dos solventes estudados, apenas seis apresentaram miscibilidade parcial: água, ácido fórmico, ácido acético, etanol, lactato de etila e dimetilsulfóxido; porém,

os dois primeiros não apresentaram uma separação de fases límpida, sendo observada a formação de emulsão na região de interface. Assim, os autores determinaram diagramas de temperatura–fração mássica para os outros quatro solventes, onde o etanol e o dimetilsulfóxido apresentaram as maiores regiões de separação em misturas pseudobinárias com óleo de soja.

Para evitar a formação de emulsão e promover a formação de duas fases límpidas, fundamental no processo de extração líquido-líquido, HOMRICH e CERIANI (2018) utilizaram cosolventes binários para determinação do comportamento da solubilidade com óleo de soja. Os cosolventes utilizados foram: etanol + 10% água; lactato de etila + 10% água; dimetilsulfóxido (DMSO) + 25% água; lactato de etila + 10% ácido fórmico; e dimetilsulfóxido + 10% ácido fórmico. Os resultados mostraram que a adição dos cosolventes água ou ácido fórmico aumentaram a região bifásica, reduzindo a quantidade de óleo neutro presente na fase extrato, exceto para o sistema contendo DMSO e ácido fórmico, em que não houve alteração significativa; além disso, os sistemas ficaram menos sensíveis à variação de temperatura na faixa estudada. O lactato de etila apresentou uma melhora significativa na atuação como solvente, pela utilização de água ou ácido fórmico como cosolvente, diminuindo significativamente a solubilidade do óleo vegetal.

Apesar da literatura reportar dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas graxos que investigaram o efeito das estruturas dos solutos (MAY; HOMRICH; CERIANI, 2016) e solventes (BATISTA et al., 1999), não foram encontrados estudos sistemáticos do efeito do tamanho das cadeias de diluentes nos dados de equilíbrio de sistemas graxos. O estudo mais próximo encontrado foi realizado por REIPERT, RODRIGUES e MEIRELLES (2011), que estudaram o equilíbrio líquido-líquido do óleo de babaçu + ácido láurico + etanol a 30 °C. O óleo de babaçu se diferencia da maioria dos óleos vegetais por apresentar composição mais rica em triacilgliceróis de cadeias mais curtas, por serem derivados do ácido láurico (massa molar de 200,32 g.mol⁻¹), fazendo com que a massa molar média do óleo de babaçu esteja próximo de 690 g.mol⁻¹, consideravelmente menor que outros óleos vegetais, que apresentam massas molares tipicamente na faixa dos 860 g.mol⁻¹. Neste estudo, os autores reportaram dados do sistema mencionado, adicionando também diferentes teores de água no solvente. A comparação dos coeficientes de distribuição do óleo entre as fases alcoólica e oleosa (ligado à perda de óleo neutro) com dados de equilíbrio líquido-líquido de outros óleos (GONÇALVES; PESSÔA FILHO; MEIRELLES, 2007; RODRIGUES et al., 2005a; RODRIGUES; ANTONIASSI; MEIRELLES, 2003; RODRIGUES; PEIXOTO; MEIRELLES, 2007), para o solvente etanol anidro, mostrou diferenças significativas entre o comportamento do óleo de babaçu e de outros óleos. Desta forma, observa-se um efeito do tamanho das cadeias dos triacilgliceróis na

solubilidade do mesmo em etanol, em que o óleo de babaçu, por ser composto por triacilgliceróis de cadeia mais curta, é consideravelmente mais solúvel na fase alcoólica.

Assim, mesmo com diversos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido reportados na literatura para vários óleos vegetais, há a necessidade do estudo da influência do tamanho da cadeia carbônica do diluente no equilíbrio líquido-líquido de sistemas graxos. Dados de equilíbrio de fases contendo triacilgliceróis de cadeia curta podem também auxiliar na compreensão do efeito dos grupos ésteres próximos que existem nas moléculas de triacilgliceróis, auxiliando assim no desenvolvimento de ferramentas preditivas confiáveis para a utilização na indústria de lipídeos, tema abordado na seção 2.4.

2.3. Equacionamento termodinâmico do equilíbrio líquido-líquido

A condição do equilíbrio de fases para um sistema é a igualdade da temperatura, da pressão e dos potenciais químicos de todos os componentes entre as fases do sistema (TESTER; MODELL, 1997). Através da igualdade dos potenciais químicos tem-se a igualdade das fugacidades dos componentes entre as fases α e β , dada pela Equação (2.1).

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (2.1)$$

Aplicando fase líquida para ambas as fases em equilíbrio, tem-se a Equação (2.2).

$$\gamma_i^\alpha x_i^\alpha (f_i^0)^\alpha = \gamma_i^\beta x_i^\beta (f_i^0)^\beta \quad (2.2)$$

sendo que γ_i representa o coeficiente de fugacidade do componente i ; x_i é a fração molar do componente i ; f_i^0 é a fugacidade do componente i puro; e α e β são as fases líquidas em equilíbrio.

Como f_i^0 é igual para ambas as fases, a Equação (2.2) se reduz à Equação (2.3).

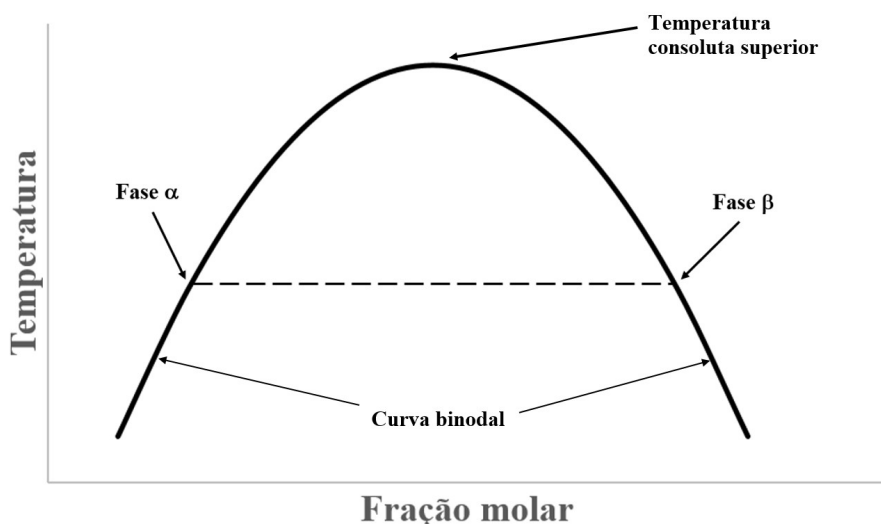
$$\gamma_i^\alpha x_i^\alpha = \gamma_i^\beta x_i^\beta \quad (2.3)$$

O cálculo dos coeficientes de atividade dos componentes em ambas as fases é feito através de modelos, que normalmente relacionam esta propriedade com a temperatura e composição das fases (TESTER; MODELL, 1997).

$$\gamma_i = f(T, x_1, \dots, x_n) \quad (2.4)$$

Assim, é possível o cálculo da composição das fases em equilíbrio através da solução do sistema de equações do tipo (2.3), em que há uma equação para cada componente i . No caso de misturas binárias, os dados de solubilidade podem ser apresentados na forma de diagramas temperatura *versus* fração mássica ou molar (T_{xx} ou T_{ww} respectivamente). A Figura 2.2 apresenta um esboço de um diagrama T_{xx} .

Figura 2.2. Esquema de um diagrama T_{xx} de uma mistura binária.



Usualmente o aumento da temperatura aumenta também a solubilidade entre os componentes, diminuindo a região de imiscibilidade, fazendo com que as linhas de amarração sejam cada vez menores. É possível que a mistura atinja uma temperatura na qual não há imiscibilidade entre os componentes, fazendo com que misturas de quaisquer composições entre os componentes formem apenas uma fase; a menor temperatura em que isso ocorre é chamada de temperatura consoluta superior. Há casos também de comportamento oposto, onde a diminuição da temperatura aumenta a solubilidade, podendo o sistema ter uma temperatura consoluta inferior (KORETSKY, 2013).

Dentre os diferentes modelos de coeficiente de atividade comumente utilizados para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido, o modelo UNIQUAC (*UNI*versal *QU*asi*C*hemical) é capaz de descrever a não idealidade para misturas contendo componentes polares, desde que os parâmetros de interação binária do modelo sejam conhecidos ou possam ser regredidos a partir de dados experimentais (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011). Existem ainda métodos

preditivos para o cálculo dos coeficientes de atividade, que não precisam necessariamente de dados experimentais do sistema a ser descrito, como é o caso do método UNIFAC (*UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient*) e suas diferentes versões, que serão tratados com maiores detalhes no item 2.3.2.

2.3.1. Modelo UNIQUAC

O modelo UNIQUAC foi proposto em 1975 e utiliza apenas dois parâmetros ajustáveis por par de componentes (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975). Este modelo é aplicado para sistemas com forte não-idealidade e contendo componentes de tamanhos consideravelmente diferentes (e.g. polímeros). O cálculo do coeficiente de atividade é realizado considerando duas contribuições: a contribuição combinatorial e residual, como mostra a Equação (2.5).

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2.5)$$

sendo que o sobrescrito *C* denota a contribuição combinatorial e o sobrescrito *R* denota a contribuição residual.

A contribuição combinatorial está relacionada ao termo entrópico, considerando as não-idealidades referentes às diferenças de tamanho e forma entre as moléculas; já a contribuição residual é referente a parte entálpica, relacionada com a energia de interação entre as moléculas. O cálculo da parte combinatorial é feito utilizando apenas parâmetros dos componentes puros, sem parâmetros ajustados, como mostram as Equações (2.6) a (2.9).

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \left(\frac{Z}{2}\right) q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^N x_j l_j \quad (2.6)$$

$$l_i = \left(\frac{Z}{2}\right) (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (2.7)$$

$$\theta_i \equiv \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^N q_j x_j} \quad (2.8)$$

$$\Phi_i \equiv \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^N r_j x_j} \quad (2.9)$$

sendo que r_i é o volume molecular relativo da molécula i ; q_i é a área superficial relativa da molécula i ; e z é o número de coordenação, normalmente assumido como 10; N é o número total de componentes; x_i é a fração molar do componente i .

O termo de contribuição residual utiliza um par de parâmetros de interação binária para cada par de substâncias, onde estes parâmetros são ajustados a partir de dados experimentais. As Equações (2.10) e (2.11) apresentam o cálculo desta contribuição.

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^N \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^N \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^N \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (2.10)$$

$$\tau_{ji} \equiv \exp \left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right) \quad (2.11)$$

sendo que $u_{ji} - u_{ii}$ e $u_{ij} - u_{jj}$ são os parâmetros de interação binária, ajustáveis, de cada par de componentes.

2.3.2. Método UNIFAC e suas modificações

Além do modelo UNIQUAC, que necessita de dados experimentais para o reajuste dos parâmetros de interação binária, existem métodos preditivos que se baseiam no conceito de contribuição de grupos, como o método UNIFAC e suas diversas modificações. O conceito de contribuição de grupos divide a molécula em diferentes grupos funcionais, onde as propriedades das moléculas são calculadas considerando contribuição das propriedades de cada grupo funcional pertencente à molécula. De modo semelhante, calculam-se propriedades de mistura, como os coeficientes de atividade de um componente i em solução, considerando a contribuição de todos os grupos funcionais presentes em solução (ABILDSKOV; KONTAGEORGIS; GANI, 2004).

Desenvolveu-se o método UNIFAC (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975) buscando uma maneira de prever coeficientes de atividade para sistemas em que não há dados de equilíbrio disponíveis, ou estes dados são limitados, buscando uma estimativa para estas propriedades. O método é baseado no modelo UNIQUAC, a partir dos conceitos de volume e área superficial, mas também utilizando contribuição de grupos, tornando-o preditivo. Os autores utilizaram um grande banco de dados, contendo dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias de componentes de diferentes classes, para ajustar os valores dos parâmetros de interação binária entre os grupos funcionais.

O equacionamento do método UNIFAC parte também da Equação (2.5). O termo combinatorial é calculado da mesma forma como no modelo UNIQUAC, seguindo as Equações (2.6) a (2.9). Porém, os termos r_i e q_i são calculados a partir das Equações (2.12) e (2.13), levando em conta a contribuição de cada subgrupo presente na molécula i .

$$r_i = \sum_{k=1}^S v_k^{(i)} R_k \quad (2.12)$$

$$q_i = \sum_{k=1}^S v_k^{(i)} Q_k \quad (2.13)$$

sendo que R_k e Q_k são parâmetros de volume e área superficial do subgrupo k ; $v_k^{(i)}$ representa o número de subgrupos funcionais k presentes na molécula i ; e S corresponde ao número total de subgrupos.

Calcula-se o termo residual a partir da Equação (2.14).

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^S v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (2.14)$$

sendo que Γ_k é o coeficiente de atividade residual do grupo k ; $\Gamma_k^{(i)}$ é o coeficiente de atividade residual do grupo k em uma solução de referência contendo apenas moléculas i .

O termo $\Gamma_k^{(i)}$ é necessário para normalizar o coeficiente de atividade de forma que tenda a um, quando a fração molar do componente tenda a um. Calcula-se Γ_k e $\Gamma_k^{(i)}$ através das Equações (2.15) a (2.18). Ressalta-se que a dependência da temperatura está totalmente na contribuição residual.

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

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (2.16)$$

$$X_m = \frac{\sum_{i=1}^N v_m^{(i)} x_i}{\sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^S v_k^{(i)} x_i} \quad (2.17)$$

$$\Psi_{mn} = \exp\left(-\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right) \quad (2.18)$$

sendo que X_m é a fração molar do grupo m na mistura; Θ_m é a fração de área do grupo m ; U_{mn} é uma medida da energia de interação entre os grupos m e n ; e a_{mn} é o parâmetro de interação binária entre os grupos m e n , sendo $a_{mn} \neq a_{nm}$.

Além da matriz original dos valores dos parâmetros de interação de grupos do método UNIFAC ser esporadicamente atualizada, levando em conta novos dados de equilíbrio disponíveis (WITTIG; LOHMANN; GMEHLING, 2003), há ainda outras matrizes de parâmetros, cuja função é aumentar a precisão das predições do método UNIFAC para situações específicas, surgindo diferentes versões (ou modificações) do método original. Assim, desenvolveu-se o método UNIFAC-LL (MAGNUSSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1981). Os autores disponibilizaram uma matriz de parâmetros de interação binária para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido. Para o reajuste dos parâmetros, utilizou-se um banco de dados contendo apenas dados de equilíbrio líquido-líquido, mantendo os mesmos valores dos parâmetros R_k e Q_k , sendo restrito para temperaturas entre 10 a 40 °C além de não ser aplicado para componentes com temperatura de ebulição inferior a 300 K, eletrólitos ou polímeros.

No campo dos sistemas graxos, HIRATA et al. (2013) desenvolveram uma nova matriz de parâmetros do método UNIFAC, aqui chamado UNIFAC-Hirata, reajustando os valores de parâmetros de interação binária entre os seguintes grupos funcionais: CH₂, C=C, OH, H₂O, COOH e COOC, que são os grupos funcionais necessários para a descrição de diversos sistemas graxos contendo triacilgliceróis + ácidos graxos + etanol (anidro ou hidratado). Além disso, os autores também sugeriram a criação de um novo grupo, CH_{5/3}COO, para a representação dos grupos ésteres dos triacilgliceróis, onde os valores de R_k e Q_k deste novo grupo foi fornecido pelos autores, assim como a matriz de parâmetros de interações binárias ao utilizar esta abordagem. O UNIFAC-Hirata diminuiu os desvios globais entre os valores experimentais e preditos de 6,4% (UNIFAC-LL) para 1,7% (reajuste) e 1,9% (criação do novo grupo).

Além da sugestão de novas matrizes de parâmetros, foram sugeridas mudanças nas equações do método UNIFAC original. No desenvolvimento do método UNIFAC-Lyngby (LARSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1987), foram propostas modificações buscando contornar as falhas do método UNIFAC em predizer simultaneamente o equilíbrio líquido-vapor e a entalpia em excesso (h^E). Desta forma, alterou-se o termo combinatorial do método UNIFAC, Equação (2.6), aplicando agora as Equações (2.19) e (2.20).

$$\ln \gamma_i^c = \ln \left(\frac{\omega_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\omega_i}{x_i} \quad (2.19)$$

$$\omega_i = \frac{x_i r_i^{2/3}}{\sum_j x_j r_j^{2/3}} \quad (2.20)$$

Os autores optaram por abandonar o termo de correção de Staverman–Guggenheim, presente na Equação (2.6), além de utilizar o expoente 2/3 para o parâmetro r_i . Além disso, modificou-se a dependência de Ψ_{mn} com a temperatura, ao aplicar a Equação (2.21) para o cálculo do parâmetro a_{mn} , permitindo que o método possa ser aplicado em uma faixa maior de temperatura.

$$a_{mn} = a_{mn,1} + a_{mn,2}(T - T_0) + a_{mn,3} \left(T \ln \frac{T_0}{T} + T - T_0 \right) \quad (2.21)$$

sendo que $a_{mn,1}$, $a_{mn,2}$ e $a_{mn,3}$ são parâmetros de interação binária relacionados à dependência de a_{mn} com a temperatura; T_0 é uma temperatura de referência (298,15 K).

Para o desenvolvimento do método UNIFAC–Lyngby, foram utilizados majoritariamente dados de equilíbrio líquido–vapor; além disso, melhorou-se significativamente os resultados das predições de entalpia em excesso.

Outra modificação do equacionamento do método UNIFAC foi proposta, dando origem ao método UNIFAC–Dortmund (WEIDLICH; GMEHLING, 1987). A modificação proposta buscava fazer com que o método fosse capaz de prever simultaneamente o comportamento de coeficientes de atividade à diluição infinita (γ_i^∞), entalpia em excesso (h^E) e o equilíbrio líquido–vapor. Para isso, alterou-se ligeiramente o termo combinatorial do método UNIFAC, através do uso de um coeficiente empírico no parâmetro r_i . O cálculo do termo combinatorial é mostrado nas Equações (2.22) e (2.23); além disso, alterou-se a dependência do termo de interação binária com a temperatura, aplicando a Equação (2.24), substituindo a Equação (2.18).

$$\ln \gamma_i^c = 1 - \phi'_i + \ln \phi'_i - 5q_i \left(1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) \quad (2.22)$$

$$\phi'_i = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (2.23)$$

$$\Psi_{mn} = \exp \left[- \left(\frac{a_{mn} + b_{mn}T + c_{mn}T^2}{T} \right) \right] \quad (2.24)$$

sendo que θ_i e Φ_i são calculados pelas Equações (2.8) e (2.9); os parâmetros a_{mn} , b_{mn} e c_{mn} são parâmetros ajustáveis.

Além das modificações propostas nas equações (2.23) e (2.24), os parâmetros R_k e Q_k foram reajustados, buscando melhorar as predições do método. Os dados utilizados foram retirados do Banco de Dados de Dortmund (DDB), utilizando dados de equilíbrio líquido–vapor, γ_i^∞ e h^E , aumentando a exatidão do método para a descrição dessas propriedades em comparação com o método original. Existe atualização da matriz de parâmetros de interação entre grupos, onde também inclui-se diversos novos grupos (JAKOB; GRENSEMANN, 2006); porém, alguns parâmetros estão disponíveis apenas para os membros do consórcio criado pelo grupo, chamado *The UNIFAC Consortium*.

Para o desenvolvimento do método NIST–UNIFAC (KANG; DIKY; FRENKEL, 2015) reajustaram-se os parâmetros do método UNIFAC–Dortmund, utilizando o banco de dados do NIST (*National Institute of Standards and Technology*), escolhendo os dados experimentais que passaram em diversos testes de qualidade. Utilizou-se dados de equilíbrio líquido–vapor, líquido–líquido, sólido–líquido, h^E , γ_i^∞ e capacidade calorífica excesso (Cp^E), onde os parâmetros de interação binária reajustados foram disponibilizados na literatura.

Um resumo do equacionamento das diferentes versões do método UNIFAC apresentadas é mostrado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Resumo do equacionamento das diferentes versões do método UNIFAC apresentadas.

Método	Equação
	$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$
UNIFAC UNIFAC-LL UNIFAC-Hirata	$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \left(\frac{Z}{2}\right) q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^N x_j l_j$ $\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^S v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}]$ $l_i = \left(\frac{Z}{2}\right) (r_i - q_i) - (r_i - 1); \theta_i \equiv \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^N q_j x_j}; \Phi_i \equiv \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^N r_j x_j}$ $r_i = \sum_{k=1}^S v_k^{(i)} R_k; q_i = \sum_{k=1}^S v_k^{(i)} Q_k$ $\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right]$ $X_m = \frac{\sum_{i=1}^N v_m^{(i)} x_i}{\sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^S v_k^{(i)} x_i}; \Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n}; \Psi_{mn} = \exp \left(-\frac{a_{mn}}{T} \right)$
	$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\omega_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\omega_i}{x_i}; \ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^S v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}]$
UNIFAC-Lyngby	$\omega_i = \frac{x_i r_i^{2/3}}{\sum_j x_j r_j^{2/3}}; r_i = \sum_{k=1}^S v_k^{(i)} R_k$ $\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right]$ $X_m = \frac{\sum_{i=1}^N v_m^{(i)} x_i}{\sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^S v_k^{(i)} x_i}; \Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n}; \Psi_{mn} = \exp \left(-\frac{a_{mn}}{T} \right)$ $a_{ij} = a_{ij,1} + a_{ij,2}(T - T_0) + a_{ij,3} \left(T \ln \frac{T_0}{T} + T - T_0 \right)$
	$\ln \gamma_i^C = 1 - \phi'_i + \ln \phi'_i - 5q_i \left(1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right)$
UNIFAC-Dortmund NIST-UNIFAC	$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^S v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}]$ $\phi'_i = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}}; \theta_i \equiv \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^N q_j x_j}; \Phi_i \equiv \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^N r_j x_j}$ $r_i = \sum_{k=1}^S v_k^{(i)} R_k; q_i = \sum_{k=1}^S v_k^{(i)} Q_k$ $\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right]$ $X_m = \frac{\sum_{i=1}^N v_m^{(i)} x_i}{\sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^S v_k^{(i)} x_i}; \Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n}; \Psi_{mn} = \exp \left[-\left(\frac{a_{mn} + b_{mn} T + c_{mn} T^2}{T} \right) \right]$

2.4. Ferramentas computacionais voltadas à tecnologia de lipídeos

Para a indústria de óleos e gorduras, informações do equilíbrio de fases e propriedades de misturas e componentes graxos são importantes para o correto dimensionamento e operação de equipamentos, considerando o caráter multicomponente dessas misturas. Mesmo com a extensa utilização de *softwares* e modelos computacionais pela indústria petroquímica, nota-se que estas ferramentas vêm sendo aplicadas à tecnologia de lipídeos apenas recentemente, tendo como principal problema a falta de precisão dos métodos

e modelos empregados para a simulação de sistemas graxos (SARUP, 2015; TELES DOS SANTOS; GERBAUD; LEROUX, 2014).

Dentre estudos de simulação computacional voltados para a indústria de refino de óleos, há trabalhos na literatura simulando um processo de desodorização de óleo de palma (CERIANI; MEIRELLES; GANI, 2010). Os autores estudaram a variação de parâmetros operacionais em um desodorizador contínuo, como temperatura, pressão e quantidade de vapor de água aplicado, analisando o efeito na remoção de ácidos graxos livres, perda de óleo neutro, e retenção de tocoferóis. O óleo a ser desodorizado é inserido no topo, passando através de recheio estruturado e vapor de água é injetado em 3 estágios abaixo do recheio. Os resultados apontam que a temperatura é a variável com o maior efeito sobre as três variáveis resposta estudadas, sendo possível a desacidificação do óleo para níveis requeridos pela legislação (0,3%) e também pela prática industrial (até 0,05%). Através da metodologia de superfície de resposta, foi possível otimizar o processo em relação à retenção de tocoferol, perda de óleo neutro ou remoção de ácidos graxos livres. Foi ainda verificado que os acilgliceróis parciais são mais facilmente removidos que os triacilgliceróis, sendo majoritariamente responsáveis pela perda de óleo neutro durante a desodorização.

Ainda por simulação computacional, conduziu-se também estudos da isomerização *cis-trans* de óleos vegetais, estudando a isomerização das cadeias dos ácidos oleico, linoleico e linolênico de triacilgliceróis presentes no óleo de girassol (CERIANI; COSTA; MEIRELLES, 2008). Utilizou-se a metodologia de superfície de resposta, avaliando o efeito da temperatura, vazão de óleo, número de estágios, diâmetro do equipamento e altura de líquido na formação de isômeros *trans*. A análise mostrou que a temperatura exerce o maior efeito sobre a formação destes isômeros, havendo um efeito menor com relação ao tempo de retenção (função dos outros quatro parâmetros investigados); além disso, foi possível utilizar esta ferramenta de simulação para otimizar a região de operação do refino físico buscando uma redução na isomerização *cis-trans* de óleos ou na maior remoção de ácidos graxos livres, criando uma ferramenta de otimização flexível ao usuário.

Há ainda a necessidade do desenvolvimento de simulação computacional voltada para a desacidificação/desodorização de óleos e gorduras através da extração líquido-líquido (RODRIGUES et al., 2014). Porém, uma das principais dificuldades para o desenvolvimento de modelos mais precisos é a falta de dados experimentais disponíveis na literatura, existindo uma grande necessidade de coleta desses dados experimentais. Os dados necessários para o aprimoramento de modelos e ferramentas são propriedades de componentes graxos puros,

assim como misturas binárias e multicomponentes, especialmente dados de equilíbrio líquido-líquido e sólido-líquido (SARUP, 2015).

Ferramentas de grande interesse para a indústria de óleos e gorduras são os métodos baseados no conceito de contribuição de grupos, considerando que diversos componentes de misturas graxas têm estruturas semelhantes, mesmo sendo misturas multicomponente e complexas. Assim, tais misturas podem ser facilmente descritas através do conhecimento de suas estruturas moleculares, tendo suas propriedades físicas, de mistura e de transporte descritas através de métodos preditivos (CERIANI; GANI; LIU, 2013; SARUP, 2015).

O cálculo da pressão de vapor de componentes graxos foi sugerido por um método desenvolvido a partir do conceito de contribuição de grupos, buscando aumentar a precisão da descrição dessa propriedade, para o aprimoramento do dimensionamento de equipamentos de contato líquido-vapor (e.g. coluna de esgotamento) (CERIANI; MEIRELLES, 2004). O método originalmente desenvolvido foi posteriormente aprimorado (CERIANI; GANI; LIU, 2013). Os autores utilizaram 2036 dados de pressão de vapor e temperatura, até condições críticas, de componentes das seguintes classes: ácidos graxos saturados e insaturados, ésteres e álcoois graxos, mono- e triacilgliceróis, e hidrocarbonetos. Os grupos funcionais considerados foram CH_3 , CH_2 , COOH , CH= , OH , COO e $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$. Os autores também desenvolveram um modelo para o cálculo do calor de vaporização, utilizando 418 dados experimentais. O método desenvolvido teve uma melhora global na predição das pressões de vapor dos componentes graxos reportados na literatura, em comparação com outros modelos além de poder ser aplicado até a condição crítica.

Além disso, também foi proposta uma equação de pressão de vapor para os tocoferóis (DAMACENO et al., 2014). Os autores estudaram a pressão de vapor dos diferentes tipos de tocoferóis (α , β , γ , e δ) por calorimetria exploratória diferencial, propondo uma única equação DIPPR para o cálculo da pressão de vapor. Também se propôs uma equação para o cálculo do calor de vaporização dos componentes.

Com relação aos sistemas graxos binários e multicomponentes, outros estudos também foram propostos considerando a comparação de dados experimentais com modelos a parâmetros ajustados e métodos preditivos, como os métodos baseados no método UNIFAC; porém, apresentando desvios globais significativos. DAMACENO e CERIANI (2017) estudaram o comportamento TPx de sistemas binários do tipo monoacilglicerol + monoacilglicerol e monoacilglicerol + álcoois graxos, em que os modelos NRTL (*Non Random Two Liquid*), Wilson e UNIQUAC conseguiram se ajustar satisfatoriamente aos dados experimentais. Por outro lado, diversos métodos preditivos baseados no método UNIFAC não

foram capazes de prever os dados experimentais, onde o UNIFAC original apresentou os menores desvios globais da temperatura para os sistemas estudados (0,63–1,69%).

Dados experimentais do coeficiente de atividade à diluição infinita (γ^∞) foram reportados para os seguintes sistemas: metanol, etanol e n-hexano em óleo vegetal refinado de soja, girassol e canola; e acetona, metanol, etanol, n-hexano, ciclohexano e tolueno em ácido cáprico (decanóico), em diferentes temperaturas (BELTING et al., 2014). Os autores compararam os dados experimentais com previsões dos métodos UNIFAC e UNIFAC–Dortmund, em que estes métodos não foram capazes de prever satisfatoriamente os resultados experimentais, sendo proposta a criação de um novo grupo de ésteres para o triacilglicerol no método UNIFAC–Dortmund, levando em conta o efeito diferenciado dos três grupos ésteres próximos, buscando melhorar as previsões deste método para os sistemas graxos. Da mesma forma, estes métodos não foram capazes de descrever dados de equilíbrio líquido–vapor, γ^∞ e entalpia em excesso (h^E) de sistemas graxos contendo óleo refinado de soja, girassol e canola + metanol, etanol e hexano (BELTING et al., 2015), sendo capazes apenas de descrever a fenomenologia corretamente.

Diversos métodos UNIFAC também foram utilizados para prever os dados experimentais reportados na seção 2.2. No estudo do equilíbrio líquido–líquido entre óleo de palma e suas frações com etanol e metanol, em temperaturas na faixa de 20 a 60 °C (HUANG et al., 2015), os autores reportaram desvios maiores para este método preditivo em comparação com modelos de parâmetros ajustados.

No estudo do equilíbrio líquido–líquido de sistemas graxos voltados à produção de biodiesel, o método UNIFAC–Hirata melhorou a previsão de sistemas contendo óleo vegetal + acilgliceróis parciais + biodiesel + ácido graxo + etanol (FERREIRA et al., 2015). Os desvios do método UNIFAC–LL chegaram a 9,3%, diminuindo para até 4,85% utilizando os parâmetros do método UNIFAC–Hirata. Por outro lado, mesmo com o método UNIFAC–Hirata sendo desenvolvido para sistemas graxos utilizando etanol como solvente, reportou-se desvios significativos no estudo de sistemas contendo óleo de girassol + ácidos carboxílicos de cadeia curta + etanol, visando a remoção de componentes odoríferos da classe dos ácidos carboxílicos (MAY, 2016). O método UNIFAC–Hirata apresentou desvios globais na faixa de 4,8 a 12,5% enquanto que o método UNIFAC–LL teve desvios globais de 5,8 a 6,3%. De fato, a grande maioria dos sistemas utilizados pelos autores para o reajuste dos parâmetros do método UNIFAC–Hirata são triacilgliceróis e ácidos graxos de cadeia longa.

Como a matriz de parâmetros reajustados por HIRATA et al. (2013) contém apenas alguns grupos funcionais, diversos componentes presentes em sistemas graxos ainda não podem

ser descritos, como é o caso de componentes nutracêuticos, como tocoferóis e carotenoides, além de acilgliceróis parciais, que podem ter suas propriedades preditas com desvios consideráveis, já que não foram utilizados dados de equilíbrio líquido-líquido contendo estes componentes.

Com relação à sistemas contendo óleos ricos em triacilgliceróis de cadeias mais curtas, como os sistemas contendo óleo de babaçu (REIPERT; RODRIGUES; MEIRELLES, 2011), o método UNIFAC-Hirata apresentou desvio global de 2,52% para estes sistemas, enquanto que o desvio global reportado foi de 1,7% considerando todos os sistemas estudados. Tem-se ainda que alguns destes sistemas contendo óleo de babaçu apresentaram desvios superiores se comparado às predições utilizando a matriz de parâmetros do método UNIFAC-LL, onde o número reduzido de sistemas contendo triacilgliceróis de cadeias menores poderia explicar este desvio maior para tais sistemas (HIRATA, 2011).

No estudo de solventes e cosolventes de baixa toxicidade com óleo de soja refinado (HOMRICH et al., 2017; HOMRICH; CERIANI, 2018), os métodos UNIFAC-LL, UNIFAC-Lyngby, UNIFAC-Dortmund, NIST-UNIFAC e UNIFAC-Hirata foram utilizados para a predição dos dados experimentais obtidos. Reportou-se concordâncias em apenas alguns casos, e que estes métodos baseados em contribuição de grupos ainda não podem ser aplicados extensivamente para o cálculo do equilíbrio de fases de sistemas graxos.

Desta forma, reforça-se a necessidade de se determinar dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas graxos, buscando avaliar o efeito estrutural de triacilgliceróis no comportamento do equilíbrio líquido-líquido, visando também o aprimoramento de ferramentas preditivas para a indústria de óleos e gorduras.

3. MATERIAL E MÉTODOS

São descritos a seguir o material e equipamentos utilizados para a execução dos experimentos, além da escolha dos solventes utilizados neste trabalho. São ainda apresentados os métodos analíticos utilizados para a determinação da composição das fases em equilíbrio, seguidos da descrição dos métodos de obtenção dos resultados qualitativos de solubilidade e dos diagramas temperatura–fração mássica. Finalmente são descritos os métodos computacionais aplicados à modelagem dos dados de equilíbrio através do modelo UNIQUAC, além das predições realizadas utilizando diferentes modificações do método UNIFAC.

3.1. Material

Na Tabela 3.1 são indicados os reagentes utilizados nesta pesquisa, sendo dados o fornecedor, a pureza mínima informada, a temperatura normal de ebulição e o número CAS. Além dos reagentes descritos na Tabela 3.1, foi utilizado água deionizada.

Tabela 3.1. Pureza informada no rótulo do reagente, temperatura normal de ebulição ($T_{b,n}$), fabricante e identificação de cada um dos reagentes utilizados neste estudo.

Componente	Nome IUPAC	Fabricante	Número CAS	Pureza (g/g)	$T_{b,n}^b$ (°C)
Triacetina	Acetato de 2,3-diacetiloxipropil	Sigma-Aldrich	102-76-1	0,990	259
Tributirina	Butanoato de 2,3-di(butanoiloxi)propil	Sigma-Aldrich	60-01-5	0,969 ^a	307,5
Tricaprilina	Octanoato de 2,3-di(octanoiloxi)propil	Santa Cruz	538-23-8	0,930 ^a	233
Trioleína	Octadecanoato de 2,3-di(octadecanoiloxi)propil	Sigma-Aldrich	122-32-7	0,650	237
Etanol anidro	Etanol	Sigma-Aldrich	64-17-5	1,000 ^a	78,3
Ácido acético	Ácido etanoico	Êxodo	64-19-7	0,997	117,9
Ácido fórmico	Ácido metanoico	Êxodo	64-18-6	0,980	101
Dimetilsulfóxido	Dimetilsulfóxido	Sigma-Aldrich	67-68-5	0,999 ^a	189
Lactato de etila	2-Hidroxipropanoato de etila	Sigma-Aldrich	97-64-3	0,993 ^a	154,5
Acetato de metila	Etanoato de metila	Sigma-Aldrich	79-20-9	0,999 ^a	56,9
Acetato de etila	Etanoato de etila	Sigma-Aldrich	141-78-6	0,998 ^a	77,1
Acetato de propila	Etanoato de propila	Sigma-Aldrich	109-60-4	0,998 ^a	101,5
Acetato de butila	Etanoato de butila	Sigma-Aldrich	123-86-4	0,996 ^a	126,1
Etil éter	Etoxietano	Êxodo	60-29-7	0,995	34,5
Metil etil cetona	Butanona	Êxodo	78-93-3	0,999 ^a	79,6
Metil isobutil cetona	4-Metilpentan-2-ona	Êxodo	108-10-1	0,985	116,5
Anisol	Metoxibenzeno	Sigma-Aldrich	100-66-3	0,998 ^a	153,7

^a extraído do certificado de análise informado pelo fabricante; ^b retirado de (LIDE, 2005).

Dos reagentes utilizados, a triacetina, tributirina, tricaprilina e a trioleína são os triacilgliceróis de diferentes tamanhos de cadeias carbônicas, utilizados neste estudo. Os solventes são: etanol anidro, ácido acético, ácido fórmico, dimetilsulfóxido, lactato de etila, acetato de metila, acetato de etila, acetato de propila, acetato de butila, etil éter, metil etil cetona, metil isobutil cetona, anisol e água.

3.1.1. Escolha dos solventes

Foram selecionados 14 solventes a serem estudados, seguindo o trabalho de HOMRICH et al. (2017). Os autores realizaram a seleção de solventes baseados em um método proposto na literatura (CUSACK; FREMEAUX; GLATZ, 1991) buscando minimizar o coeficiente de atividade do soluto em comparação com a mistura inicial de forma a aumentar o coeficiente de distribuição do soluto. Buscando a remoção de aldeídos e ácidos carboxílicos, foram indicados solventes ácidos, ésteres, álcoois parafínicos, água, cetonas, éteres e sulfóxidos. Os autores ainda levaram em conta a toxicidade dos componentes, buscando utilizar solventes de baixa toxicidade, classificados como pouco tóxicos e de baixo risco para a saúde humana (Classe 3), seguindo recomendações da ICH (*International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use*).

3.2. Equipamentos

Os equipamentos utilizados nos experimentos são listados abaixo.

- a. Balança analítica Shimadzu (modelo ATY224), com precisão de 0,0001g;
- b. Banho ultratermostatizado Marconi (modelo MA184);
- c. Agitador de tubos, tipo vórtex, com rotação máxima de 4000 rpm, Marconi (modelo MA162);
- d. Tubos para centrífuga de polipropileno de 15 mL;
- e. Centrífuga FANEM® (Merse® – modelo 206BL);
- f. Bureta digital, volume de 25 mL com precisão de 0,001 mL até 19,999 mL, Brand (modelo Titrette);
- g. Karl Fischer Metrohm (870 KF Titrino plus).

3.3. Métodos experimentais

3.3.1. *Análise qualitativa de solubilidade*

Foram realizadas análises qualitativas de solubilidade, buscando avaliar a miscibilidade de diversos sistemas binários contendo TAG + solvente, classificando-os em mutuamente ou parcialmente miscíveis, nas temperaturas de 288,15 e 298,15 K (15 e 25 °C, respectivamente). Escolheu-se a temperatura ambiente 298,15 K, condição desejável de se aplicar a extração líquido-líquido, e também a temperatura de 288,15 K por ser a menor temperatura aplicada neste trabalho em etapas posteriores; além disso, assim é possível avaliar se haveria alguma mudança na solubilidade com a temperatura.

Desta forma, o TAG e o solvente foram misturados na proporção de 1:1 em volume, formando cerca de 6 mL de mistura, em tubos de polipropileno de capacidade nominal de 15 mL. Os tubos foram inseridos em banho termostático na temperatura de interesse por 30 min, até o equilíbrio térmico, e posteriormente foram agitados vigorosamente por 3 minutos em agitador, de forma a homogeneizar a mistura e promover o contato entre os componentes. Finalmente, os tubos foram deixados em banho termostático por, no mínimo, 20 h. Foi verificado se houve a formação de única fase ou duas fases límpidas com interface bem definida (sem a presença de emulsão).

Além dos 14 solventes propostos, foram também utilizadas duas misturas de solventes buscando a formação de duas fases límpidas com interface bem definida. A primeira mistura preparada foi de água + 10% em massa de ácido acético, cuja preparação foi feita em balão volumétrico e a acidez foi determinada seguindo a metodologia proposta no item 3.4.1; a segunda mistura empregada foi etanol + 10% em massa de água, preparada através da pesagem das massas dos componentes em balança analítica.

3.3.2. *Determinação dos diagramas temperatura-fração mássica*

Para a determinação da solubilidade das misturas a diferentes temperaturas, é necessário que a mistura seja parcialmente miscível ou imiscível, com a formação de duas fases límpidas após repouso, com uma interface bem definida, sem a presença de emulsão. Além disso, é necessária a quantificação dos componentes presentes nas fases resultantes (rica em solvente e rica em diluente). Desta forma, dos solventes estudados, foram selecionados aqueles

que satisfizeram as características acima, para a determinação dos diagramas de equilíbrio do tipo temperatura–fração mássica (Tww).

Determinaram-se dados de solubilidade dos solventes selecionados com diferentes triacilgliceróis em temperaturas entre 288,15 a 323,15 K (15 a 50 °C). Adicionou-se os componentes da mistura, pesados em balança analítica, nos tubos de polipropileno, que permaneceram em banho termostático na temperatura de interesse para o equilíbrio térmico. Agitou-se o tubo vigorosamente através do uso de um agitador, por 3 min. Para auxiliar na separação das fases, o tubo era centrifugado por 10 min a 1500 rpm em centrífuga, sendo novamente colocado em banho termostático na temperatura desejada por, pelo menos, 20 h. A remoção das amostras das fases em equilíbrio era realizada uma única vez, com uso de uma seringa com agulha longa de aço inoxidável, sendo submetidas às análises descritas na seção 3.4, para quantificação das concentrações dos componentes em cada fase.

Vale ressaltar que testes foram realizados para certificar-se de que maiores tempos de agitação vigorosa não eram necessários, de forma que 3 min foi o tempo determinado como suficiente para promover o contato adequado entre os componentes da mistura. Além disso, para as amostras contendo água, realizou-se testes para presença de ácido nas fases, que poderiam estar presentes através de uma possível reação de hidrólise dos triacilgliceróis estudados.

3.4. Métodos analíticos

3.4.1. Determinação das concentrações dos componentes ácidos

Para a determinação das concentrações dos componentes ácidos, foi realizada a titulação das amostras com uma solução de NaOH, de concentração nominal de 0,1 mol.L⁻¹, padronizada diariamente, seguindo o método 2201 da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC, 1987). As amostras foram pesadas em balança analítica, de precisão de 0,0001 g, e as titulações foram realizadas com bureta digital (equipamentos descritos no item 3.2). A padronização da solução de NaOH consistiu na titulação de amostras de biftalato de potássio seco em estufa à 105 °C, por, no mínimo, 20 h, utilizando água deionizada suficiente para dissolver a amostra; o indicador utilizado foi fenolftaleína (aproximadamente 0,2 mL). A padronização foi realizada em triplicata, no dia em que era utilizada a solução básica. A determinação da concentração real da solução é calculada através da Equação (3.1).

$$C_{NaOH} = \frac{P_{bif} \times m_{bif}}{MW_{bif}} \left(\frac{1000}{V_{NaOH} - V_b^{agua}} \right) \quad (3.1)$$

sendo que P_{bif} é a pureza do biftalato de potássio (99,5% em g/g); m_{bif} é a massa de biftalato utilizada em g; MW_{bif} é a massa molar do biftalato de potássio (204,22 g.mol⁻¹); V_{NaOH} é o volume em mL de solução de NaOH utilizado para titular a amostra; V_b^{agua} é o volume em mL de solução utilizado para titular o branco (contendo apenas água).

Para a titulação do branco, apenas água e o indicador foram titulados, em triplicata. Ao utilizar água, o ponto de viragem da titulação era claramente indicado com apenas uma gota de solução, de forma que o valor de V_b^{agua} considerado é zero.

Para a determinação da fração mássica de ácido presente nas amostras das fases, seguiu-se o mesmo procedimento, porém, ao invés da água, foi utilizando cerca de 25 mL de etanol para a solubilização da amostra por conter triacilglicerol. As análises foram realizadas em triplicata. O cálculo da fração mássica é realizado através da Equação (3.2).

$$w_{ac} = \frac{C_{NaOH} \times MW_{ac}}{m} \left(\frac{V_{NaOH} - V_b^{EtOH}}{1000} \right) \quad (3.2)$$

sendo que C_{NaOH} é a concentração molar da solução de NaOH em mol.L⁻¹; m é a massa de amostra em g; MW_{ac} é a massa molar do ácido titulado em g.mol⁻¹; V_{NaOH} é o volume em mL de solução de NaOH utilizado para titular a amostra; V_b^{EtOH} é o volume em mL de solução utilizado para titular o branco (contendo apenas etanol).

A titulação do branco contendo apenas etanol e o indicador foram realizadas em triplicata, tendo valor de $0,097 \pm 0,015$ mL.

3.4.2. Determinação da concentração de água

A determinação da composição de água presente nas amostras foi realizada no Laboratório de Extração, Termodinâmica aplicada e Equilíbrio (ExTrAE), utilizando um titulador Karl Fischer volumétrico (Metrohm, 870 KF Titrino plus), seguindo as especificações do método oficial definido pela *American Oil Chemists' Society*, Ca 2e-84 (AOCS, 1998).

Neste equipamento, adicionava-se a amostra no vaso de titulação (previamente condicionado) com o auxílio de uma seringa, de forma que o aparelho realizava a titulação com adição controlada do reagente de concentração previamente determinada (Hydranal composite

5, Fluka). Com a massa de amostra adicionada, o volume de reagente utilizado e a concentração do mesmo, a fração mássica de água presente na amostra pode ser calculada através da Equação (3.3). A determinação da concentração de água foi realizada em triplicata.

$$w_w = \frac{\lambda \times V}{m} \quad (3.3)$$

sendo que λ é a concentração do reagente (dimensão de massa/volume, e.g. mg/mL); m é a massa de amostra em g; e V é o volume em mL de reagente utilizado para titular a amostra.

Para determinar a concentração do reagente titulante, adiciona-se água destilada e aplica-se a Equação (3.4). Realiza-se esta análise em triplicata.

$$\lambda = \frac{m}{V} \quad (3.4)$$

3.4.3. Gravimetria

Procurou-se utilizar a técnica de gravimetria para determinação de componentes voláteis, como já utilizado por outros autores (HOMRICH et al., 2017; MAY; HOMRICH; CERIANI, 2016). Nesta técnica, utiliza-se a diferença de temperatura de ebulição dos componentes para separá-los. A amostra é inserida em uma estufa a vácuo, em uma temperatura determinada onde apenas um componente seja completamente evaporado ou completamente retido. Assim, a diferença das massas inicial e final da amostra corresponde ao quanto evaporou, sendo possível determinar a composição de um dos componentes. Nesta técnica é importante que um componente evapore completamente, ou que seja retido sem nenhuma evaporação.

Testes realizados com tributirina + água + etanol em estufa a vácuo mostraram que há a remoção simultânea do triacilglicerol juntamente com os solventes, não sendo possível encontrar uma temperatura na qual apenas os solventes fossem evaporados sem a evaporação do componente graxo. Desta forma, esse método não foi aplicado neste trabalho.

3.5. Métodos computacionais

Os métodos computacionais empregados neste trabalho foram implementados no *software* Aspen Plus® v.8.6. Este simulador já possui o modelo UNIQUAC implementado,

além de algumas versões do método UNIFAC que foram objetos de estudo deste trabalho, como os métodos UNIFAC–LL, UNIFAC–Lyngby e UNIFAC–Dortmund. Para a implementação dos métodos UNIFAC–Hirata, e NIST–UNIFAC, foram utilizados o método UNIFAC–LL e UNIFAC–Dortmund como base, respectivamente, sendo alterados apenas os parâmetros de interação binária pertinentes, que foram inclusos no *software* manualmente.

3.5.1. Ajuste de parâmetros de interação binária

Para o ajuste dos parâmetros de interação binária do modelo UNIQUAC, o simulador utiliza a Equação (3.5) para a descrição do parâmetro τ_{ij} . Nesta equação, o simulador permite o ajuste dos parâmetros a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} , d_{ij} e e_{ij} .

$$\tau_{ij} = \exp \left[a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln T + d_{ij}T + \frac{e_{ij}}{T^2} \right] \quad (3.5)$$

onde a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} , d_{ij} e e_{ij} são parâmetros ajustáveis e não-simétricos (i.e., a_{ij} não é necessariamente igual a a_{ji}).

Utilizou-se os dados experimentais para o ajuste dos parâmetros a_{ij} e b_{ij} para o modelo UNIQUAC, onde os outros parâmetros ajustáveis foram considerados como iguais a zero. Os valores de r_i e q_i para cada componente, utilizados pelo modelo UNIQUAC, são apresentados na Tabela I.1, no anexo I.

O ajuste dos parâmetros de interação binária foi feito pelo simulador operando os cálculos pelo modo “Regressão”, onde os dados experimentais são inseridos e seus valores utilizados para a obtenção dos parâmetros mencionados acima. A função objetivo utilizada é da máxima verossimilhança, com a regressão operando o algoritmo de Britt-Luecke, com o método de inicialização de Deming, que são os métodos padrão do simulador.

Os parâmetros ajustados foram obtidos em comum. Por exemplo, parâmetros de interação entre água e ácido acético (componentes de um dos cosolventes utilizados) foram ajustados com todos os dados experimentais contendo ambos os componentes, evitando reportar diferentes valores para um mesmo parâmetro de interação binária.

3.5.2. Predição dos dados experimentais

Para a predição dos dados experimentais obtidos utilizou-se os métodos UNIFAC–LL (MAGNUSSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1981), UNIFAC–Hirata (HIRATA et al., 2013), UNIFAC–Lyngby (LARSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1987), UNIFAC–Dortmund (WEIDLICH; GMEHLING, 1987) e NIST–UNIFAC (KANG; DIKY; FRENKEL, 2015). Dos métodos disponíveis no simulador, tem-se apenas os métodos UNIFAC–LL, UNIFAC–Lyngby (chamado UNIFAC–LBY no simulador) e UNIFAC–Dortmund (chamado UNIFAC–DMD), cujos equacionamentos e parâmetros já estão implementados no *software*. Para utilizar os métodos NIST–UNIFAC e UNIFAC–Hirata, alterou-se os parâmetros de interação binária dos métodos UNIFAC–Dortmund e UNIFAC–LL, respectivamente. Uma vez que as equações são iguais, é necessário apenas alterar os parâmetros de interação binária dos grupos pertinentes.

A divisão de cada molécula estudada em grupos e subgrupos é apresentada na Tabela A.1, no Apêndice A. Os grupos utilizados foram: (1) CH₂, (2) C=C, (3) ACH, (4) OH, (5) H₂O, (6) CH₂CO, (7) COOC, (8) CH₂O, (9) COOH e (10) DMSO. Para os métodos UNIFAC–Dortmund e NIST–UNIFAC há ainda o grupo HCOOH (ácido fórmico), à parte do grupo COOH; no caso do método UNIFAC–Lyngby, não há parâmetros para os grupos HCOOH e DMSO. As tabelas referentes aos parâmetros de volume e área relativa (R_k e Q_k) de cada subgrupo funcional, e os parâmetros de interação binária entre grupos, para todos os métodos utilizados, estão contidas no anexo I (Tabelas I.2 a I.7).

No simulador, operou-se no modo “Simulação”, utilizando um vaso flash trifásico (bloco *flash3* do simulador, que permite a saída de três correntes: líquido pesado, líquido leve e vapor) para as simulações, em que a mistura de entrada teve sua composição e temperatura variadas (assim como a temperatura de operação do vaso), considerando os pontos de mistura utilizados experimentalmente. Além das frações mássicas, o simulador reportou os valores dos coeficientes de atividade de cada componente em cada fase.

Foi ainda realizada uma análise da contribuição do termo combinatorial e do termo residual no valor final dos coeficientes de atividade calculados, seguindo RABELO et al. (2000), que avaliaram essas contribuições na descrição da viscosidade de sistemas graxos utilizando o método de contribuição de grupos UNIMOD, para a predição dessa propriedade.

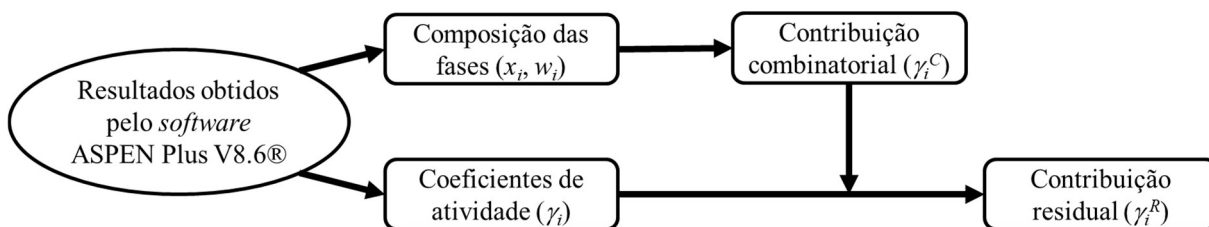
Para o cálculo da contribuição combinatorial dos coeficientes de atividade, utilizou-se as equações contidas na Tabela 2.2, características das diferentes versões do método UNIFAC estudadas. Os cálculos foram realizados utilizando as frações molares em equilíbrio

reportadas pelo *software*, buscando calcular a contribuição combinatorial dos coeficientes de atividade. A partir dos valores dos coeficientes de atividade reportados pelo software, foi possível calcular também a contribuição do termo residual ao coeficiente de atividade, através da Equação (3.6).

$$\gamma_i^R = \gamma_i / \gamma_i^C \quad (3.6)$$

Na Figura 3.1 tem-se o esquema do cálculo das contribuições combinatorial e residual para o cálculo dos coeficientes de atividade.

Figura 3.1. Esquema do cálculo das contribuições combinatorial e residual do coeficiente de atividade.



Além disso, foi avaliado se ao ser considerada apenas a contribuição combinatorial dos coeficientes de atividade, ou seja, a contribuição entrópica relacionada às diferenças de forma e tamanho das moléculas, era possível calcular o equilíbrio líquido–líquido para os diagramas temperatura–fração mássica estudados. Este cálculo foi feito repetindo o processo de cálculo no vaso flash, mas considerando apenas a contribuição combinatorial. Para isso, os parâmetros de interação binária dos métodos UNIFAC foram considerados como zero, eliminando a contribuição residual. De fato, assumindo $a_{mn} = 0$ na Equação (2.18) tem-se que $\Psi_{mn} = 1$; além disso, com $\sum_n \Theta_n = 1$, a Equação (2.15) será igual a zero, fazendo com que Γ_k e $\Gamma_k^{(i)}$ sejam iguais à unidade, zerando a Equação (2.14); portanto, $\gamma_i^R = 1$ e, conseqüentemente, $\gamma_i = \gamma_i^C$. Não foi possível fazer esta mesma análise considerando apenas a contribuição residual, pois não é possível zerar a contribuição combinatorial no simulador. As análises do cálculo do coeficiente de atividade e suas contribuições foram também realizadas utilizando o modelo UNIQUAC com parâmetros ajustados aos dados experimentais, para fins de comparação.

3.5.3. Cálculo dos coeficientes de distribuição

A partir dos dados de equilíbrio líquido-líquido, tanto experimentais como calculados, aplicou-se a Equação (3.7) para o cálculo do coeficiente de distribuição dos componentes entre as fases.

$$k_i = w_i^H / w_i^I \quad (3.7)$$

sendo que k_i é o coeficiente de distribuição mássico entre as fases rica em solvente e rica em TAG para o componente i ; w_i é a fração mássica do componente i ; sobrescrito II denota fase rica em solvente; e sobrescrito I denota fase rica em TAG.

3.5.4. Cálculo dos desvios dos modelos e métodos aos dados experimentais

Os desvios entre valores gerados pelo modelo e pelos métodos estudados em comparação aos dados experimentais obtidos foram calculados pela Equação (3.8). O cálculo pode ser realizado para cada fase especificamente ou para ambas as fases, sendo chamado de desvio global.

$$\delta w (\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum_i^N \sum_j^M \sum_k^P (w_{ijk} - w_{ijk}^*)^2}{NMP}} \quad (3.8)$$

sendo que w é a fração mássica experimental; w^* é a fração mássica calculada; N é o número total de componentes no sistema; M é o número de temperaturas analisadas; e P é o número de fases. No caso dos desvios para uma única fase, $P = 1$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho foram divididos em diferentes seções: na seção 4.1 tem-se os resultados do comportamento de solubilidade de todas as misturas contendo triacilglicerol + solvente e a predição qualitativa deste comportamento; a seção 4.2 apresenta os dados experimentais de solubilidade dos solventes selecionados para o mapeamento à diferentes temperaturas; já a seção 4.3 trata da parte da modelagem dos dados de equilíbrio líquido-líquido determinados experimentalmente e a avaliação da capacidade preditiva dos diversos métodos UNIFAC estudados, analisando ainda a contribuição dos termos combinatorial e residual para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido.

4.1. Comportamento de solubilidade dos sistemas investigados

4.1.1. Resultados experimentais da solubilidade solvente/diluyente

A Tabela 4.1 apresenta os resultados experimentais dos testes de solubilidade dos binários triacilglicerol (TAG) + solvente, para as duas temperaturas analisadas. Mesmo qualitativamente, nota-se um aumento do número de pares que apresentaram solubilidade nas condições do experimento com o tamanho da cadeia lateral do triacilglicerol. Nota-se que a triacetina e tributirina apresentaram separação de fases apenas para a água e o cosolvente de água + 10% (m/m) de ácido acético, enquanto que a tricapriline também apresentou miscibilidade parcial com ácido fórmico e dimetilsulfóxido. A trioleína apresentou comportamento semelhante ao reportado na literatura para o óleo de soja refinado (HOMRICH et al., 2017). De fato, a trioleína utilizada neste trabalho tem apenas 65% de pureza; desta forma, era esperado que seu comportamento fosse próximo ao de óleos vegetais – que são uma mistura de triacilgliceróis – como o óleo de soja refinado.

Com relação aos cosolventes, a adição de 10% em massa de ácido acético à água permitiu a formação de uma interface bem definida entre as fases. Além disso, a adição de 10% de água também levou o sistema contendo tricapriline a apresentar duas fases. O comportamento dos cosolventes com a trioleína não foi estudado.

O aumento da temperatura não foi capaz de alterar o comportamento de miscibilidade entre as fases; porém, foi possível notar experimentalmente uma redução da quantidade de emulsão presente no sistema tricapriline + água. Neste sistema, apenas uma

pequena região próxima à interface apresentou emulsão, onde o aumento da temperatura reduziu o tamanho dessa região.

Tabela 4.1. Resultados qualitativos de miscibilidade entre as misturas de triacilglicerol + solvente (ou cosolvente), na condição de temperatura indicada, em proporção volumétrica de 1:1.

Solvente/Cosolvente	Triacetina		Tributirina		Tricaprilina		Trioleína	
	15 °C	25 °C	15 °C	25 °C	15 °C	25 °C	15 °C	25 °C
Etanol anidro	M	M	M	M	M	M	P	P
Água	P	P	P*	P*	P*	P*	P*	P*
Ácido acético	M	M	M	M	M	M	P	P
Ácido fórmico	M	M	M	M	P	P	P*	P*
Dimetilsulfóxido	M	M	M	M	P	P	P	P
Lactato de etila	M	M	M	M	M	M	P	P
Acetato de metila	M	M	M	M	M	M	M	M
Acetato de etila	M	M	M	M	M	M	M	M
Acetato de propila	M	M	M	M	M	M	M	M
Acetato de butila	M	M	M	M	M	M	M	M
Etil éter	M	M	M	M	M	M	M	M
Metil etil cetona	M	M	M	M	M	M	M	M
Metil isobutil cetona	M	M	M	M	M	M	M	M
Anisol	M	M	M	M	M	M	M	M
Água + ácido acético	P	P	P	P	P	P	N.A.	N.A.
Etanol + água	M	M	M	M	P	P	N.A.	N.A.

M: miscibilidade total; P: miscibilidade parcial; N.A.: sistemas não avaliados; * indica a formação de emulsão sem uma interface bem delimitada ou bem definida.

4.1.2. Predições qualitativas do comportamento da solubilidade solvente/diluyente

É possível comparar os resultados qualitativos obtidos experimentalmente com predições de miscibilidade calculados pelos métodos UNIFAC investigados neste estudo. Na Tabela 4.2 tem-se os resultados do comportamento de solubilidade predito, por cada um dos métodos avaliados, para todos os sistemas binários estudados. Além disso, é informado o número de concordâncias entre os resultados experimentais (apresentados na Tabela 4.1) com as predições dos diversos métodos UNIFAC avaliados, para cada triacilglicerol e método preditivo investigado.

Nota-se que os métodos UNIFAC–Dortmund e NIST–UNIFAC conseguiram prever o mesmo comportamento observado experimentalmente para um maior número de sistemas. Por outro lado, o método UNIFAC–Lyngby foi o único que não conseguiu prever o comportamento qualitativo dos sistemas utilizando etanol como solvente.

Tabela 4.2. Predição qualitativa do comportamento da solubilidade dos sistemas binários estudado e número de concordâncias entre os resultados experimentais (Tabela 4.1) com as predições qualitativas.

Solventes	UNIFAC–LL				UNIFAC–Hirata				UNIFAC–Lyngby				UNIFAC–Dortmund				NIST–UNIFAC			
	A	B	C	O	A	B	C	O	A	B	C	O	A	B	C	O	A	B	C	O
Etanol	M	M	M	P	M	M	M	P	P	P	P	P	M	M	M	P	M	M	M	P
Ácido acético	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	P	M	M	P	P	M	M	P	P
Ácido fórmico	P	P	P	P	M	M	M	M	ND	ND	ND	ND	M	M	P	P	M	P	P	P
Dimetilsulfóxido	M	P	P	P	M	P	P	P	ND	ND	ND	ND	M	M	P	P	M	M	P	P
Lactato de etila	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	P	P	M	M	M	P	M	M	M	P
Acetato de metila	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	P	M	M	M	P	M	M	P	P
Acetato de etila	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	P	M	M	M	P	M	M	M	P
Acetato de propila	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	P
Acetato de butila	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
Etil éter	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
Metil etil cetona	M	M	M	P	M	M	M	P	M	M	M	P	M	M	M	M	M	M	M	M
Metil isobutil cetona	M	M	M	P	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
Anisol	M	P	P	P	M	P	P	P	M	M	M	P	M	M	M	M	M	M	M	P
Água	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Concordâncias experimental/predito ^a	13	11	13	9	14	12	12	9	11	11	10	8	14	14	13	12	14	13	12	10

A: triacetina; B: tributirina; C: tricaprilina; O: trioleína; M: miscibilidade total; P: miscibilidade parcial; ND: parâmetros de interação binária não disponíveis.

^a Número de solventes que tiveram seu comportamento de solubilidade predito corretamente se comparado ao observado experimentalmente, para cada triacilglicerol. Total de solventes: 14, considerando os métodos UNIFAC–LL, UNIFAC–Hirata, UNIFAC–Dortmund e NIST–UNIFAC; 12, para o método UNIFAC–Lyngby (2 solventes sem parâmetros de interação binária disponíveis).

Observa-se ainda que conforme há o aumento da cadeia do triacilglicerol, um menor número de sistemas teve seu comportamento predito corretamente, para todos os métodos avaliados, com exceção do método UNIFAC–LL, entre as predições para os sistemas contendo tributirina e tricaprilina. Assim, já é possível notar que os métodos preditivos parecem falhar mais com o aumento do tamanho da cadeia lateral do triacilglicerol, possivelmente por apresentar maiores dificuldades em prever com exatidão sistemas graxos.

4.1.3. *Sistemas binários selecionados para a determinação dos diagramas Tww*

Levando em conta o objetivo deste trabalho, de estudar o efeito do tamanho da cadeia lateral dos triacilgliceróis no equilíbrio líquido–líquido de sistemas contendo estes componentes, selecionou-se os seguintes sistemas para a determinação dos diagramas de temperatura *versus* fração mássica Tww: (1) triacetina + água; (2) triacetina + cosolvente (água + ácido acético); (3) tributirina + cosolvente (água + ácido acético); (4) tricaprilina + cosolvente (água + ácido acético); e (5) tricaprilina + ácido fórmico. Desta forma, foi possível também avaliar o efeito da adição do ácido acético à água no equilíbrio líquido–líquido com triacetina, bem como o efeito da cadeia carbônica do TAG, com o cosolvente (água + ácido acético).

4.2. **Dados experimentais de equilíbrio líquido–líquido em função da temperatura**

As composições experimentais das fases em equilíbrio para os sistemas binários estudados estão apresentadas na Tabela 4.3, juntamente com os valores dos coeficientes de partição do triacilglicerol e do solvente (k_i), calculado pela razão da fração mássica do componente na fase rica em solvente e na fase rica em diluente, conforme Equação (3.7). A Tabela 4.4 exibe as composições experimentais das fases em equilíbrio e os valores de k_i para os sistemas formados por triacilglicerol + cosolvente. Os diagramas temperatura *versus* fração mássica para os sistemas estudados são apresentados na Figura 4.1.

Tabela 4.3. Composição em fração mássica das fases em equilíbrio para sistemas TAG e solventes para diferentes temperaturas. Componentes: triacetina (1), tricaprilina (3), água (4) e ácido fórmico (6).

<i>T</i> (K)	Mistura		Rica em diluente		Rica em solvente		k_1	k_4
	$100w_1$	$100w_4$	$100w_1^a$	$100w_4^a$	$100w_1^b$	$100w_4^b$		
288,15	49,92	50,08	96,09	3,91	8,78	91,22	0,0914	23,35
293,15	49,97	50,03	95,78	4,22	6,86	93,14	0,0717	22,09
298,15	50,34	49,66	95,27	4,73	8,07	91,93	0,0847	19,44
303,15	49,98	50,02	95,15	4,85	8,22	91,78	0,0863	18,94
308,15	50,00	50,00	95,10	4,90	8,72	91,28	0,0917	18,63
313,15	50,21	49,79	94,79	5,21	6,66	93,34	0,0703	17,92
318,15	50,05	49,95	94,63	5,37	8,47	91,53	0,0895	17,04
323,15	49,93	50,07	94,43	5,57	7,08	92,92	0,0750	16,67
<i>T</i> (K)	$100w_3$	$100w_6$	$100w_3^c$	$100w_6^c$	$100w_3^d$	$100w_6^d$	k_3	k_6
288,15	32,92	67,08	67,65	32,35	0,96	99,04	0,0142	3,06
293,15	38,47	61,53	67,57	32,43	1,19	98,81	0,0177	3,05
298,15	38,50	61,50	66,59	33,41	1,41	98,59	0,0212	2,95
303,15	39,52	60,48	66,24	33,76	1,24	98,76	0,0187	2,93
308,15	38,20	61,80	65,66	34,34	2,01	97,99	0,0306	2,85
313,15	34,12	65,88	66,03	33,97	1,28	98,72	0,0193	2,91
318,15	38,64	61,36	66,58	33,42	2,92	97,08	0,0439	2,90
323,15	38,72	61,28	67,03	32,97	2,98	97,02	0,0445	2,94

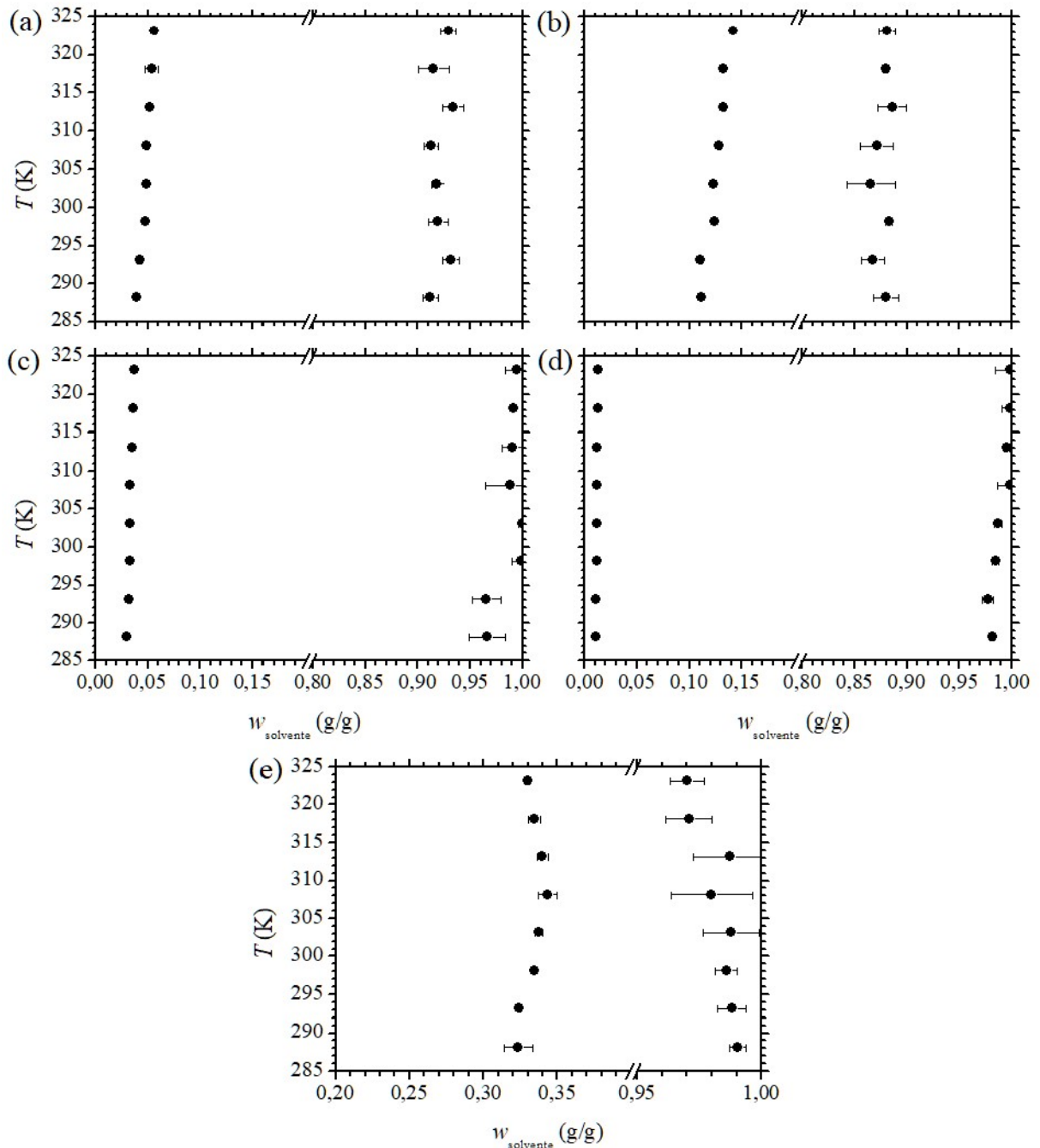
Desvios padrões das frações mássicas: ^a inferiores a 0,0062; ^b inferiores a 0,0142; ^c inferiores a 0,0098; ^d inferiores a 0,0164.

Tabela 4.4. Composição em fração mássica das fases em equilíbrio para sistemas TAG e cosolventes para diferentes temperaturas. Componentes: triacetina (1), tributirina (2), tricaprilina (3), água (4) e ácido acético (5).

T (K)	Mistura			Rica em diluente			Rica em solvente			k_1	k_{4+5}
	$100w_1$	$100w_4$	$100w_5$	$100w_1^a$	$100w_4^a$	$100w_5^b$	$100w_1^c$	$100w_4^c$	$100w_5^b$		
288,15	50,01	45,12	4,87	88,88	7,05	4,07	11,99	81,76	6,25	0,135	7,92
293,15	49,91	45,04	5,05	88,94	7,01	4,04	13,29	80,66	6,06	0,149	7,84
298,15	49,99	45,13	4,87	87,60	8,12	4,27	11,72	81,92	6,36	0,134	7,12
303,15	50,00	45,13	4,87	87,71	8,11	4,19	13,44	80,40	6,16	0,153	7,04
308,15	49,98	45,14	4,88	87,11	8,49	4,40	12,86	80,54	6,60	0,148	6,76
313,15	50,01	45,12	4,87	86,75	8,75	4,50	11,42	81,79	6,79	0,132	6,69
318,15	50,02	45,11	4,87	86,76	8,75	4,50	12,05	81,12	6,83	0,139	6,64
323,15	50,00	45,13	4,87	85,82	9,59	4,60	11,93	80,98	7,09	0,139	6,21
T (K)	$100w_2$	$100w_4$	$100w_5$	$100w_2^a$	$100w_4^a$	$100w_5^b$	$100w_2^c$	$100w_4^c$	$100w_5^b$	k_2	k_{4+5}
288,15	49,99	45,14	4,87	97,06	1,21	1,72	3,39	87,90	8,71	0,0350	32,88
293,15	50,11	44,86	5,03	96,80	1,45	1,75	3,46	88,01	8,53	0,0357	30,16
298,15	50,00	44,96	5,04	96,73	1,51	1,75	0,08	91,32	8,60	0,0008	30,60
303,15	49,99	45,13	4,87	96,73	1,41	1,86	0,06	91,07	8,87	0,0006	30,56
308,15	50,00	45,12	4,87	96,70	1,40	1,90	1,22	90,03	8,75	0,0126	29,96
313,15	49,99	45,13	4,87	96,53	1,53	1,94	0,98	90,16	8,86	0,0102	28,50
318,15	50,01	45,12	4,87	96,41	1,61	1,97	0,84	90,42	8,74	0,0087	27,65
323,15	50,00	45,13	4,87	96,32	1,70	1,99	0,54	90,76	8,70	0,0056	27,02
T (K)	$100w_3$	$100w_4$	$100w_5$	$100w_3^a$	$100w_4^a$	$100w_5^d$	$100w_3^c$	$100w_4^c$	$100w_5^b$	k_3	k_{4+5}
288,15	50,01	45,11	4,87	98,92	0,38	0,70	1,84	88,50	9,65	0,0186	91,09
293,15	50,05	44,91	5,04	98,96	0,33	0,71	2,29	88,34	9,37	0,0231	94,30
298,15	49,98	44,97	5,04	98,81	0,49	0,71	1,56	89,02	9,43	0,0158	82,38
303,15	49,98	45,14	4,87	98,88	0,39	0,72	1,30	89,28	9,42	0,0131	88,30
308,15	49,98	45,15	4,88	98,83	0,41	0,76	0,11	90,10	9,79	0,0011	85,30
313,15	50,00	45,13	4,87	98,84	0,41	0,75	0,44	89,70	9,86	0,0045	85,53
318,15	50,00	45,13	4,87	98,76	0,45	0,78	0,16	90,06	9,77	0,0017	80,79
323,15	50,00	45,13	4,87	98,74	0,47	0,79	0,15	90,12	9,73	0,0015	79,40

Desvios padrões das frações mássicas: ^a inferiores a 0,0018; ^b inferiores a 0,0011; ^c inferiores a 0,0228; ^d inferiores a 0,0001.

Figura 4.1. Dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas: (a) triacetina + água; (b) triacetina + cosolvente; (c) tributirina + cosolvente; (d) tricaprilina + cosolvente; (e) tricaprilina + ácido fórmico. Eixo das abscissas para os sistemas contendo cosolvente é a soma das frações mássicas da água e do ácido acético, conforme Tabelas 4.3 e 4.4.



Com os resultados experimentais é possível analisar três efeitos sobre os dados de equilíbrio, que são abordados separadamente nos itens 4.2.2 a 4.2.4: o efeito da adição de ácido acético ao solvente, o efeito da temperatura e o efeito do tamanho da cadeia carbônica lateral dos triacilgliceróis.

No caso dos sistemas contendo água, buscando certificar-se que não houve a reação de hidrólise do triacilglicerol com a água, testou-se a formação de acidez. Sistemas contendo água + triacilglicerol foram submetidos às condições experimentais descritas no item 3.3.2 e submetidos à análise da quantidade de ácido presente em cada fase, segundo o método descrito no item 3.4.1 em diferentes tempos. A temperatura escolhida para essa análise foi de 328,15 K. Este teste foi feito mesmo com a formação de emulsão, sendo importante para identificar se poderia haver uma reação química nos sistemas estudados.

Os resultados indicaram a formação de uma pequena quantidade de ácido (não quantificável – volume de titulante duas vezes maior que o volume do branco – apenas para a triacetina após cerca de 40 h. Em até 18 h ainda foi identificada a presença de ácido. Buscando certificar que não estava acontecendo reação de hidrólise nas amostras experimentais de equilíbrio, após as análises das amostras de triacetina + água, estas foram submetidas à titulação de ácido, em que para 323,15 K, o volume de titulante estava muito próximo do volume de branco. Portanto, sem a formação de acidez por hidrólise.

Dos dados experimentais reportados na Figura 4.1, tem-se desvios padrões mais acentuados para os dados da fase rica em solvente se comparados aos desvios presentes na fase rica em diluente; além disso, observa-se também maior ruído para as frações mássicas da fase rica em solvente, dificultando a visualização de um efeito nítido da temperatura para os sistemas contendo triacetina (Figura 4.1 a,b). Experimentalmente, as análises de todos os sistemas foram executadas no mesmo momento, fazendo com que a mesma solução de titulante fosse aplicada para as análises das amostras contendo altas e baixas concentrações do analito. Por exemplo, para as análises de acidez, utilizou-se uma faixa de concentração relativamente baixa de NaOH para ser possível quantificar a acidez das fases rica em diluente (na faixa de 0,7–2,0%, Tabela 4.4), causando um aumento na dispersão das análises de amostras contendo acidez elevada (e.g. fase rica em solvente do sistema tricaprilina + ácido fórmico, Tabela 4.3).

4.2.1. Comparação dos dados experimentais obtidos nesse trabalho com dados reportados na literatura

Na Tabela 4.5 são apresentados os valores de solubilidade entre triacetina e água reportados na literatura, assim como os resultados experimentais deste trabalho com seus respectivos desvios padrão.

Tabela 4.5. Resultados de solubilidade entre triacetina e água reportados na literatura, em comparação com os dados experimentais desse trabalho. Componentes: triacetina (1) e água (4).

T (K)	$w_1^{solvente}$	Desvio absoluto ^a	$w_4^{diluyente}$	Desvio absoluto ^a
298,15	$0,0807 \pm 0,0096$		$0,0473 \pm 0,0002$	
296,15 ^b	0,0758	0,0050	0,0415	0,0058
298,15 ^c	0,0740	0,0067	0,0460	0,0013

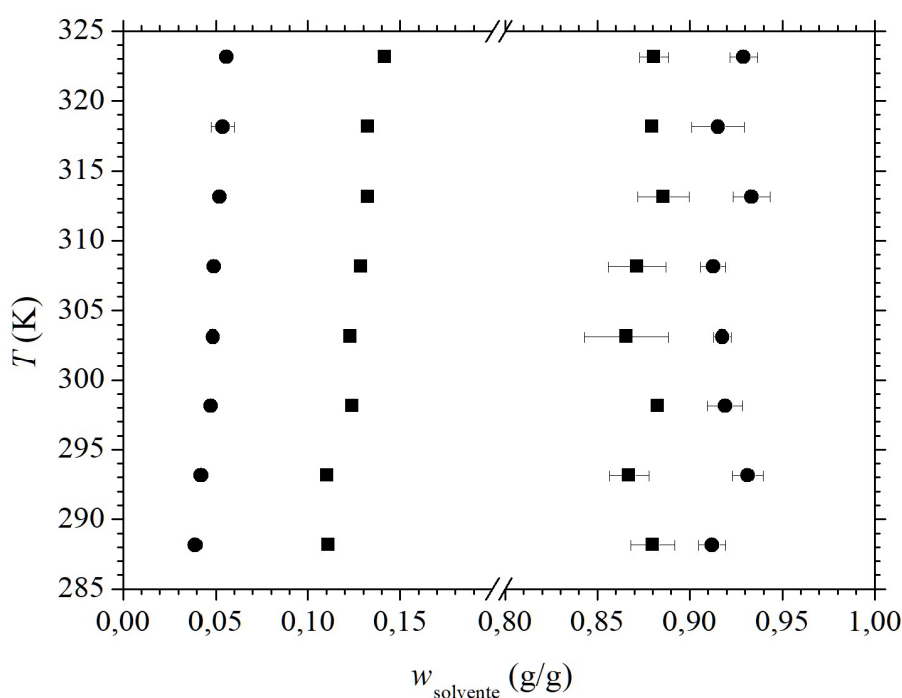
^a calculado pelo valor absoluto da diferença do valor experimental e reportado pela literatura; ^b (REVELLAME et al., 2013); ^c (KRAUS; RARIDON; BALDWIN, 1964).

Dos desvios absolutos apresentados na Tabela 4.5, nota-se que os desvios da triacetina para a fase rica em solvente estão dentro do desvio padrão experimental. Com relação à composição de água na fase rica em diluente, tem-se desvios absolutos baixos para os dados reportados em 298,15 K (mesma temperatura deste trabalho). Assim, os resultados obtidos nesse trabalho estão em concordância com valores reportados na literatura.

4.2.2. Efeito da adição de ácido acético ao solvente água nos dados de equilíbrio líquido-líquido

Na Figura 4.2 mostra-se a comparação entre os dados experimentais dos sistemas contendo triacetina como diluente.

Figura 4.2. Comparação entre os diagramas Tww para os sistemas triacetina + água (●) e triacetina + cosolvente (■).



Nota-se que a adição do ácido acético ao solvente provocou um aumento da solubilidade da triacetina na fase rica em solvente, assim como do cosolvente na fase rica em diluente, para todas as temperaturas analisadas. Considerando os resultados qualitativos apresentados na Tabela 4.1, o ácido acético apresentou miscibilidade total com a triacetina, portanto, a adição deste componente ao sistema contendo água deve aumentar a solubilidade do sistema, como foi observado experimentalmente. Para os sistemas contendo tributirina e tricapriline não foi possível determinar o efeito da adição do ácido no solvente água, pois não foram coletados dados de equilíbrio para o sistema contendo apenas água como solvente, devido à formação de emulsão na região de interface.

4.2.3. Efeito da temperatura nos dados de equilíbrio líquido-líquido

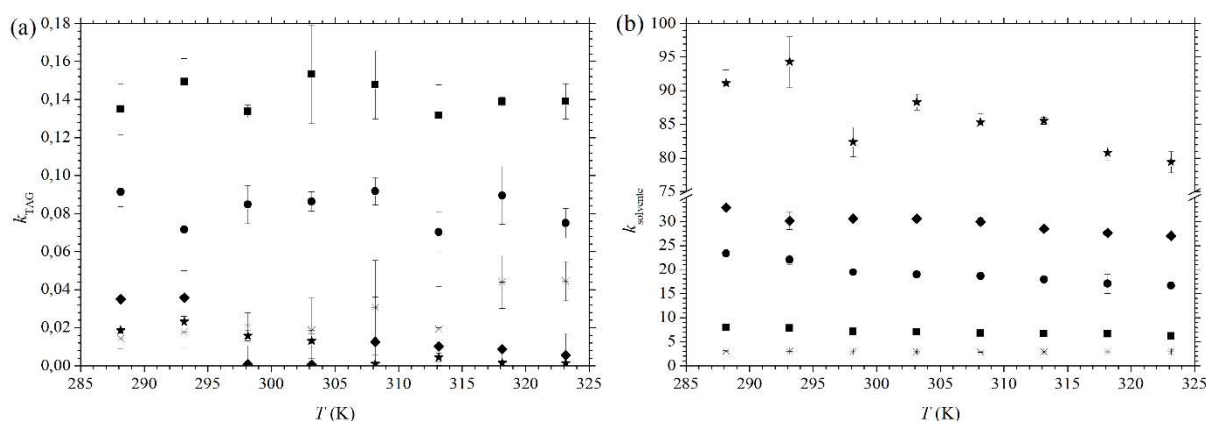
Dos dados experimentais para os sistemas contendo triacetina (Figuras 4.1 a,b e 4.2), nota-se que maiores temperaturas provocam um aumento na solubilidade apenas para a fase rica em diluente, sem uma tendência clara para a solubilidade em função da temperatura para a fase rica em solvente nestes sistemas. Já para os sistemas contendo tributirina e tricapriline, outro comportamento foi observado (Figura 4.1 c,d). A tendência das fases ricas em solvente é de queda da solubilidade de triacilglicerol com o aumento da temperatura, comportamento que não é o usual para grande parte dos sistemas em equilíbrio líquido-líquido. Com relação à solubilidade do solvente na fase rica em diluente, nota-se apenas um leve aumento com a temperatura (Tabela 4.4). No caso do sistema contendo tricapriline + ácido fórmico (Figura 4.1 e), a temperatura aumentou a solubilidade do triacilglicerol na fase rica em solvente, sem um claro efeito no comportamento da fase rica em diluente.

Pode-se ainda analisar o efeito da temperatura nos coeficientes de partição dos triacilglicéris e dos solventes, apresentados na Figura 4.3. Os desvios padrões foram calculados a partir de propagação de erros das frações mássicas. Devido ao efeito combinado da temperatura nas fases rica em solvente e diluente, nota-se a queda do coeficiente de distribuição da tributirina e tricapriline com o cosolvente, enquanto que para o sistema contendo tricapriline + ácido fórmico, tem-se efeito oposto.

Do coeficiente de distribuição do solvente (Figura 4.3 b) nota-se que a temperatura reduz seu valor para todos os sistemas. Além disso, é possível notar que este efeito é mais significativo para os sistemas contendo tributirina e tricapriline com cosolvente ou triacetina e água, ao comparar com os sistemas de triacetina e cosolvente ou tricapriline e ácido fórmico.

Para este último sistema, os valores do coeficiente de distribuição do solvente são relativamente baixos devido à elevada composição de solvente presente na fase rica em diluente.

Figura 4.3. Coeficientes de distribuição dos triacilgliceróis (a) e do solvente ou cosolvente (b) em função da temperatura. Coeficientes calculados pela Equação (3.7). Sistemas: triacetina + água (●); triacetina + cosolvente (■); tributirina + cosolvente (◆); tricaprilina + cosolvente (★); e tricaprilina + ácido fórmico (✱).

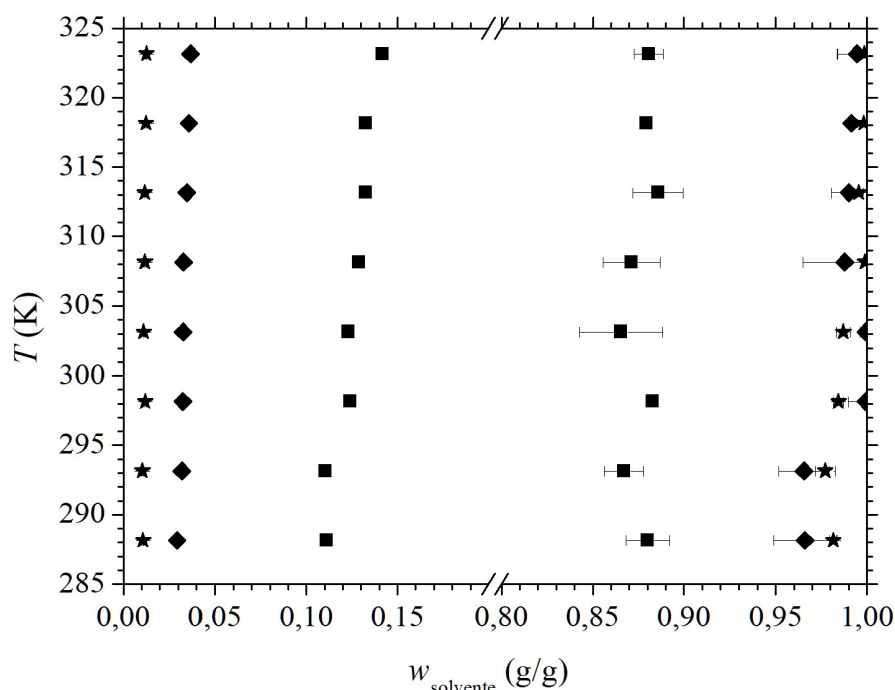


4.2.4. Efeito da cadeia carbônica lateral do triacilglicerol nos dados de equilíbrio líquido-líquido

Considerando que a diferença estrutural entre os triacilgliceróis estudados está apenas no tamanho da cadeia carbônica lateral (triacetina: C2; tributirina, C4; e tricaprilina, C8), é possível analisar seu efeito nos dados de equilíbrio líquido-líquido, analisando os dados de sistemas contendo o mesmo solvente, que neste caso é o cosolvente contendo água + 10% (m/m) de ácido acético. Um diagrama comparativo dos resultados experimentais é exibido na Figura 4.4.

A expansão da cadeia carbônica nos triacilgliceróis estudados aumentou a região de miscibilidade parcial entre o triacilglicerol e o cosolvente. Nota-se o aumento mais significativo comparando a triacetina com a tributirina, para ambas as fases. Já entre a tributirina e a tricaprilina, o decréscimo na solubilidade é observado principalmente na fase rica em diluente, enquanto que os resultados para a fase rica em solvente indicam o mesmo comportamento, exceto para as temperaturas de 298,15 e 303,15 K (25 e 30 °C), em que o sistema contendo tricaprilina apresentou maior solubilidade que o sistema contendo tributirina. Estes efeitos podem ser notados também na Figura 4.3.

Figura 4.4. Comparação entre os diagramas Tww para os sistemas triacetina + cosolvente (■); tributirina + cosolvente (◆); e tricaprilina + cosolvente (★).



Com o prolongamento da cadeia carbônica lateral em um triacilglicerol, aumenta-se o caráter apolar da molécula, o que deve diminuir sua solubilidade em solventes polares, como é o caso do cosolvente de água + ácido acético. Além disso, a solubilidade consideravelmente superior da triacetina no cosolvente pode ser justificada considerando os três grupos ésteres da molécula, que estão ligados apenas a grupos etila ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), fazendo com que os grupos ésteres, de caráter polar, tenham o efeito preponderante. Considerando a molécula de tributirina e em especial a de tricaprilina, as cadeias laterais maiores diminuem o efeito global da polaridade dos grupos ésteres destes componentes, diminuindo consideravelmente a solubilidade em componentes polares.

4.3. Modelagem e predição dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido

Os parâmetros de interação binária do modelo UNIQUAC, ajustados pelo *software* Aspen Plus V8.6[®], estão apresentados na Tabela 4.6.

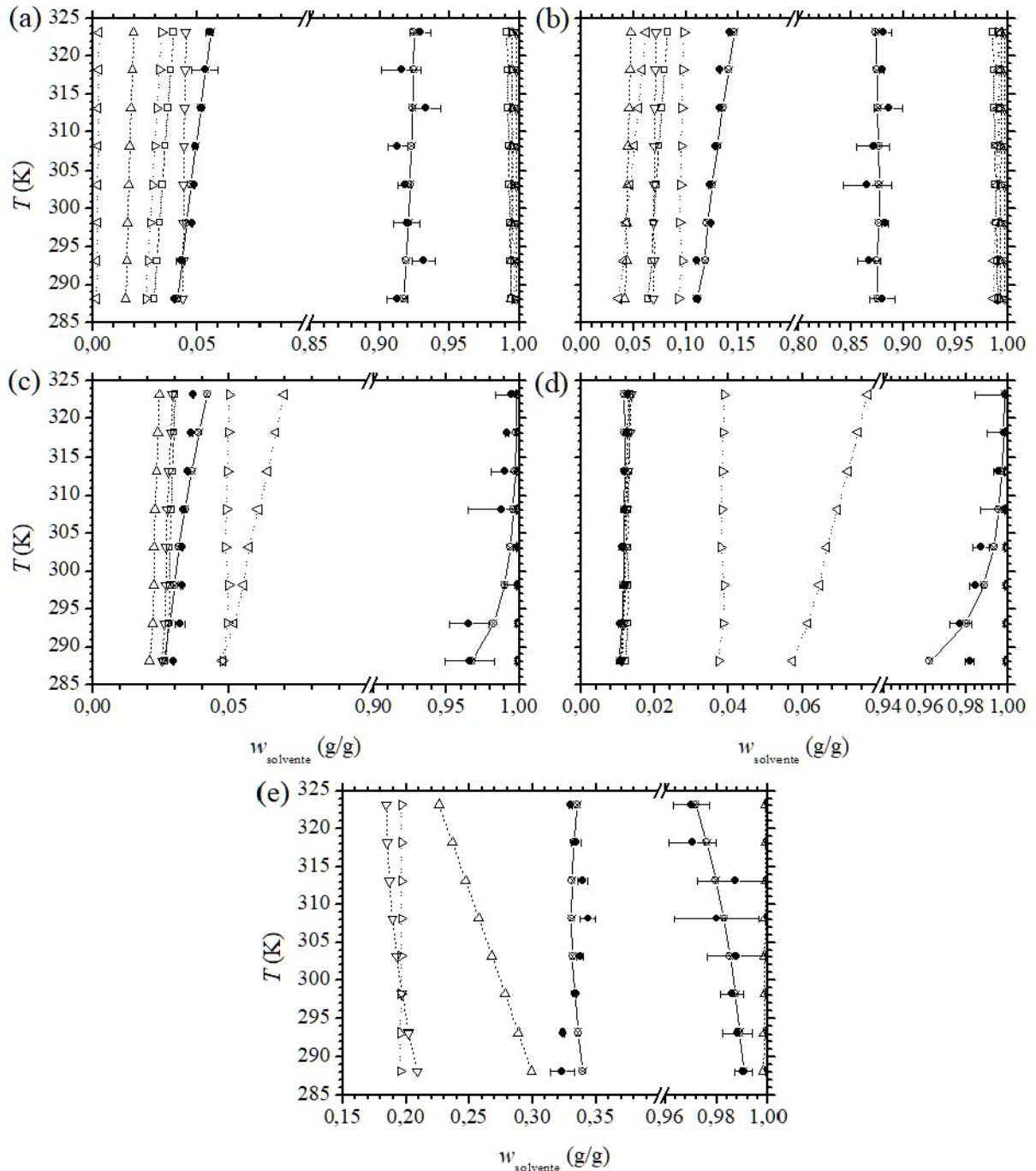
Tabela 4.6. Parâmetros de interação binária do modelo UNIQUAC, ajustados a partir dos dados experimentais. Componentes: triacetina (1), tributirina (2), tricaprilina (3), água (4), ácido acético (5) e ácido fórmico (6).

Par ij	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij} (K)	b_{ji} (K)
14	0,9960	-0,2631	-797,15	150,56
15	-3,6433	9,8516	936,20	-3581,07
24	9,0616	-4,2701	-3423,56	1332,60
25	2,3240	-44,377	-860,91	-12668
34	3,8716	-1,7836	-2288,49	683,29
35	0,5093	-26,727	-445,89	-8250,60
36	-2,7237	1,1289	637,38	-446,50
45	-7,3102	4,6147	1723,10	-1309,15

Na Figura 4.5 são apresentados os diagramas Tww comparando o equilíbrio líquido-líquido dos dados experimentais com as respostas geradas pelo modelo UNIQUAC, e os métodos preditivos deste estudo: UNIFAC-LL, UNIFAC-Hirata, UNIFAC-Lyngby, UNIFAC-Dortmund e NIST-UNIFAC. As frações mássicas calculadas no equilíbrio pelo modelo UNIQUAC e pelas versões do método UNIFAC são apresentadas nas Tabelas B.2 a B.7, contidas no Apêndice B. Os desvios entre as frações mássicas experimentais e calculadas para cada fase e o desvio global, calculados pela Equação (3.8), são apresentados na Tabela 4.7. Ressalta-se que o método UNIFAC-Hirata não foi capaz de prever a miscibilidade parcial do sistema tricaprilina + ácido fórmico, e que o método UNIFAC-Lyngby não possui grupos funcionais específicos para a descrição da molécula de ácido fórmico.

Da análise da Figura 4.5, o modelo UNIQUAC foi capaz de se ajustar aos dados experimentais de maneira satisfatória, apresentando desvios de até 0,70% (Tabela 4.7). Por outro lado, as diferentes versões do método UNIFAC estudados não foram capazes de prever de forma satisfatória os dados experimentais de um modo geral, especialmente para as fases ricas em solvente, onde estes métodos subestimaram a solubilidade dos triacilgliceróis nesta fase. No caso dos sistemas contendo tributirina e tricaprilina com cosolvente (Figura 4.5c,d), onde os dados experimentais mostram solubilidade muito baixa entre estes triacilgliceróis na fase rica em solvente, o efeito da temperatura é praticamente negligenciado pelos métodos avaliados, apesar da solubilidade nas temperaturas elevadas ter sido predita com maior exatidão.

Figura 4.5. Diagramas comparando os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido com modelo e métodos utilizados neste trabalho. Sistemas: (a) triacetina + água; (b) triacetina + cosolvente; (c) tributirina + cosolvente; (d) tricaprilina + cosolvente; (e) tricaprilina + ácido fórmico. Legenda: dados experimentais (●); UNIQUAC (—⊗—); UNIFAC–Dortmund (---△---); UNIFAC–LL (---▷---); UNIFAC–Lyngby (---□---); NIST–UNIFAC (---▽---); UNIFAC–Hirata (---◁---).



Alguns modelos conseguiram prever os resultados experimentais para alguns sistemas: (i) no caso do sistema triacetina + água (Figura 4.5a), o método NIST–UNIFAC foi capaz de prever com exatidão os resultados da fase rica em diluente, especialmente para

temperaturas inferiores; ainda para esta fase, os métodos UNIFAC–Lyngby e UNIFAC–LL foram capazes de melhor predizer o efeito da temperatura, apesar da menor exatidão das frações mássicas calculadas; (ii) para o sistema triacetina + cosolvente (Figura 4.5b) o método que mais se aproximou dos resultados experimentais foi o método UNIFAC–LL para a fase rica em diluente, com desvio de 2,65%; (iii) o sistema tributirina + cosolvente foi melhor descrito pelos métodos UNIFAC–Lyngby, NIST–UNIFAC e UNIFAC–Dortmund, com desvios globais de 1,18, 1,13 e 1,27%, respectivamente, sendo estes métodos os que modificaram o equacionamento do método UNIFAC original; (iv) da mesma forma como para o sistema de tributirina + cosolvente, o sistema tricapriline + cosolvente foi melhor predito pelos mesmos métodos, especialmente a fase rica em diluente, com desvios muito próximos aos apresentados pelo modelo UNIQUAC, que teve parâmetros ajustados a partir dos dados experimentais.

Tabela 4.7. Desvios calculados pela Eq. (3.8) entre as frações mássicas experimentais e calculadas pelo modelo e métodos estudados, para as fases rica em diluente (D) e rica em solvente (S), assim como o desvio global (G), considerando ambas as fases.

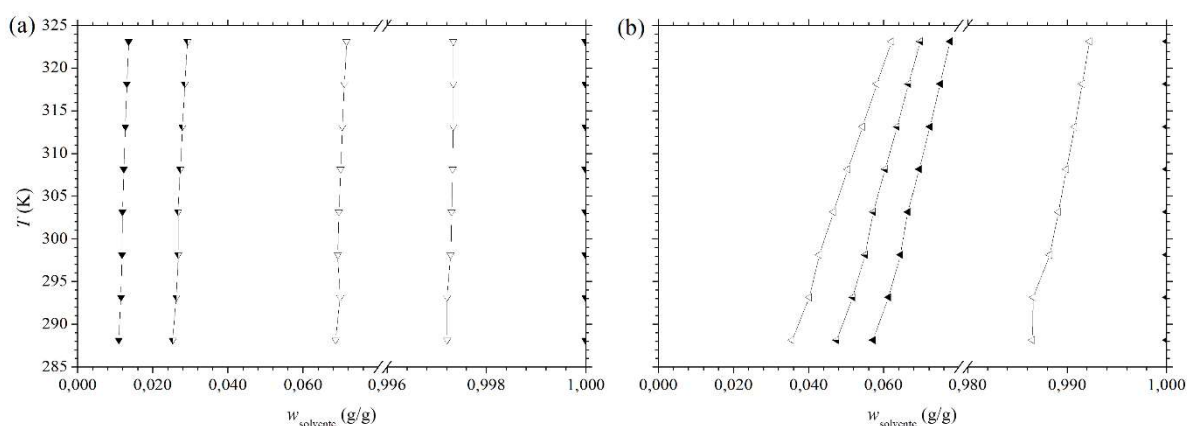
		Desvio (%)					
		UNIQUAC	UNIFAC–LL	UNIFAC–Hirata	UNIFAC–Lyngby	UNIFAC–Dortmund	NIST–UNIFAC
Triacetina + água	D	0,12	1,96	4,64	1,47	3,11	0,68
	S	0,78	7,45	7,90	7,17	7,36	7,72
	G	0,56	5,44	6,48	5,17	5,65	5,48
Triacetina + água + ácido acético	D	0,53	2,65	5,97	3,90	6,05	4,05
	S	0,81	10,01	9,30	8,96	9,17	9,40
	G	0,69	7,32	7,81	6,91	7,77	7,24
Tributirina + água + ácido acético	D	0,23	1,31	2,28	0,37	0,80	0,45
	S	0,93	2,73	3,78	1,63	1,61	1,54
	G	0,68	2,14	3,12	1,18	1,27	1,13
Tricaprilina + água + ácido acético	D	0,05	2,11	4,42	0,12	0,13	0,06
	S	0,69	2,91	5,22	1,27	1,28	1,21
	G	0,49	2,54	4,83	0,91	0,91	0,86
Tricaprilina + ácido fórmico	D	0,93	13,75	M	N.D.	7,59	14,08
	S	0,36	1,90	M	N.D.	1,80	1,90
	G	0,70	9,82	M	N.D.	5,51	10,05

M: miscibilidade total; N.D.: parâmetros de interação binária não disponíveis.

4.3.1. Análise da predição do efeito da cadeia carbônica lateral do triacilglicerol no equilíbrio líquido-líquido

Avaliou-se a predição do efeito da cadeia carbônica lateral dos triacilgliceróis estudados pelos métodos UNIFAC. Os diagramas da Figura 4.6 exibem as predições dos métodos NIST–UNIFAC e UNIFAC–Hirata para os sistemas contendo os triacilgliceróis com cosolvente. Os mesmos diagramas para os métodos UNIFAC–LL, UNIFAC–Dortmund e UNIFAC–Lyngby foram omitidos por apresentarem comportamentos qualitativamente semelhantes aos apresentados para o método NIST–UNIFAC (Figura 4.6 a).

Figura 4.6. Diagramas Tww predito pelos métodos NIST–UNIFAC (a) e UNIFAC–Hirata (b) para os sistemas: triacetina + cosolvente (símbolos vazios); tributirina + cosolvente (símbolos semicheios); e tricaprilina + cosolvente (símbolos cheios).



Nota-se que o método UNIFAC–NIST (assim como os outros métodos, com exceção do método UNIFAC–Hirata), foi capaz de prever o comportamento qualitativo observado experimentalmente, onde o alongamento da cadeia lateral do triacilglicerol aumentou a região bifásica. No caso da fase rica em solvente, os resultados dos sistemas contendo tributirina e tricaprilina são praticamente iguais (contendo apenas solvente). Já o método UNIFAC–Hirata (Figura 4.6 b) predisse o comportamento oposto para a fase rica em diluente: o alongamento da cadeia lateral no triacilglicerol aumentaria a solubilidade no solvente. Ressalta-se que o método UNIFAC–Hirata foi desenvolvido a partir de dados de equilíbrio líquido-líquido considerando majoritariamente óleos e triacilgliceróis de cadeia longa, com ácidos graxos também de maiores cadeias e etanol (anidro e hidratado) como solvente, que são sistemas consideravelmente diferentes dos utilizados neste trabalho.

Assim, o único método específico para sistemas graxos que foi avaliado neste trabalho não foi capaz de prever o comportamento qualitativo de sistemas relacionados (i.e., sistemas que contêm grupos funcionais similares aos de sistemas graxos em conformações também semelhantes). Portanto, os resultados obtidos neste trabalho são interessantes para o aprimoramento de ferramentas computacionais específicas para sistemas graxos, como o método UNIFAC–Hirata, por disponibilizar dados experimentais que sejam capazes de mostrar o efeito do tamanho da cadeia lateral em triacilgliceróis.

No caso do efeito da adição de ácido acético ao solvente, comparando as previsões entre o sistema contendo triacetina + água e triacetina + cosolvente, todos os métodos predisseram corretamente o comportamento qualitativo, aumentando a solubilidade entre as fases com a adição do ácido acético.

4.3.2. Análise dos coeficientes de atividade

Inicialmente buscou-se prever os dados de equilíbrio líquido–líquido dos sistemas estudados experimentalmente descartando a contribuição residual dos cinco métodos UNIFAC, inserindo parâmetros de interação binária dos grupos iguais a zero. Porém, a previsão de todos os sistemas por todos os modelos foi de miscibilidade total entre os componentes. Desta forma, confirma-se a grande importância da contribuição residual no método UNIFAC para a descrição dos dados de equilíbrio líquido–líquido, sendo esta a contribuição entálpica, relacionada com a energia de interação entre os diferentes grupos funcionais.

Outros autores avaliaram o efeito da contribuição residual na previsão de viscosidade para sistemas graxos, utilizando um método de contribuição de grupos baseados no UNIFAC (RABELO et al., 2000). Reportou-se que a exclusão do termo residual conseguiu prever melhor a viscosidade para alguns dos sistemas estudados, como óleo de canola, óleo de milho e óleo de coco. A diferença entre o efeito do termo residual na previsão destes resultados de viscosidade, e na previsão dos dados experimentais de equilíbrio líquido–líquido pode estar relacionada justamente à natureza destes fenômenos. A viscosidade é bastante influenciada pela estrutura e tamanho das moléculas, que está contabilizado principalmente no termo combinatorial. Por outro lado, o equilíbrio líquido–líquido e o próprio conceito do coeficiente de atividade estão baseados principalmente na energia de interação entre os diferentes componentes em comparação a interações entre moléculas iguais.

Assim, buscando aprofundar na investigação da diferença das contribuições combinatorial e residual no cálculo do coeficiente de atividade para cada método preditivo

avaliado, calculou-se estas contribuições nos dados de equilíbrio líquido-líquido reportados pelos diferentes métodos UNIFAC, para cada componente em cada uma das fases. Os coeficientes de atividade reportados pelo simulador são apresentados nas Tabelas B.9 a B.13 (Apêndice B).

Através das frações molares de equilíbrio, reportadas pelo simulador (que também reportou os coeficientes de atividade no equilíbrio), aplicou-se as equações correspondentes de cada método UNIFAC para o cálculo da contribuição combinatorial, conforme apresentadas na Tabela 2.2. A contribuição residual foi calculada pela equação (3.6), utilizando os coeficientes de atividade reportados pelo simulador e a contribuição combinatorial calculada. Na Figura 3.1 tem-se o esquema dos cálculos, que utilizam os dados de equilíbrio reportados pelo simulador para poder calcular corretamente a contribuição combinatorial no coeficiente de atividade reportado pelo *software*. Para comparar estas contribuições com os resultados que seriam esperados experimentalmente, calculou-se os coeficientes de atividade e as contribuições combinatorial e residual também pelo modelo UNIQUAC. Os valores dos coeficientes de atividade reportados pelo modelo UNIQUAC são apresentados na Tabela B.8 (Apêndice B).

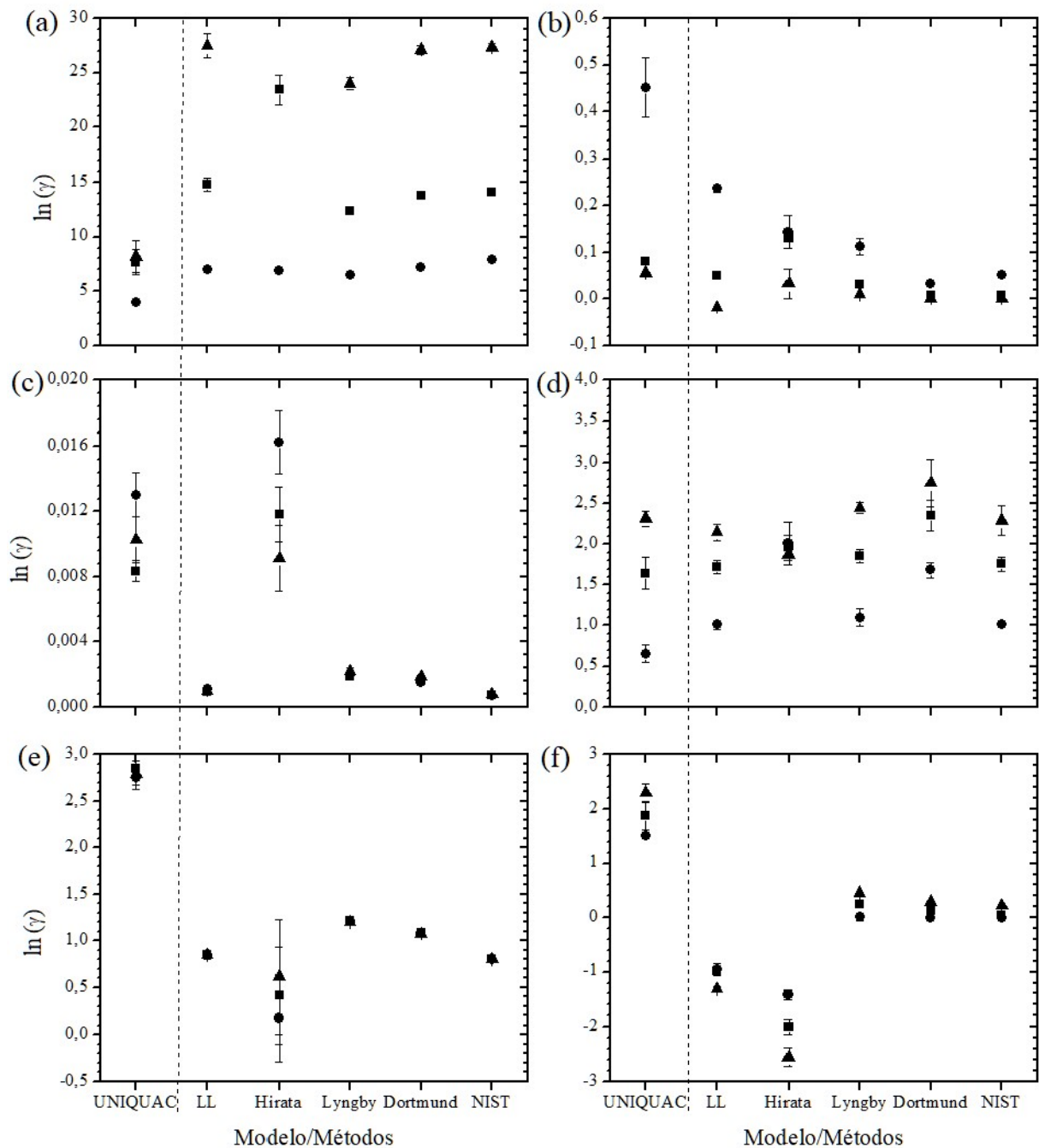
Na Figura 4.7 são comparados os valores de $\ln \gamma_i$ calculados pelos diversos métodos UNIFAC e o modelo UNIQUAC, considerando os diferentes triacilgliceróis estudados com o cosolvente de água + ácido acético (10% m/m). Os gráficos foram construídos considerando os pontos dos gráficos como a média dos valores calculados para um mesmo componente em uma das fases. As barras de erro indicam a faixa dos valores de $\ln \gamma_i$ calculados para as diferentes temperaturas. Coeficientes de atividade que não aparecem nos gráficos indicam valores muito altos (diversas ordens de grandeza acima, não reportados pelo simulador).

Inicialmente, nota-se que os coeficientes de atividade reportados para o triacilglicerol na fase rica em solvente (Figura 4.7 a) apresenta valores consideravelmente elevados. Isso se dá especialmente pela condição de diluição deste componente nesta fase. Para a fase rica em diluente, assim como para os outros componentes em ambas as fases, os coeficientes de atividade preditos e modelado apresentam valores menores, mais próximos à idealidade, especialmente a água na fase rica em solvente, com valores de $\ln \gamma_i$ próximos a zero.

Comparando os coeficientes de atividade preditos com o reportado pelo modelo UNIQUAC, notam-se diferenças consideráveis para os triacilgliceróis na fase rica em solvente e o ácido acético em ambas as fases. No caso do ácido acético (Figura 4.7 e,f), seus coeficientes de atividade preditos estavam mais próximos à idealidade; por outro lado, os coeficientes de

atividade do triacilglicerol preditos para a fase rica em solvente (Figura 4.7 a) apresentaram valores consideravelmente superiores ao reportado pelo modelo UNIQUAC.

Figura 4.7. Média dos valores de $\ln \gamma_i$ nas diferentes temperaturas estudadas, para cada componente em cada fase, para os diferentes métodos avaliados assim como para o modelo UNIQUAC. Componentes e fases: (a) TAG, fase rica em solvente; (b) TAG, fase rica em diluente; (c) água, fase rica em solvente; (d) água, fase rica em diluente; (e) ácido acético, fase rica em solvente; (f) ácido acético, fase rica em diluente. Legenda: triacetina + cosolvente (●); tributirina + cosolvente (■); tricaprilina + cosolvente (▲).



Tem-se ainda que o aumento da cadeia carbônica lateral no triacilglicerol aumentou consideravelmente o valor dos coeficientes de atividade desse componente na fase rica em solvente, além de aumentar também a diferença reportada entre os valores preditos pelos métodos UNIFAC e o valor reportado pelo modelo UNIQUAC, especialmente para o sistema tricaprilina + cosolvente. Desta forma, nota-se que o todos os métodos avaliados neste trabalho parecem superestimar em várias ordens de grandeza os valores dos coeficientes de atividade dos triacilgliceróis estudados. De fato, este resultado corrobora com os dados de composição reportados pelos métodos anteriormente, onde todos eles subestimaram a solubilidade dos triacilgliceróis na fase rica em solvente.

Para compreender a contribuição dos termos combinatorial e residual no cálculo do coeficiente de atividade, para cada método avaliado, tem-se a Figura 4.8. Apresenta-se os valores de $\ln \gamma_i^C$ e $\ln \gamma_i^R$, para cada componente em cada fase e para cada um dos métodos estudados, assim como para o modelo UNIQUAC, seguindo a lógica da Figura 4.7.

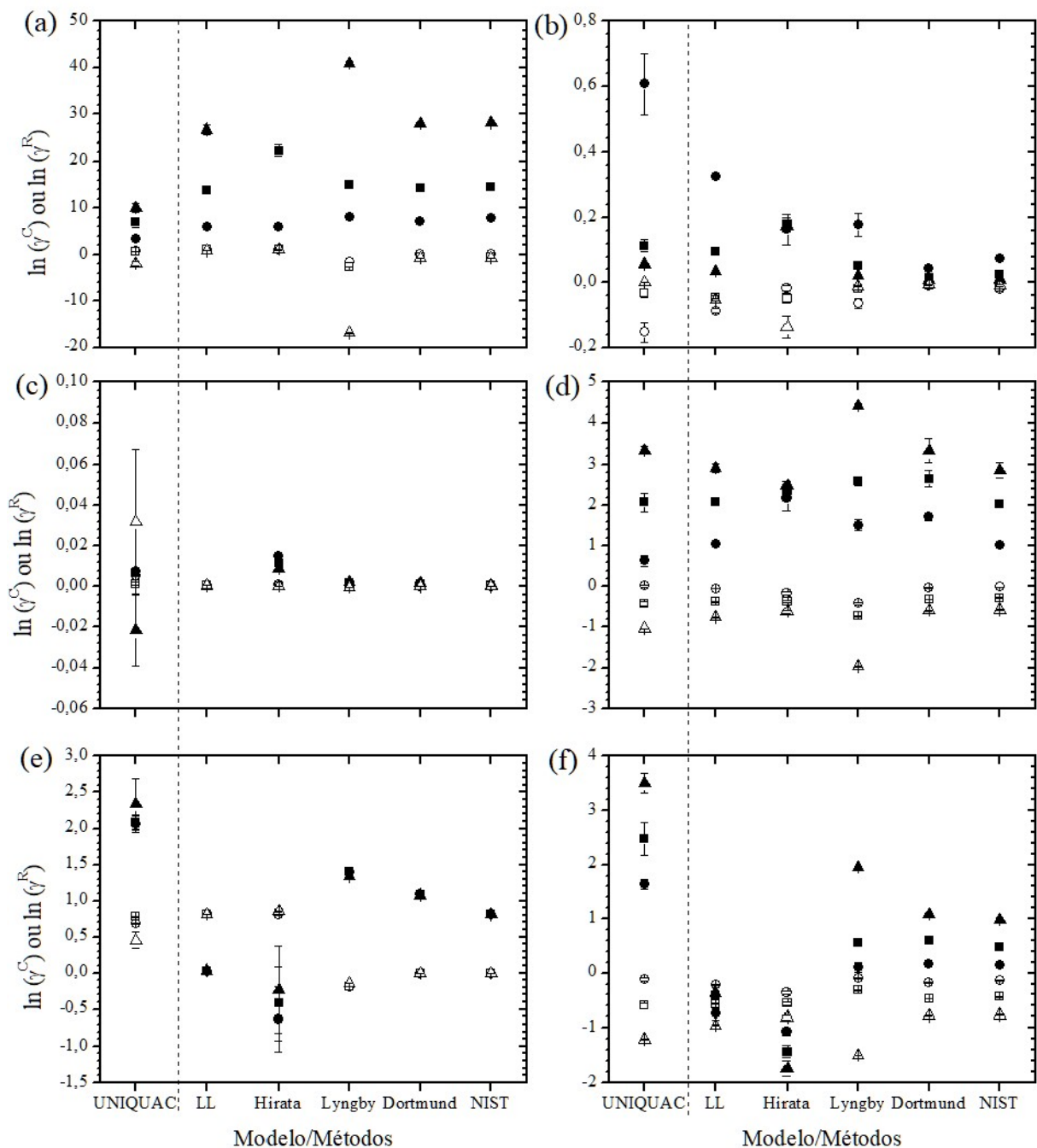
Com relação ao comportamento da contribuição combinatorial (símbolos vazios), nota-se que os métodos UNIFAC-LL e UNIFAC-Hirata apresentaram maiores semelhanças com o modelo UNIQUAC. De fato, estes métodos têm o mesmo equacionamento do método UNIFAC original, que é baseado no modelo UNIQUAC, onde os parâmetros r_i e q_i são muito semelhantes ao comparar o modelo UNIQUAC aos métodos UNIFAC-LL e UNIFAC-Hirata. Este mesmo efeito do equacionamento da contribuição combinatorial é observado entre os métodos UNIFAC-Dortmund e NIST-UNIFAC, que têm mesmo equacionamento desta contribuição.

As diferenças observadas no valor da contribuição combinatorial entre os diferentes métodos que possuem o mesmo equacionamento se dá pelas diferentes frações molares em equilíbrio, reportadas pelo *software*. Ressalta-se que o simulador busca ajustar as frações molares do sistema, levando em conta diversas equações, como as equações de equilíbrio para cada componente, Equação (2.3), além das equações apropriadas dos coeficientes de atividade, que são função da temperatura e das frações molares, Equação (2.4).

Assim, já que os diferentes métodos utilizam diferentes parâmetros para o cálculo dos coeficientes de atividade (especialmente a contribuição residual), é razoável que as frações molares no equilíbrio não sejam exatamente as mesmas. Desta forma, os valores da contribuição combinatorial entre os métodos com mesmo equacionamento e parâmetros R_k e Q_k acabam ficando ligeiramente diferentes, como apresentado na Figura 4.8. De qualquer forma, as diferenças entre os métodos de mesmo equacionamento são pequenas, exceto se comparado ao

modelo UNIQUAC, por ter apresentado as frações molares mais próximas aos dados experimentais.

Figura 4.8. Média dos valores de $\ln \gamma^C$ e $\ln \gamma^R$ nas diferentes temperaturas estudadas, para cada componente em cada fase, para os diferentes métodos avaliados, assim como para o modelo UNIQUAC. Componentes e fases: (a) TAG, fase rica em solvente; (b) TAG, fase rica em diluente; (c) água, fase rica em solvente; (d) água, fase rica em diluente; (e) ácido acético, fase rica em solvente; (f) ácido acético, fase rica em diluente. A contribuição combinatorial é representada pelos símbolos vazios, enquanto que a contribuição residual pelos símbolos preenchidos. Legenda: triacetina + cosolvente (●); tributirina + cosolvente (■); tricaprilina + cosolvente (▲).



Da Figura 4.8 nota-se que os valores da contribuição combinatorial para todos os componentes ficam próximas à zero, com exceção do método UNIFAC–Lyngby para a tricaprilina na fase rica em solvente, sendo uma contribuição bastante negativa para o cálculo do coeficiente de atividade. Nota-se que o valor da contribuição combinatorial negativa se intensifica com o aumento da cadeia carbônica lateral do triacilglicerol na fase rica em solvente (Figura 4.8 a). Este comportamento é também notado para a água e o ácido acético na fase rica em diluente (Figura 4.8 d e f); porém, com menor intensidade se comparado à contribuição combinatorial do triacilglicerol na fase rica em solvente.

É interessante notar que os gráficos da contribuição residual têm perfil semelhante aos gráficos dos coeficientes de atividade; de fato, a contribuição residual é a mais significativa para o valor dos coeficientes de atividade dos sistemas analisados. Além disso, como comentado anteriormente, o equilíbrio líquido–líquido está relacionado às energias de interação entre os componentes, portanto, sendo mais caracterizado pela contribuição residual, responsável por capturar estas energias de interação.

Para a contribuição residual do triacilglicerol na fase rica em solvente (pequenas concentrações de TAG), os valores preditos pelos métodos UNIFAC são todos consideravelmente superiores aos valores reportados pelo modelo UNIQUAC. Além disso, a diferença entre os valores preditos e modelado aumenta consideravelmente com o alongamento da cadeia lateral do triacilglicerol, atingindo diversas ordens de grandeza de diferença, ao considerar que os gráficos da Figura 4.8 apresentam os valores do logaritmo das contribuições.

Para comparar os valores reportados da contribuição residual entre os diversos métodos UNIFAC, é importante comparar apenas os métodos com o mesmo equacionamento da contribuição combinatorial, já que valores muito discrepantes na contribuição combinatorial podem levar a valores significativamente diferentes na contribuição residual. Isso se dá pela maneira como o simulador realiza os cálculos para satisfazer a condições de equilíbrio, onde as frações molares dos componentes são reajustadas buscando satisfazer as equações do equilíbrio líquido–líquido, além de restrições como é o caso do balanço material, onde $\sum_i x_i = 1$ para cada fase. Desta forma, alterações na contribuição combinatorial (buscando que os valores destas contribuições sejam idênticos para diferentes métodos) implicariam em alterações na contribuição residual, prejudicando a comparação entre os métodos. Em resumo, para que a comparação entre os valores da contribuição residual entre os diferentes métodos UNIFAC estudados, é interessante que se tenham valores semelhantes da contribuição combinatorial.

Idealmente, seria interessante que os valores da contribuição combinatorial pudessem ser os mesmos ao comparar diferentes métodos (especialmente com mesmo

equacionamento). Para que isso ocorresse, seria possível utilizar os resultados experimentais das frações molares para alimentar o cálculo da contribuição combinatorial, resultando em iguais valores para os métodos com mesmo equacionamento. Por outro lado, essa contribuição combinatorial não seria exatamente aquela que gerou o valor do coeficiente de atividade reportado pelo *software*, já que outra composição foi utilizada. Assim, optou-se por utilizar a abordagem já descrita anteriormente, utilizando as frações molares reportadas pelo simulador, e buscar comparar qualitativamente os valores da contribuição residual entre métodos com valores mais próximos na contribuição combinatorial (i.e., que tenham o mesmo equacionamento desta contribuição).

Um exemplo deste efeito pode ser visto ao analisar o método UNIFAC–Lyngby. Nota-se que a contribuição residual para a tricaprilina na fase rica em solvente é consideravelmente superior se comparada aos outros métodos; porém, como a contribuição combinatorial foi consideravelmente inferior, o efeito global foi ter o coeficiente de atividade muito similar ao reportado por outros métodos (Figura 4.7 a). Desta forma, buscou-se comparar os valores preditos para a contribuição residual apenas entre os métodos contendo mesmo equacionamento (contribuição combinatorial mais próximas).

Tem-se que a contribuição residual reportada entre os métodos UNIFAC–Dortmund e NIST–UNIFAC são muito semelhantes, para todos os componentes e fases. De fato, a diferença entre estes métodos se dá no banco de dados utilizado para o reajuste dos parâmetros de interação binária, como já comentado anteriormente.

Já ao se comparar a contribuição residual reportada entre os métodos UNIFAC–LL e UNIFAC–Hirata, tem-se maiores diferenças: (1) no caso do triacilglicerol na fase rica em solvente, os valores reportados pelo método UNIFAC–Hirata são consideravelmente maiores se comparados ao método UNIFAC–LL, onde este último já apresenta os valores da contribuição residual significativamente maiores que o reportado pelo modelo UNIQUAC; (2) para o triacilglicerol e o solvente na fase rica em diluente, nota-se que o efeito do alongamento da cadeia lateral do triacilglicerol não alterou consideravelmente a descrição da contribuição residual predita pelo método UNIFAC–Hirata; (3) a contribuição residual do ácido acético reportada pelo método UNIFAC–Hirata apresentou valores menores se comparados ao método UNIFAC–LL, sendo este já inferior ao reportado pelo modelo UNIQUAC. Tem-se que, apesar do mesmo equacionamento, os métodos UNIFAC–LL e UNIFAC–Hirata têm motivações ligeiramente distintas, onde o método UNIFAC–LL busca descrever de forma preditiva os diversos sistemas de equilíbrio líquido–líquido, enquanto o método UNIFAC–Hirata busca

fazê-lo apenas para sistemas graxos, contendo especialmente triacilgliceróis de cadeias mais longas e utilizando álcoois de cadeia curta como solvente, especialmente o etanol.

Ao comparar a influência de cada uma das contribuições para o cálculo do coeficiente de atividade, nota-se que a contribuição residual é mais significativa, especialmente para o triacilglicerol na fase rica em solvente. Além disso, a contribuição combinatorial para todos os componentes na fase rica em diluente teve o efeito de diminuir o valor final do coeficiente de atividade ($\ln \gamma_i^C < 0$).

Com relação aos métodos UNIFAC avaliados, nota-se que o método UNIFAC–Hirata apresentou os coeficientes de atividade mais distantes dos valores reportados pelo modelo UNIQUAC, mesmo sendo desenvolvido para o equilíbrio líquido–líquido de sistemas graxos. Estes resultados reforçam a necessidade do estudo deste equilíbrio de sistemas contendo triacilgliceróis de diversos tamanhos de cadeia, buscando mapear melhor a contribuição dos grupos ésteres no cálculo de propriedades como os coeficientes de atividade. Além disso, é possível notar que as alterações feitas no termo combinatorial do desenvolvimento do método UNIFAC–Lyngby parecem ter prejudicado a descrição de triacilgliceróis estudados de maior cadeia, por tender à valores muito baixos, exigindo contribuições residuais maiores para balancear o coeficiente de atividade.

É importante notar que os triacilgliceróis na fase rica em solvente, especialmente a tributirina e tricaprilina, apresentaram valores muito baixos de solubilidade (experimentalmente), fazendo com que os modelos ou métodos aplicados para o cálculo dos coeficientes de atividade destes componentes tivessem de mapear regiões próximas à de coeficientes de atividade à diluição infinita. Desta forma, é interessante que, ao se aprimorar ou desenvolver novos métodos de cálculo de coeficientes de atividade, estes sejam capazes de mapear bem a região de baixa concentração dos componentes, podendo assim melhorar significativamente a predição de dados de equilíbrio líquido–líquido de sistemas graxos contendo solventes de alta polaridade, como foram os sistemas investigados neste trabalho.

Além disso, tendo em vista a diferença entre as ordens de grandeza observadas entre as contribuições combinatorial e residual, o aprimoramento dos métodos UNIFAC parece necessitar seguir o reajuste de parâmetros de interação binária entre grupos, buscando uma descrição mais precisa do termo residual, especialmente em regiões de baixa concentração, como já comentado anteriormente.

5. CONCLUSÃO

Pelo estudo qualitativo da miscibilidade de diversos solventes em triacetina, tributirina, tricaprilina e trioleína, foi possível selecionar sistemas para a coleta de dados de equilíbrio líquido-líquido em função da temperatura buscando estudar a influência do tamanho da cadeia carbônica lateral dos triacilgliceróis nos dados de equilíbrio. Os sistemas selecionados foram: (1) triacetina + água; (2) triacetina + cosolvente (água + ácido acético 10% m/m); (3) tributirina + cosolvente (água + ácido acético 10% m/m); (4) tricaprilina + cosolvente (água + ácido acético 10% m/m); e (5) tricaprilina + ácido fórmico. Além disso, a predição qualitativa do comportamento de solubilidade de cada mistura foi realizada por diferentes versões do método UNIFAC: UNIFAC-LL, UNIFAC-Hirata, UNIFAC-Lyngby, UNIFAC-Dortmund e NIST-UNIFAC. As predições destes métodos foram capazes de prever corretamente o comportamento de miscibilidade com maior exatidão para os sistemas contendo triacetina e tributirina.

Com relação aos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas selecionados, foi possível verificar: (i) a adição de ácido acético à água aumentou a solubilidade do sistema contendo triacetina; (ii) o aumento da temperatura favoreceu a solubilidade da fase rica em diluente para os sistemas contendo água, assim como para a fase rica em solvente do sistema contendo ácido fórmico; para os sistemas contendo tributirina e tricaprilina com cosolvente, a fase rica em solvente solubilizou menos triacilglicerol com o aumento da temperatura, comportamento que não é usual para o equilíbrio líquido-líquido; (iii) o alongamento da cadeia carbônica lateral na estrutura dos triacilgliceróis diminuiu a solubilidade entre as fases, efeito especialmente verificado comparando o sistema contendo triacetina e cosolvente com os sistemas contendo tributirina e tricaprilina com cosolvente.

Os métodos preditivos foram capazes de prever este efeito provocado pelo aumento da cadeia carbônica no triacilglicerol, exceto o método UNIFAC-Hirata, que indicou o aumento da solubilidade da fase rica em diluente com cadeias laterais maiores. Por outro lado, os métodos UNIFAC apresentaram desvios significativos na predição da composição dos sistemas investigados neste trabalho (desvios globais de até 10,05%), sendo os sistemas contendo triacetina ou ácido fórmico os que apresentaram os maiores desvios (mínimo de 5,17%). Os métodos não foram capazes de predizer praticamente nenhum efeito da temperatura na solubilidade da fase rica em solvente, para todos os sistemas estudados. Mesmo assim, algumas concordâncias foram observadas, como no caso do sistema contendo tricaprilina + cosolvente, em que os métodos UNIFAC-Lyngby, UNIFAC-Dortmund e NIST-UNIFAC conseguiram

predizer os resultados experimentais da fase rica em diluente com desvios muito similares aos reportados pelo modelo UNIQUAC. Este modelo teve seus parâmetros de interação binária ajustados aos dados experimentais, onde os desvios globais calculados para os sistemas investigados ficaram entre 0,56 a 0,70%.

Para entender as diferenças nos cálculos entre os métodos UNIFAC investigados, analisou-se ainda os coeficientes de atividade reportados, tanto a contribuição combinatorial quanto a residual. Reportou-se que todos os métodos avaliados superestimam em diversas ordens de grandeza os coeficientes de atividade dos triacilgliceróis na fase rica em solvente. Além disso, a análise dos termos combinatorial e residual indicam que o principal responsável pelos valores elevados dos coeficientes de atividade do triacilglicerol na fase rica em solvente é a contribuição residual.

Estes resultados indicam falhas dos métodos preditivos aplicados para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido de sistemas relacionados à componentes graxos, como é o caso dos triacilgliceróis de cadeia curta. Para o aprimoramento dos métodos UNIFAC, pode-se indicar a necessidade de reajuste dos parâmetros de interação binária entre grupos, buscando descrever com maior exatidão os termos residuais. Nota-se ainda que estas falhas do termo residual podem estar ligadas às condições de diluição dos triacilgliceróis, onde os métodos UNIFAC precisariam ser capazes de mapear a região próxima à diluição infinita para tais componentes.

Assim, os dados experimentais obtidos neste trabalho corroboram com a literatura disponível com relação às predições do equilíbrio líquido-líquido de sistemas graxos, em que se faz necessária a determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido de tais sistemas e o aprimoramento de ferramentas computacionais buscando descrições mais exatas dos mesmos. Portanto, os resultados deste trabalho podem ajudar no desenvolvimento de ferramentas computacionais em estudos futuros, fornecendo dados de equilíbrio líquido-líquido de triacilgliceróis de cadeias curtas com solventes polares. Estes dados podem auxiliar o aprimoramento da descrição das interações dos grupos ésteres presentes nos triacilgliceróis, indicando ainda o efeito do aumento da cadeia carbônica lateral em triacilgliceróis.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Coletar dados de equilíbrio líquido-líquido, utilizando outras técnicas analíticas, para outros sistemas parcialmente miscíveis, como tricaprilina + dimetilsulfóxido ou cosolvente de etanol + água 10% m/m;
- Utilizar outros métodos e modelos para avaliá-los frente aos dados de equilíbrio deste trabalho, como o modelo NRTL e o método preditivo ASOG (*Analytical Solutions of Groups*), baseado nas equações do modelo NRTL.
- Analisar o cálculo do coeficiente de atividade, estudando as contribuições combinatorial e residual, de sistemas graxos já reportados na literatura, buscando identificar as falhas presentes nos métodos UNIFAC para aprimorá-los em desenvolvimentos futuros.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABILDSKOV, J.; KONTOGEORGIS, G. M.; GANI, R. Models for Liquid Phase Activity Coefficients - UNIFAC. In: KONTOGEORGIS, G. M.; GANI, R. (Eds.). . **Computer Aided Property Estimation for Process and Product Design**. Amsterdam: Elsevier B.V., 2004.

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AIChE Journal**, v. 21, n. 1, p. 116–128, 1975.

AOCS. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 5. ed. Champaign, IL: AOCS Press, 1998.

BASIRON, Y. Palm oil. In: SHAHIDI, F. (Ed.). . **Bailey's industrial oil & fats products**. 6. ed. Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2005. p. 333–429.

BATISTA, E. et al. Liquid-liquid equilibrium for systems of canola oil, oleic acid, and short-chain alcohols. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 44, n. 6, p. 1360–1364, 1999.

BELTING, P. C. et al. Measurements of activity coefficients at infinite dilution in vegetable oils and capric acid using the dilutor technique. **Fluid Phase Equilibria**, v. 361, p. 215–222, 2014.

BELTING, P. C. et al. Measurement, correlation and prediction of isothermal vapor-liquid equilibria of different systems containing vegetable oils. **Fluid Phase Equilibria**, v. 395, p. 15–25, 2015.

BESSA, L. C. B. A. et al. Simulation and process design of continuous countercurrent ethanolic extraction of rice bran oil. **Journal of Food Engineering**, v. 202, p. 99–113, 2017.

BHOSLE, B. M.; SUBRAMANIAN, R. New approaches in deacidification of edible oils - A review. **Journal of Food Engineering**, v. 69, n. 4, p. 481–494, 2005.

CERIANI, R.; COSTA, A. M.; MEIRELLES, A. J. A. Optimization of the physical refining of sunflower oil concerning the final contents of trans -fatty acids. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 3, p. 681–692, 2008.

CERIANI, R.; GANI, R.; LIU, Y. A. Prediction of vapor pressure and heats of vaporization of edible oil/fat compounds by group contribution. **Fluid Phase Equilibria**, v. 337, p. 53–59, 2013.

CERIANI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Predicting vapor-liquid equilibria of fatty

systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 215, n. 2, p. 227–236, 2004.

CERIANI, R.; MEIRELLES, A. J. A.; GANI, R. Simulation of thin-film deodorizers in palm oil refining. **Journal of Food Process Engineering**, v. 33, n. SUPPL. 1, p. 208–225, 2010.

CUSACK, R.; FREMEAUX, P.; GLATZ, D. A fresh look at liquid-liquid extraction. **Chem. Eng.**, v. 98, p. 66–76, 1991.

DA SILVA, C. A. S. et al. Liquid–Liquid Equilibrium Data for Systems Containing *Jatropha curcas* Oil + Oleic Acid + Anhydrous Ethanol + Water at (288.15 to 318.15) K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 7, p. 2416–2423, 2010a.

DA SILVA, C. A. S. et al. Mutual solubility for systems composed of vegetable oil + ethanol + water at different temperatures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 55, n. 1, p. 440–447, 2010b.

DAMACENO, D. S. et al. Boiling points of short-chain partial acylglycerols and tocopherols at low pressures by the differential scanning calorimetry technique. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 59, n. 5, p. 1515–1520, 2014.

DAMACENO, D. S.; CERIANI, R. Vapor-liquid equilibria of monoacylglycerol + monoacylglycerol or alcohol or fatty acid at subatmospheric pressures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 452, p. 135–142, 2017.

EDEM, O. D. Palm oil: biochemical, physiological, nutritional, hematological, and toxicological aspects: a review. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 57, n. 3–4, p. 319–41, 2002.

ERGÖNÜL, P. G.; KÖSEOĞLU, O. Changes in α -, β -, γ - And δ -tocopherol contents of mostly consumed vegetable oils during refining process. **CYTA - Journal of Food**, v. 12, n. 2, p. 199–202, 2014.

ERMACORA, A.; HRNCIRIK, K. Study on the thermal degradation of 3-MCPD esters in model systems simulating deodorization of vegetable oils. **Food Chemistry**, v. 150, p. 158–163, 2014.

FERREIRA, M. C. et al. Liquid–liquid equilibrium of systems containing triacylglycerols (canola and corn oils), diacylglycerols, monoacylglycerols, fatty acids, ester and ethanol at T/K=303.15 and 318.15. **Fluid Phase Equilibria**, v. 404, p. 32–41, 2015.

FINE, F. et al. Micronutrients in vegetable oils: The impact of crushing and refining processes on vitamins and antioxidants in sunflower, rapeseed, and soybean oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 118, n. 5, p. 680–697, 2016.

FOLLEGATTI-ROMERO, L. A. et al. Mutual solubility of pseudobinary systems

containing vegetable oils and anhydrous ethanol from (298.15 to 333.15) K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 55, n. 8, p. 2750–2756, 2010.

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.

FREUDENSTEIN, A.; WEKING, J.; MATTHÄUS, B. Influence of precursors on the formation of 3-MCPD and glycidyl esters in a model oil under simulated deodorization conditions. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 115, n. 3, p. 286–294, 2013.

GONÇALVES, C. B. et al. Deacidification of palm oil by solvent extraction. **Separation and Purification Technology**, v. 160, p. 106–111, 2016.

GONÇALVES, C. B.; BATISTA, E.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-liquid equilibrium data for the system corn oil + oleic acid + ethanol + water at 298.15 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 47, n. 3, p. 416–420, 2002.

GONÇALVES, C. B.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-liquid equilibrium data for the system palm oil + fatty acids + ethanol + water at 318.2 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 221, n. 1–2, p. 139–150, 2004.

GONÇALVES, C. B.; PESSÔA FILHO, P. A.; MEIRELLES, A. J. A. Partition of nutraceutical compounds in deacidification of palm oil by solvent extraction. **Journal of Food Engineering**, v. 81, n. 1, p. 21–26, 2007.

GREYT, W. DE. Deodorization. In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's industrial oil & fats products**. 6. ed. Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2005. p. 341–383.

GUNSTONE, F. D. Vegetable Oils. In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's industrial oil & fats products**. 6. ed. Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2005. p. 213–267.

GUNSTONE, F. D. **Oils and Fats in the Food Industry: Food Industry Briefing Series**. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2008.

HÉNON, G. et al. Deodorization of vegetable oils. Part I: Modelling the geometrical isomerization of polyunsaturated fatty acids. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 76, n. 1, p. 73–81, 1999.

HIRATA, G. F. **Modelagem computacional para predição de equilíbrio líquido-líquido de sistemas graxos**. [s.l.] Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, 2011.

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

2013.

HOMRICH, P. O. B. et al. Solubility behavior of mixtures containing refined soybean oil and low-toxic solvents at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 442, p. 87–95, 2017.

HOMRICH, P. O. B.; CERIANI, R. Liquid-Liquid Equilibrium Data for the Pseudoternary Model System of Refined Sunflower Seed Oil + (n-Hexanal, or 2-Nonenal, or 2,4-Decadienal) + Anhydrous Ethanol at 298.15 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 61, n. 9, p. 3069–3076, 2016.

HOMRICH, P. O. B.; CERIANI, R. Phase Equilibria for Systems Containing Refined Soybean Oil plus Cosolvents at Different Temperatures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 2018.

HUANG, X. et al. Liquid-liquid equilibrium of binary and ternary systems composed by palm oil or palm oil fractions with methanol/ethanol and water. **Fluid Phase Equilibria**, v. 404, p. 17–25, 2015.

IUPAC. **Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives**. 7th. ed. Oxford, London, Edinburgh, Boston, Palo Alto, Melbourne: Blackwell Scientific Publications, 1987.

JAKOB, A.; GRENSEMANN, H. Further Development of Modified UNIFAC(Dortmund): Revision and Extension 5. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 45, n. 23, p. 7924–7933, 2006.

KANG, J. W.; DIKY, V.; FRENKEL, M. New modified UNIFAC parameters using critically evaluated phase equilibrium data. **Fluid Phase Equilibria**, v. 388, p. 128–141, 2015.

KORETSKY, M. D. **Engineering and Chemical Thermodynamics**. 2. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2013.

KRAUS, K. A.; RARIDON, R. J.; BALDWIN, W. H. Properties of Organic-Water Mixtures. I. Activity Coefficients of Sodium Chloride, Potassium Chloride, and Barium Nitrate in Saturated Water Mixtures of Glycol, Glycerol, and Their Acetates. Model Solutions for Hyperfiltration Membranes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, n. 13, p. 2571–2576, 1964.

LARSEN, B. L.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 26, n. 3, p. 2274–2286, 1987.

LIDE, D. R. (ED.). **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. Boca Raton: CRC Press, 2005.

MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Unifac Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 20, n. 2, p. 331–339, 1981.

MAY, C. P. **Equilíbrio líquido-líquido em sistemas modelos formados por óleo de semente de girassol + ácidos carboxílicos de cadeia curta + etanol anidro a 25 °C.** [s.l.] Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, 2016.

MAY, C. P.; HOMRICH, P. O. B.; CERIANI, R. Pseudoternary liquid-liquid equilibria for refined sunflower seed oil + carboxylic acids + anhydrous ethanol at 298.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 427, p. 297–302, 2016.

MBA, O. I.; DUMONT, M.-J.; NGADI, M. Palm oil: Processing, characterization and utilization in the food industry – A review. **Food Bioscience**, v. 10, p. 26–41, 2015.

O'BRIEN, R. D. **Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications.** 2nd. ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2004.

PINA, C. G.; MEIRELLES, A. J. A. Deacidification of corn oil by solvent extraction in a perforated rotating disc column. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 5, p. 553–559, 2000.

RABELO, J. et al. Viscosity prediction for fatty systems. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 12, p. 1255–1262, 2000.

REIPERT, É. C. D.; RODRIGUES, C. E. C.; MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibria study of systems composed of refined babassu oil, lauric acid, ethanol, and water at 303.2 K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 43, n. 12, p. 1784–1790, 2011.

REVELLAME, E. D. et al. Experimental measurement and modeling of the Type 3 ternary system containing (decane + water + triacetin). **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 67, p. 21–27, 2013.

RIGOTTI, A. Absorption, transport, and tissue delivery of vitamin E. **Molecular Aspects of Medicine**, v. 28, n. 5–6, p. 423–436, 2007.

RODRIGUES, C. E. C. et al. Equilibrium data for systems composed by cottonseed oil + commercial linoleic acid + ethanol + water + tocopherols at 298.2 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 238, n. 2, p. 193–203, 2005a.

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 and Engineering Data**, v. 50, n. 2, p. 517–523, 2005b.

RODRIGUES, C. E. C. et al. Deacidification of rice bran oil by liquid-liquid extraction using a renewable solvent. **Separation and Purification Technology**, v. 132, p. 84–

92, 2014.

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

RODRIGUES, C. E. C.; PEIXOTO, E. C. D.; MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibrium for systems composed by refined soybean oil + commercial linoleic acid + ethanol + water, at 323.2 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 261, n. 1–2, p. 122–128, 2007.

RODRIGUES, C. E. C.; PESSÔA FILHO, P. A.; MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibrium for the system rice bran oil+fatty acids+ethanol+water+ γ -oryzanol+tocols. **Fluid Phase Equilibria**, v. 216, n. 2, p. 271–283, 2004.

SAMPAIO, K. A. et al. Thermal Degradation Kinetics of Carotenoids in Palm Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 90, n. 2, p. 191–198, 2013.

SAMPAIO, K. A. et al. Impact of Crude Oil Quality on the Refining Conditions and Composition of Nutraceuticals in Refined Palm Oil. **Journal of Food Science**, v. 82, n. 8, p. 1842–1850, 2017.

SARUP, B. Advances and Challenges in Modelling of Processing of Lipids. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 37, p. 117–122, 2015.

SCHWARZ, W. Formation of trans polyalkenoic fatty acids during vegetable oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 102, p. 648–649, 2000.

SCRIMGEOUR, C. Chemistry of Fatty Acids. In: SHAHIDI, F. (Ed.). . **Bailey's industrial oil & fats products**. 6. ed. Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2005. p. 1–10.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations**. 3. ed. Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2011.

SHIOZAWA, S. et al. Liquid-Liquid Equilibrium Data for Fatty Systems Containing Monoacylglycerols and Diacylglycerols. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 60, n. 8, p. 2371–2379, 2015.

ŠMIDRKAL, J. et al. Mechanism of formation of 3-chloropropan-1,2-diol (3-MCPD) esters under conditions of the vegetable oil refining. **Food Chemistry**, v. 211, p. 124–129, 2016.

SVEJKOVSKÁ, B. et al. Esters of 3-Chloropropane-1, 2-Diol in Foodstuffs. **Czech Journal of Food Science**, v. 22, n. 5, p. 190–196, 2003.

SZYDŁOWSKA-CZERNIAK, A. et al. Effect of refining processes on antioxidant capacity, total contents of phenolics and carotenoids in palm oils. **Food Chemistry**, v. 129, n. 3, p. 1187–1192, 2011.

TAYLOR, D. R. Bleaching. In: SHAHIDI, F. (Ed.). . **Bailey's industrial oil & fats products**. 6. ed. Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2005. p. 285–399.

TELES DOS SANTOS, M.; GERBAUD, V.; LEROUX, G. A. C. Beyond biofuels: Economic opportunities, recent advances and challenges in property modeling for vegetable oils. **Green Processing and Synthesis**, v. 3, n. 6, p. 401–410, 2014.

TESTER, J. W.; MODELL, M. **Thermodynamics and Its Applications**. 3. ed. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1997.

WEIDLICH, U.; GMEHLING, J. A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, hE, and g^∞ . **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 26, n. 7, p. 1372–1381, 1987.

WITTIG, R.; LOHMANN, J.; GMEHLING, J. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 6. Revision and extension. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 1, p. 183–188, 2003.

ZELINKOVÁ, Z. et al. Fatty acid esters of 3-chloropropane-1,2-diol in edible oils. **Food Additives and Contaminants**, v. 23, n. 12, p. 1290–1298, 2006.

APÊNDICE A

Tabela A.1. Divisão de grupos dos componentes estudados, para as diferentes versões do método UNIFAC.

Grupo	(1) CH ₂			(2) C=C	(3) ACH		(4) OH		(5) H ₂ O	(6) CH ₃ CO	(7) COOC		(8) CH ₂ O		(9) COOH		(10) ^c DMSO
	1 CH	2 CH ₂	3 CH ₃	4 CH=CH	5 AC	6 ACH	7 OH(P)	8 OH(S)	9 H ₂ O	10 CH ₃ CO	11 CH ₂ CO ₂	12 CH ₃ CO ₂	13 CH ₂ O	14 CH ₃ O	15 ^c H ₂ CO ₂	16 CO ₂ H	17 DMSO
Triacetina	1	2										3					
Tributirina	1	5	3								3						
Tricaprilina	1	17	3								3						
Trioléina	1	41	3	3							3						
Etanol anidro		1	1				1										
Ácido acético			1													1	
Ácido fórmico															1		
Dimetilsulfóxido																	1
Lactato de etila ^a	1		2				1				1						
Lactato de etila ^b	1		2					1			1						
Acetato de metila			1											1			
Acetato de etila		1	1											1			
Acetato de propila		2	1											1			
Acetato de butila		3	1											1			
Etil éter		1	2											1			
Metil etil cetona		1	1							1							
Metil isobutil cetona	1	1	2							1							
Anisol					1	5										1	
Água									1								

^a Divisão de grupos considerado para os métodos UNIFAC–LL, UNIFAC–Hirata e UNIFAC–Lyngby; ^b Divisão de grupos considerado para os métodos UNIFAC–Dortmund e NIST–

UNIFAC; ^c Grupos e subgrupos não disponíveis para o método UNIFAC–Lyngby.

APÊNDICE B

Tabela B.1. Modelagem do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas estudados, calculada pelo modelo UNIQUAC. Componentes: (1) triacetina; (2) tributirina; (3) tricaprilina; (4) água; (5) ácido acético; e (6) ácido fórmico.

T (K)	Rica em diluente			Rica em solvente			T (K)	Rica em diluente		Rica em solvente	
	$100w_1$	$100w_4$	$100w_5$	$100w_1$	$100w_4$	$100w_5$		$100w_1$	$100w_4$	$100w_1$	$100w_4$
288,15	88,96	7,13	3,91	12,42	81,78	5,80	288,15	95,95	4,05	8,29	91,71
293,15	88,14	7,76	4,10	12,53	81,49	5,98	293,15	95,74	4,26	8,11	91,89
298,15	87,96	8,05	3,98	12,31	81,93	5,76	298,15	95,52	4,48	7,96	92,04
303,15	87,48	8,52	4,00	12,32	81,93	5,75	303,15	95,30	4,70	7,83	92,17
308,15	86,97	9,00	4,02	12,37	81,89	5,74	308,15	95,07	4,93	7,73	92,27
313,15	86,46	9,50	4,04	12,44	81,83	5,73	313,15	94,84	5,16	7,65	92,35
318,15	85,93	10,01	4,07	12,54	81,75	5,71	318,15	94,60	5,40	7,58	92,42
323,15	85,35	10,55	4,10	12,65	81,66	5,69	323,15	94,35	5,65	7,53	92,47
T (K)	$100w_2$	$100w_4$	$100w_5$	$100w_2$	$100w_4$	$100w_5$	T (K)	$100w_3$	$100w_6$	$100w_3$	$100w_6$
288,15	97,40	1,14	1,46	3,26	88,50	8,24		288,15	66,05	33,95	0,95
293,15	97,20	1,18	1,62	1,77	89,70	8,53	293,15	66,42	33,58	1,09	98,91
298,15	97,01	1,25	1,74	1,02	90,49	8,49	298,15	66,69	33,31	1,26	98,74
303,15	96,85	1,35	1,80	0,61	91,27	8,11	303,15	66,85	33,15	1,47	98,53
308,15	96,62	1,49	1,89	0,41	91,55	8,05	308,15	66,92	33,08	1,72	98,28
313,15	96,37	1,67	1,96	0,29	91,72	7,99	313,15	66,89	33,11	2,02	97,98
318,15	96,10	1,88	2,02	0,21	91,83	7,96	318,15	66,75	33,25	2,39	97,61
323,15	95,82	2,13	2,05	0,17	91,89	7,94	323,15	66,50	33,50	2,83	97,17
T (K)	$100w_3$	$100w_4$	$100w_5$	$100w_3$	$100w_4$	$100w_5$	T (K)	$100w_3$	$100w_6$	$100w_3$	$100w_6$
288,15	98,96	0,38	0,66	3,77	87,38	8,85	288,15	66,05	33,95	0,95	99,05
293,15	98,89	0,40	0,71	2,01	88,70	9,29	293,15	66,42	33,58	1,09	98,91
298,15	98,86	0,41	0,74	1,15	89,50	9,35	298,15	66,69	33,31	1,26	98,74
303,15	98,85	0,42	0,74	0,67	90,27	9,05	303,15	66,85	33,15	1,47	98,53
308,15	98,83	0,43	0,74	0,43	90,50	9,07	308,15	66,92	33,08	1,72	98,28
313,15	98,82	0,45	0,73	0,28	90,62	9,09	313,15	66,89	33,11	2,02	97,98
318,15	98,82	0,46	0,71	0,19	90,69	9,12	318,15	66,75	33,25	2,39	97,61
323,15	98,83	0,48	0,69	0,14	90,71	9,15	323,15	66,50	33,50	2,83	97,17

Tabela B.2. Predição do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas estudados, calculada pelo método UNIFAC-LL. Componentes: (1) triacetina; (2) tributirina; (3) tricaprilina; (4) água; (5) ácido acético; e (6) ácido fórmico.

T (K)	Rica em diluente			Rica em solvente			T (K)	Rica em diluente		Rica em solvente	
	$100w_1$	$100w_4$	$100w_5$	$100w_1$	$100w_4$	$100w_5$		$100w_1$	$100w_4$	$100w_1$	$100w_4$
288,15	90,72	4,59	4,70	0,63	94,28	5,09	288,15	97,48	2,52	0,36	99,64
293,15	90,37	4,78	4,86	0,68	94,03	5,29	293,15	97,37	2,63	0,38	99,62
298,15	90,59	4,79	4,62	0,71	94,11	5,18	298,15	97,26	2,74	0,41	99,59
303,15	90,52	4,89	4,59	0,75	94,03	5,22	303,15	97,15	2,85	0,44	99,56
308,15	90,45	5,00	4,56	0,79	93,95	5,26	308,15	97,04	2,96	0,47	99,53
313,15	90,37	5,10	4,53	0,83	93,88	5,29	313,15	96,93	3,07	0,50	99,50
318,15	90,29	5,21	4,50	0,88	93,80	5,33	318,15	96,82	3,18	0,53	99,47
323,15	90,21	5,32	4,48	0,92	93,72	5,36	323,15	96,71	3,29	0,57	99,43
T (K)	$100w_2$	$100w_4$	$100w_5$	$100w_2$	$100w_4$	$100w_5$					
288,15	95,24	1,30	3,46	0,00	93,57	6,43					
293,15	95,07	1,35	3,58	0,00	93,35	6,65					
298,15	95,03	1,39	3,58	0,00	93,33	6,67					
303,15	95,14	1,41	3,45	0,00	93,55	6,45					
308,15	95,11	1,45	3,45	0,00	93,54	6,46					
313,15	95,07	1,49	3,44	0,00	93,54	6,46					
318,15	95,04	1,53	3,44	0,00	93,53	6,46					
323,15	95,00	1,57	3,44	0,00	93,53	6,47					
T (K)	$100w_3$	$100w_4$	$100w_5$	$100w_3$	$100w_4$	$100w_5$	T (K)	$100w_3$	$100w_6$	$100w_3$	$100w_6$
288,15	96,27	0,53	3,19	0,00	93,31	6,69	288,15	80,46	19,54	0,00	100,00
293,15	96,14	0,56	3,30	0,00	93,08	6,92	293,15	80,44	19,56	0,00	100,00
298,15	96,12	0,57	3,31	0,00	93,07	6,93	298,15	80,43	19,57	0,00	100,00
303,15	96,21	0,59	3,20	0,00	93,32	6,68	303,15	80,41	19,59	0,00	100,00
308,15	96,19	0,61	3,20	0,00	93,32	6,68	308,15	80,39	19,61	0,00	100,00
313,15	96,17	0,63	3,21	0,00	93,32	6,68	313,15	80,38	19,62	0,00	100,00
318,15	96,14	0,65	3,21	0,00	93,32	6,68	318,15	80,37	19,63	0,00	100,00
323,15	96,12	0,67	3,21	0,00	93,32	6,68	323,15	80,36	19,64	0,00	100,00

Tabela B.3. Predição do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas estudados, calculada pelo método UNIFAC-Hirata. Componentes: (1) triacetina; (2) tributirina; (3) tricaprilina; (4) água; (5) ácido acético; e (6) ácido fórmico.

T (K)	Rica em diluente			Rica em solvente			T (K)	Rica em diluente		Rica em solvente	
	$100w_1$	$100w_4$	$100w_5$	$100w_1$	$100w_4$	$100w_5$		$100w_1$	$100w_4$	$100w_1$	$100w_4$
288,15	96,44	1,00	2,56	1,35	91,36	7,29	288,15	99,82	0,18	0,00	100,00
293,15	95,98	1,14	2,89	1,34	91,33	7,33	293,15	99,81	0,19	0,00	100,00
298,15	95,71	1,22	3,07	1,17	92,03	6,80	298,15	99,80	0,20	0,00	100,00
303,15	95,33	1,33	3,34	1,09	92,38	6,53	303,15	99,78	0,22	0,00	100,00
308,15	94,95	1,45	3,60	1,01	92,73	6,26	308,15	99,76	0,24	0,00	100,00
313,15	94,57	1,56	3,87	0,93	93,10	5,98	313,15	99,75	0,25	0,00	100,00
318,15	94,18	1,68	4,14	0,85	93,47	5,69	318,15	99,73	0,27	0,00	100,00
323,15	93,79	1,80	4,41	0,77	93,83	5,40	323,15	99,71	0,29	0,00	100,00
T (K)	$100w_2$	$100w_4$	$100w_5$	$100w_2$	$100w_4$	$100w_5$					
288,15	95,25	0,93	3,81	0,00	93,95	6,05					
293,15	94,82	1,02	4,16	0,00	93,99	6,01					
298,15	94,49	1,07	4,44	0,00	94,28	5,72					
303,15	94,28	1,11	4,62	0,00	94,84	5,16					
308,15	93,96	1,16	4,88	0,00	95,14	4,86					
313,15	93,64	1,21	5,14	0,00	95,43	4,57					
318,15	93,34	1,27	5,40	0,00	95,74	4,26					
323,15	93,03	1,31	5,65	0,00	96,03	3,97					
T (K)	$100w_3$	$100w_4$	$100w_5$	$100w_3$	$100w_4$	$100w_5$	T (K)	$100w_3$	$100w_6$	$100w_3$	$100w_6$
288,15	94,28	0,86	4,86	0,00	95,12	4,88	288,15	M	M	M	M
293,15	93,86	0,91	5,23	0,00	95,18	4,82	293,15	M	M	M	M
298,15	93,55	0,94	5,51	0,00	95,49	4,51	298,15	M	M	M	M
303,15	93,35	0,96	5,69	0,00	96,06	3,94	303,15	M	M	M	M
308,15	93,06	0,99	5,95	0,00	96,38	3,62	308,15	M	M	M	M
313,15	92,78	1,01	6,21	0,00	96,69	3,31	313,15	M	M	M	M
318,15	92,50	1,04	6,46	0,00	97,00	3,00	318,15	M	M	M	M
323,15	92,24	1,06	6,70	0,00	97,29	2,71	323,15	M	M	M	M

M: miscibilidade total, sem a predição de formação de duas fases.

Tabela B.4. Predição do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas estudados, calculada pelo método UNIFAC-Lyngby. Componentes: (1) triacetina; (2) tributirina; (3) tricaprilina; (4) água; (5) ácido acético; e (6) ácido fórmico.

T (K)	Rica em diluente			Rica em solvente			T (K)	Rica em diluente		Rica em solvente	
	$100w_1$	$100w_4$	$100w_5$	$100w_1$	$100w_4$	$100w_5$		$100w_1$	$100w_4$	$100w_1$	$100w_4$
288,15	93,64	3,53	2,82	0,95	91,87	7,18	288,15	97,06	2,94	0,58	99,42
293,15	93,24	3,73	3,03	1,04	91,62	7,34	293,15	96,94	3,06	0,63	99,37
298,15	93,12	3,89	2,99	1,10	91,89	7,01	298,15	96,81	3,19	0,68	99,32
303,15	92,85	4,07	3,08	1,17	91,91	6,92	303,15	96,68	3,32	0,72	99,28
308,15	92,58	4,26	3,16	1,24	91,92	6,84	308,15	96,55	3,45	0,77	99,23
313,15	92,30	4,46	3,24	1,31	91,94	6,75	313,15	96,41	3,59	0,81	99,19
318,15	92,03	4,66	3,32	1,37	91,95	6,67	318,15	96,27	3,73	0,85	99,15
323,15	91,75	4,86	3,39	1,43	91,97	6,60	323,15	96,13	3,87	0,89	99,11
T (K)	$100w_2$	$100w_4$	$100w_5$	$100w_2$	$100w_4$	$100w_5$					
288,15	97,34	1,03	1,63	0,01	91,69	8,30					
293,15	97,22	1,06	1,71	0,01	91,43	8,56					
298,15	97,17	1,09	1,74	0,01	91,45	8,55					
303,15	97,19	1,12	1,70	0,01	91,75	8,24					
308,15	97,14	1,15	1,72	0,01	91,77	8,22					
313,15	97,09	1,18	1,74	0,00	91,79	8,20					
318,15	97,04	1,21	1,75	0,00	91,81	8,19					
323,15	96,99	1,24	1,77	0,00	91,82	8,18					
T (K)	$100w_3$	$100w_4$	$100w_5$	$100w_3$	$100w_4$	$100w_5$	T (K)	$100w_3$	$100w_6$	$100w_3$	$100w_6$
288,15	98,80	0,35	0,86	0,00	91,01	8,99	288,15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
293,15	98,75	0,35	0,90	0,00	90,71	9,29	293,15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
298,15	98,73	0,36	0,91	0,00	90,72	9,28	298,15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
303,15	98,74	0,37	0,89	0,00	91,04	8,96	303,15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
308,15	98,73	0,38	0,90	0,00	91,05	8,95	308,15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
313,15	98,71	0,38	0,90	0,00	91,05	8,95	313,15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
318,15	98,70	0,39	0,91	0,00	91,06	8,94	318,15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
323,15	98,68	0,40	0,91	0,00	91,06	8,94	323,15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

N.D.: parâmetros de interação binária não disponíveis.

Tabela B.5. Predição do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas estudados, calculada pelo método UNIFAC–Dortmund. Componentes: (1) triacetina; (2) tributirina; (3) tricaprilina; (4) água; (5) ácido acético; e (6) ácido fórmico.

T (K)	Rica em diluente			Rica em solvente			T (K)	Rica em diluente		Rica em solvente	
	$100w_1$	$100w_4$	$100w_5$	$100w_1$	$100w_4$	$100w_5$		$100w_1$	$100w_4$	$100w_1$	$100w_4$
288,15	95,86	1,72	2,42	0,72	91,77	7,51	288,15	98,42	1,58	0,58	99,42
293,15	95,68	1,79	2,54	0,71	91,54	7,75	293,15	98,38	1,62	0,57	99,43
298,15	95,69	1,84	2,48	0,69	91,85	7,46	298,15	98,33	1,67	0,55	99,45
303,15	95,60	1,89	2,50	0,68	91,89	7,44	303,15	98,27	1,73	0,54	99,46
308,15	95,52	1,95	2,53	0,67	91,91	7,42	308,15	98,22	1,78	0,53	99,47
313,15	95,44	2,01	2,55	0,66	91,94	7,40	313,15	98,17	1,83	0,52	99,48
318,15	95,36	2,08	2,57	0,66	91,96	7,38	318,15	98,11	1,89	0,52	99,48
323,15	95,28	2,14	2,58	0,66	91,97	7,37	323,15	98,05	1,95	0,51	99,49
T (K)	$100w_2$	$100w_4$	$100w_5$	$100w_2$	$100w_4$	$100w_5$					
288,15	97,92	0,53	1,56	0,00	91,67	8,33					
293,15	97,81	0,56	1,63	0,00	91,39	8,60					
298,15	97,76	0,59	1,65	0,00	91,40	8,60					
303,15	97,77	0,63	1,60	0,00	91,70	8,30					
308,15	97,72	0,67	1,61	0,00	91,71	8,29					
313,15	97,67	0,71	1,62	0,00	91,72	8,28					
318,15	97,62	0,75	1,63	0,00	91,72	8,28					
323,15	97,56	0,80	1,64	0,00	91,73	8,27					
T (K)	$100w_3$	$100w_4$	$100w_5$	$100w_3$	$100w_4$	$100w_5$	T (K)	$100w_3$	$100w_6$	$100w_3$	$100w_6$
288,15	98,93	0,20	0,87	0,00	91,03	8,97	288,15	70,07	29,93	0,17	99,83
293,15	98,87	0,22	0,91	0,00	90,73	9,27	293,15	71,12	28,88	0,15	99,85
298,15	98,84	0,24	0,92	0,00	90,74	9,26	298,15	72,16	27,84	0,14	99,86
303,15	98,85	0,26	0,90	0,00	91,05	8,95	303,15	73,21	26,79	0,12	99,88
308,15	98,82	0,28	0,90	0,00	91,06	8,94	308,15	74,25	25,75	0,11	99,89
313,15	98,78	0,31	0,91	0,00	91,06	8,94	313,15	75,29	24,71	0,10	99,90
318,15	98,75	0,33	0,91	0,00	91,07	8,93	318,15	76,34	23,66	0,09	99,91
323,15	98,72	0,36	0,92	0,00	91,07	8,93	323,15	77,40	22,60	0,08	99,92

Tabela B.6. Predição do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas estudados, calculada pelo método NIST-UNIFAC. Componentes: (1) triacetina; (2) tributirina; (3) tricaprilina; (4) água; (5) ácido acético; e (6) ácido fórmico.

T (K)	Rica em diluente			Rica em solvente			T (K)	Rica em diluente		Rica em solvente	
	$100w_1$	$100w_4$	$100w_5$	$100w_1$	$100w_4$	$100w_5$		$100w_1$	$100w_4$	$100w_1$	$100w_4$
288,15	93,14	4,54	2,32	0,28	91,91	7,81	288,15	95,69	4,31	0,18	99,82
293,15	93,02	4,55	2,43	0,28	91,65	8,07	293,15	95,68	4,32	0,18	99,82
298,15	93,08	4,56	2,36	0,27	91,95	7,78	298,15	95,67	4,33	0,18	99,82
303,15	93,05	4,57	2,38	0,27	91,97	7,76	303,15	95,65	4,35	0,18	99,82
308,15	93,01	4,60	2,40	0,27	92,00	7,74	308,15	95,63	4,37	0,18	99,82
313,15	92,96	4,62	2,42	0,27	92,02	7,71	313,15	95,61	4,39	0,18	99,82
318,15	92,91	4,66	2,44	0,27	92,04	7,69	318,15	95,58	4,42	0,18	99,82
323,15	92,85	4,69	2,46	0,27	92,06	7,67	323,15	95,54	4,46	0,18	99,82
T (K)	$100w_2$	$100w_4$	$100w_5$	$100w_2$	$100w_4$	$100w_5$	T (K)	$100w_3$	$100w_6$	$100w_3$	$100w_6$
288,15	97,47	1,13	1,40	0,00	91,47	8,53		288,15	79,14	20,86	0,00
293,15	97,37	1,16	1,47	0,00	91,19	8,81	293,15	79,79	20,21	0,00	100,00
298,15	97,32	1,19	1,48	0,00	91,20	8,80	298,15	80,32	19,68	0,00	100,00
303,15	97,32	1,23	1,44	0,00	91,50	8,50	303,15	80,75	19,25	0,00	100,00
308,15	97,27	1,27	1,46	0,00	91,52	8,48	308,15	81,08	18,92	0,00	100,00
313,15	97,21	1,31	1,48	0,00	91,53	8,47	313,15	81,32	18,68	0,00	100,00
318,15	97,15	1,36	1,50	0,00	91,54	8,46	318,15	81,49	18,51	0,01	99,99
323,15	97,08	1,41	1,51	0,00	91,56	8,44	323,15	81,58	18,42	0,01	99,99
T (K)	$100w_3$	$100w_4$	$100w_5$	$100w_3$	$100w_4$	$100w_5$	T (K)	$100w_3$	$100w_6$	$100w_3$	$100w_6$
288,15	98,90	0,36	0,74	0,00	90,90	9,10	288,15	79,14	20,86	0,00	100,00
293,15	98,85	0,38	0,77	0,00	90,59	9,41	293,15	79,79	20,21	0,00	100,00
298,15	98,81	0,40	0,78	0,00	90,60	9,40	298,15	80,32	19,68	0,00	100,00
303,15	98,81	0,42	0,77	0,00	90,92	9,08	303,15	80,75	19,25	0,00	100,00
308,15	98,77	0,45	0,78	0,00	90,93	9,07	308,15	81,08	18,92	0,00	100,00
313,15	98,73	0,48	0,79	0,00	90,94	9,06	313,15	81,32	18,68	0,00	100,00
318,15	98,69	0,51	0,80	0,00	90,95	9,05	318,15	81,49	18,51	0,01	99,99
323,15	98,64	0,54	0,82	0,00	90,96	9,04	323,15	81,58	18,42	0,01	99,99

Tabela B.7. Coeficientes de atividade calculados pelo modelo UNIQUAC (parâmetros ajustados). Componentes: (1) triacetina; (2) tributirina; (3) tricaprilina; (4) água; (5) ácido acético; e (6) ácido fórmico.

T (K)	Rica em diluente			Rica em solvente			T (K)	Rica em diluente		Rica em solvente	
	γ_1	γ_4	γ_5	γ_1	γ_4	γ_5		γ_1	γ_4	γ_1	γ_4
288,15	1,469	2,147	4,816	56,83	1,012	17,53	288,15	1,163	2,938	103,9	1,001
293,15	1,517	2,052	4,836	55,30	1,013	17,21	293,15	1,168	2,838	104,9	1,001
298,15	1,527	2,008	4,850	55,98	1,012	17,19	298,15	1,174	2,745	105,6	1,001
303,15	1,556	1,949	4,775	55,20	1,013	16,61	303,15	1,179	2,659	105,9	1,001
308,15	1,585	1,894	4,637	54,22	1,013	15,82	308,15	1,184	2,578	105,9	1,001
313,15	1,613	1,843	4,440	53,12	1,014	14,85	313,15	1,189	2,503	105,6	1,001
318,15	1,643	1,796	4,190	51,91	1,014	13,76	318,15	1,194	2,432	104,9	1,001
323,15	1,674	1,752	3,894	50,63	1,014	12,59	323,15	1,199	2,366	104,1	1,001

T (K)	γ_2	γ_4	γ_5	γ_2	γ_4	γ_5
288,15	1,094	6,330	8,571	403,7	1,008	18,79
293,15	1,089	6,189	7,986	741,4	1,008	18,81
298,15	1,085	5,908	7,399	1270	1,008	18,68
303,15	1,083	5,560	6,841	2087	1,008	18,59
308,15	1,082	5,139	6,309	3099	1,008	17,83
313,15	1,082	4,711	5,820	4299	1,008	16,82
318,15	1,082	4,297	5,373	5566	1,009	15,65
323,15	1,082	3,906	4,967	6711	1,009	14,34

T (K)	γ_3	γ_4	γ_5	γ_3	γ_4	γ_5	T (K)	γ_3	γ_6	γ_3	γ_6
288,15	1,061	11,16	11,83	574,8	1,009	18,15	288,15	0,652	1,189	111,6	1,000
293,15	1,060	10,87	11,26	1087	1,010	17,99	293,15	0,681	1,192	102,6	1,000
298,15	1,059	10,63	10,73	1906	1,010	17,71	298,15	0,710	1,194	93,12	1,000
303,15	1,058	10,43	10,22	3266	1,010	17,48	303,15	0,739	1,196	83,56	1,000
308,15	1,057	10,10	9,715	5116	1,010	16,61	308,15	0,768	1,196	74,21	1,000
313,15	1,056	9,770	9,232	7705	1,011	15,54	313,15	0,797	1,195	65,27	1,000
318,15	1,054	9,432	8,770	11206	1,011	14,34	318,15	0,827	1,194	56,89	1,000
323,15	1,053	9,093	8,331	15787	1,012	13,05	323,15	0,859	1,191	49,16	1,000

Tabela B.8. Predição dos coeficientes de atividade de cada componente, calculado pelo método UNIFAC-LL. Componentes: (1) triacetina; (2) tributirina; (3) tricaprilina; (4) água; (5) ácido acético; e (6) ácido fórmico.

T (K)	Rica em diluente			Rica em solvente			T (K)	Rica em diluente		Rica em solvente	
	γ_1	γ_4	γ_5	γ_1	γ_4	γ_5		γ_1	γ_4	γ_1	γ_4
288,15	1,270	2,894	0,339	1294	1,001	2,221	288,15	1,059	4,186	2717	1,000
293,15	1,279	2,822	0,350	1185	1,001	2,246	293,15	1,062	4,054	2510	1,000
298,15	1,268	2,807	0,364	1136	1,001	2,281	298,15	1,064	3,932	2323	1,000
303,15	1,267	2,765	0,377	1066	1,001	2,309	303,15	1,067	3,817	2154	1,000
308,15	1,267	2,724	0,390	1002	1,001	2,335	308,15	1,069	3,709	2001	1,000
313,15	1,266	2,685	0,402	943	1,001	2,361	313,15	1,071	3,609	1862	1,000
318,15	1,265	2,647	0,415	889	1,001	2,386	318,15	1,074	3,514	1736	1,000
323,15	1,265	2,609	0,427	838	1,001	2,410	323,15	1,076	3,425	1621	1,000

T (K)	γ_2	γ_4	γ_5	γ_2	γ_4	γ_5
288,15	1,053	6,050	0,348	4,9E+06	1,001	2,231
293,15	1,053	5,876	0,356	3,9E+06	1,001	2,258
298,15	1,053	5,742	0,363	3,3E+06	1,001	2,290
303,15	1,053	5,614	0,371	2,8E+06	1,001	2,322
308,15	1,051	5,518	0,377	2,5E+06	1,001	2,359
313,15	1,051	5,397	0,384	2,1E+06	1,001	2,388
318,15	1,051	5,281	0,391	1,8E+06	1,001	2,417
323,15	1,051	5,169	0,398	1,6E+06	1,001	2,444

T (K)	γ_3	γ_4	γ_5	γ_3	γ_4	γ_5	T (K)	γ_3	γ_6	γ_3^a	γ_6
288,15	0,984	9,493	0,253	2,6E+12	1,001	2,223	288,15	0,384	1,403	3,8E+19	1,000
293,15	0,982	9,203	0,259	1,7E+12	1,001	2,249	293,15	0,387	1,402	3,9E+19	1,000
298,15	0,982	8,935	0,263	1,2E+12	1,001	2,282	298,15	0,390	1,402	3,9E+19	1,000
303,15	0,983	8,682	0,266	9,7E+11	1,001	2,321	303,15	0,392	1,401	3,9E+19	1,000
308,15	0,983	8,437	0,270	7,2E+11	1,001	2,352	308,15	0,395	1,401	4,0E+19	1,000
313,15	0,983	8,203	0,274	5,4E+11	1,001	2,381	313,15	0,398	1,401	4,0E+19	1,000
318,15	0,982	7,979	0,279	4,0E+11	1,001	2,410	318,15	0,401	1,400	4,0E+19	1,000
323,15	0,982	7,766	0,283	3,1E+11	1,001	2,437	323,15	0,404	1,400	4,0E+19	1,000

^a calculados a partir do equilíbrio de fases, o simulador não reportou o valor devido à elevada ordem de grandeza.

Tabela B.9. Predição dos coeficientes de atividade de cada componente, calculado pelo método UNIFAC–Hirata. Componentes: (1) triacetina; (2) tributirina; (3) tricaprilina; (4) água; (5) ácido acético; e (6) ácido fórmico.

T (K)	Rica em diluente			Rica em solvente			T (K)	Rica em diluente		Rica em solvente	
	γ_1	γ_4	γ_5	γ_1	γ_4	γ_5		γ_1	γ_4	γ_1^a	γ_4
288,15	1,112	9,678	0,219	765,5	1,018	0,742	288,15	1,003	48,09	8,7E+25	1,000
293,15	1,128	8,676	0,224	762,6	1,018	0,833	293,15	1,003	44,55	4,9E+25	1,000
298,15	1,136	8,210	0,231	869,2	1,017	0,980	298,15	1,003	41,38	2,8E+25	1,000
303,15	1,148	7,632	0,238	931,3	1,017	1,123	303,15	1,004	38,53	1,7E+25	1,000
308,15	1,161	7,133	0,244	1001	1,016	1,283	308,15	1,004	35,95	1,0E+25	1,000
313,15	1,173	6,703	0,251	1081	1,016	1,465	313,15	1,004	33,61	6,2E+24	1,000
318,15	1,185	6,329	0,258	1172	1,015	1,670	318,15	1,005	31,50	3,9E+24	1,000
323,15	1,198	6,001	0,265	1275	1,014	1,901	323,15	1,005	29,57	2,5E+24	1,000

T (K)	γ_2	γ_4	γ_5	γ_2	γ_4	γ_5
288,15	1,128	8,255	0,116	5,1E+09	1,014	0,907
293,15	1,135	7,753	0,123	5,3E+09	1,014	1,029
298,15	1,139	7,441	0,129	7,0E+09	1,013	1,190
303,15	1,139	7,295	0,134	1,3E+10	1,012	1,423
308,15	1,141	7,054	0,140	1,8E+10	1,012	1,647
313,15	1,143	6,841	0,146	2,6E+10	1,011	1,905
318,15	1,144	6,656	0,152	3,9E+10	1,010	2,204
323,15	1,145	6,490	0,157	5,9E+10	1,010	2,549

T (K)	γ_3	γ_4	γ_5	γ_3^a	γ_4	γ_5	T (K)	γ_3	γ_6	γ_3	γ_6
288,15	1,067	6,866	0,0638	6,9E+20	1,011	1,035	288,15	M	M	M	M
293,15	1,057	6,642	0,0686	8,2E+20	1,011	1,183	293,15	M	M	M	M
298,15	1,048	6,522	0,0728	1,9E+21	1,011	1,393	298,15	M	M	M	M
303,15	1,040	6,497	0,0762	1,1E+22	1,009	1,718	303,15	M	M	M	M
308,15	1,030	6,407	0,0804	3,2E+22	1,009	2,033	308,15	M	M	M	M
313,15	1,020	6,332	0,0846	1,0E+23	1,008	2,413	313,15	M	M	M	M
318,15	1,010	6,268	0,0887	3,5E+23	1,007	2,866	318,15	M	M	M	M
323,15	0,999	6,214	0,0928	1,3E+24	1,007	3,415	323,15	M	M	M	M

M: miscibilidade total, sem a predição de formação de duas fases. ^a calculados a partir do equilíbrio de fases, o simulador não reportou o valor devido à elevada ordem de grandeza.

Tabela B.10. Predição dos coeficientes de atividade de cada componente, calculado pelo método UNIFAC–Lynby. Componentes: (1) triacetina; (2) tributirina; (3) tricaprilina; (4) água; (5) ácido acético; e (6) ácido fórmico.

Rica em diluente			Rica em solvente			Rica em diluente			Rica em solvente		
T (K)	γ_1	γ_4	γ_5	γ_1	γ_4	γ_5	T (K)	γ_1	γ_4	γ_1	γ_4
288,15	1,098	3,352	1,075	839,8	1,002	3,287	288,15	1,046	3,728	1584	1,000
293,15	1,106	3,230	1,050	752,4	1,002	3,295	293,15	1,048	3,614	1450	1,000
298,15	1,110	3,139	1,032	708,7	1,002	3,327	298,15	1,051	3,506	1337	1,000
303,15	1,115	3,043	1,012	656,7	1,002	3,342	303,15	1,053	3,403	1240	1,000
308,15	1,122	2,952	0,992	611,7	1,002	3,354	308,15	1,055	3,306	1156	1,000
313,15	1,127	2,867	0,973	572,9	1,002	3,362	313,15	1,058	3,215	1083	1,000
318,15	1,133	2,787	0,954	539,1	1,002	3,366	318,15	1,060	3,130	1020	1,000
323,15	1,139	2,713	0,935	509,5	1,002	3,366	323,15	1,062	3,049	965,3	1,000

T (K)	γ_2	γ_4	γ_5	γ_2	γ_4	γ_5
288,15	1,029	6,905	1,312	1,9E+05	1,002	3,303
293,15	1,031	6,746	1,299	2,0E+05	1,002	3,311
298,15	1,031	6,604	1,291	2,1E+05	1,002	3,330
303,15	1,032	6,481	1,285	2,3E+05	1,002	3,361
308,15	1,032	6,340	1,277	2,5E+05	1,002	3,373
313,15	1,033	6,201	1,269	2,6E+05	1,002	3,381
318,15	1,034	6,064	1,261	2,7E+05	1,002	3,385
323,15	1,035	5,929	1,253	2,7E+05	1,002	3,385

T (K)	γ_3	γ_4	γ_5	γ_3	γ_4	γ_5	T (K)	γ_3	γ_6	γ_3	γ_6
288,15	1,009	12,29	1,604	1,3E+10	1,002	3,270	288,15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
293,15	1,009	12,08	1,593	1,6E+10	1,002	3,275	293,15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
298,15	1,009	11,87	1,584	2,0E+10	1,002	3,292	298,15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
303,15	1,009	11,67	1,577	2,6E+10	1,002	3,321	303,15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
308,15	1,009	11,45	1,570	3,1E+10	1,002	3,331	308,15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
313,15	1,009	11,22	1,563	3,6E+10	1,002	3,338	313,15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
318,15	1,009	10,98	1,557	4,1E+10	1,002	3,340	318,15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
323,15	1,010	10,75	1,551	4,5E+10	1,002	3,338	323,15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

N.D.: parâmetros de interação binária não disponíveis.

Tabela B.11. Predição dos coeficientes de atividade de cada componente, calculado pelo método UNIFAC–Dortmund. Componentes: (1) triacetina; (2) tributirina; (3) tricaprilina; (4) água; (5) ácido acético; e (6) ácido fórmico.

T (K)	Rica em diluente			Rica em solvente			T (K)	Rica em diluente		Rica em solvente	
	γ_1	γ_4	γ_5	γ_1	γ_4	γ_5		γ_1	γ_4	γ_1	γ_4
288,15	1,030	5,869	1,005	1243	1,001	2,932	288,15	1,019	6,149	1761	1,000
293,15	1,031	5,712	0,997	1252	1,002	2,935	293,15	1,020	5,995	1810	1,000
298,15	1,032	5,578	0,991	1289	1,001	2,957	298,15	1,020	5,845	1851	1,000
303,15	1,032	5,439	0,985	1303	1,001	2,965	303,15	1,021	5,699	1884	1,000
308,15	1,033	5,304	0,980	1313	1,001	2,969	308,15	1,022	5,557	1910	1,000
313,15	1,034	5,172	0,975	1317	1,002	2,969	313,15	1,022	5,418	1928	1,000
318,15	1,035	5,045	0,971	1317	1,002	2,967	318,15	1,023	5,284	1939	1,000
323,15	1,036	4,922	0,967	1312	1,002	2,961	323,15	1,024	5,153	1942	1,000

T (K)	γ_2	γ_4	γ_5	γ_2	γ_4	γ_5
288,15	1,007	12,67	1,135	1,1E+06	1,001	2,927
293,15	1,007	11,99	1,131	1,0E+06	1,002	2,929
298,15	1,008	11,36	1,128	1,0E+06	1,002	2,938
303,15	1,008	10,77	1,126	1,0E+06	1,002	2,956
308,15	1,008	10,21	1,125	1,0E+06	1,002	2,959
313,15	1,008	9,675	1,123	9,6E+05	1,002	2,959
318,15	1,009	9,173	1,122	9,2E+05	1,002	2,955
323,15	1,009	8,700	1,121	8,7E+05	1,002	2,949

T (K)	γ_3	γ_4	γ_5	γ_3	γ_4	γ_5	T (K)	γ_3	γ_6	γ_3	γ_6
288,15	1,001	20,79	1,359	8,8E+11	1,002	2,903	288,15	1,011	1,229	1141	1,000
293,15	1,001	19,13	1,354	7,8E+11	1,002	2,903	293,15	1,096	1,241	1432	1,000
298,15	1,001	17,61	1,349	7,1E+11	1,002	2,911	298,15	1,178	1,253	1783	1,000
303,15	1,001	16,24	1,346	6,7E+11	1,002	2,929	303,15	1,258	1,267	2201	1,000
308,15	1,001	14,98	1,343	5,9E+11	1,002	2,931	308,15	1,333	1,282	2694	1,000
313,15	1,001	13,83	1,340	5,2E+11	1,002	2,930	313,15	1,403	1,298	3273	1,000
318,15	1,001	12,79	1,338	4,4E+11	1,002	2,926	318,15	1,466	1,315	3945	1,000
323,15	1,001	11,84	1,337	3,8E+11	1,002	2,920	323,15	1,521	1,335	4722	1,000

Tabela B.12. Predição dos coeficientes de atividade de cada componente, calculado pelo método NIST–UNIFAC. Componentes: (1) triacetina; (2) tributirina; (3) tricaprilina; (4) água; (5) ácido acético; e (6) ácido fórmico.

<i>T</i> (K)	Rica em diluente			Rica em solvente			<i>T</i> (K)	Rica em diluente		Rica em solvente	
	γ_1	γ_4	γ_5	γ_1	γ_4	γ_5		γ_1	γ_4	γ_1	γ_4
288,15	1,053	2,779	1,032	2564	1,001	2,241	288,15	1,042	2,831	4443	1,000
293,15	1,053	2,775	1,020	2545	1,001	2,231	293,15	1,042	2,828	4488	1,000
298,15	1,052	2,773	1,009	2621	1,001	2,230	298,15	1,042	2,823	4522	1,000
303,15	1,052	2,767	0,998	2639	1,001	2,227	303,15	1,042	2,816	4544	1,000
308,15	1,052	2,759	0,989	2649	1,001	2,225	308,15	1,042	2,807	4554	1,000
313,15	1,052	2,749	0,980	2653	1,001	2,226	313,15	1,042	2,796	4554	1,000
318,15	1,052	2,737	0,972	2649	1,001	2,227	318,15	1,042	2,784	4543	1,000
323,15	1,052	2,724	0,965	2638	1,001	2,230	323,15	1,042	2,770	4521	1,000

<i>T</i> (K)	γ_2	γ_4	γ_5	γ_2	γ_4	γ_5
288,15	1,009	6,352	1,065	1,3E+06	1,001	2,243
293,15	1,009	6,203	1,056	1,3E+06	1,001	2,232
298,15	1,009	6,054	1,048	1,3E+06	1,001	2,227
303,15	1,009	5,905	1,039	1,3E+06	1,001	2,228
308,15	1,009	5,751	1,032	1,3E+06	1,001	2,226
313,15	1,009	5,596	1,024	1,3E+06	1,001	2,226
318,15	1,009	5,441	1,017	1,2E+06	1,001	2,227
323,15	1,009	5,287	1,009	1,2E+06	1,001	2,229

<i>T</i> (K)	γ_3	γ_4	γ_5	γ_3	γ_4	γ_5	<i>T</i> (K)	γ_3	γ_6	γ_3	γ_6
288,15	1,001	11,88	1,284	1,1E+12	1,001	2,236	288,15	0,628	1,371	1,8E+05	1,000
293,15	1,001	11,29	1,270	9,4E+11	1,001	2,225	293,15	0,658	1,386	1,5E+05	1,000
298,15	1,001	10,71	1,257	8,6E+11	1,001	2,219	298,15	0,686	1,399	1,2E+05	1,000
303,15	1,000	10,16	1,244	8,2E+11	1,001	2,220	303,15	0,710	1,410	9,8E+04	1,000
308,15	1,000	9,633	1,232	7,3E+11	1,001	2,218	308,15	0,731	1,419	7,7E+04	1,000
313,15	1,000	9,128	1,220	6,4E+11	1,001	2,218	313,15	0,750	1,426	6,0E+04	1,000
318,15	1,000	8,646	1,208	5,6E+11	1,001	2,218	318,15	0,766	1,430	4,6E+04	1,000
323,15	1,000	8,189	1,197	4,8E+11	1,001	2,221	323,15	0,781	1,433	3,5E+04	1,000

ANEXO I

Tabela I.1. Parâmetros de área superficial e volume dos componentes para o modelo UNIQUAC.

Componente	Triacetina	Tributirina	Tricaprilina	Água	Ácido acético	Ácido fórmico
r_i	7,515	11,464	19,556	0,920	2,195	1,499
q_i	6,480	9,732	16,212	1,400	2,072	1,454

Tabela I.2. Parâmetros de área superficial e volume dos subgrupos funcionais para as diferentes versões do método UNIFAC.

Grupo	Subgrupo	UNIFAC–LL UNIFAC–Hirata UNIFAC–Lyngby		UNIFAC–Dortmund NIST–UNIFAC	
		R_k	Q_k	R_k	Q_k
(1) CH ₂	(1) CH	0,4469	0,228	0,6325	0,3554
	(2) CH ₂	0,6744	0,540	0,6325	0,7081
	(3) CH ₃	0,9011	0,848	0,6325	1,0608
(2) C=C	(4) CH=CH	1,1167	0,867	1,2832	1,2489
(3) ACH	(5) AC	0,3652	0,120	0,3763	0,2113
	(6) ACH	0,5313	0,400	0,3763	0,4321
(4) OH	(7) OH(P)	1,0000	1,200	1,2302	0,8927
	(8) OH(S)	N.D. ^a	N.D. ^a	1,0630	0,8663
(5) H ₂ O	(9) H ₂ O	0,9200	1,400	1,7334	2,4561
(6) CH ₂ CO	(10) CH ₃ CO	1,6724	1,488	1,7048	1,6700
(7) CH ₂ COO	(11) CH ₂ COO	1,6764	1,420	1,2700	1,4228
	(12) CH ₃ COO	1,9031	1,728	1,2700	1,6286
(8) CH ₂ O	(13) CH ₂ O	0,9183	0,780	1,1434	1,2495
	(14) CH ₃ O	1,1450	1,088	1,1434	1,6022
(9) COOH	(15) HCOOH ^c	1,5280 ^b	1,532 ^b	0,8000	1,2742
	(16) COOH	1,3013	1,224	0,8000	0,9215
(10) DMSO	(17) (CH ₃) ₂ SO	2,8266 ^b	2,472 ^b	3,6000	2,6920

^a Parâmetros não disponíveis; ^b parâmetros não disponíveis para o método UNIFAC–Lyngby; ^c Considerado como um grupo separado pelos métodos UNIFAC–Dortmund e NIST–UNIFAC, identificado como grupo 9.1 nas Tabelas I.6 e I.7.

Tabela I.3. Parâmetros de interação binária entre grupos para o método UNIFAC–LL.

$m \setminus n$	a_{mn} (K)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0	74,54	-114,8	644,6	1300	472,6	972,4	662,1	139,4	956,5
2	292,3	0	38,81	724,4	896	343,7	-577,5	214,5	1647	265,4
3	156,5	3,446	0	703,9	859,4	593,7	5,994	32,14	461,8	84,16
4	328,2	470,7	-9,21	0	28,73	67,07	195,6	262,5	-104	-202,1
5	342,4	220,6	372,8	-122,4	0	-171,8	-6,32	64,42	-465,7	-139
6	66,56	306,1	-78,31	216	634,8	0	258,7	-103,6	1247	-44,58
7	-320,1	485,6	85,84	180,6	385,9	58,84	0	-235,7	1417	52,08
8	1571	26,51	52,13	137,1	212,8	191,1	461,3	0	1402	128,8
9	1744	-48,52	75,49	118,4	652,3	-101,3	-117,6	-96,62	0	-463,6
10	36,42	60,82	29,77	-25,87	-240	110,4	41,57	-93,51	-180,2	0

Tabela I.4. Parâmetros de interação binária entre grupos para o método UNIFAC–Hirata.

$m \setminus n$	a_{mn} (K)									
	1	2	3 ^a	4	5	6 ^a	7	8 ^a	9	10 ^a
1	0,0	-323,03	-114,8	927,6	1888,63	472,6	14726,95	662,1	17,35	956,5
2	267,19	0,0	38,81	798,95	1458,48	343,7	300,39	214,5	1634,71	265,4
3 ^a	156,5	3,446	0	703,9	859,4	593,7	5,994	32,14	461,8	84,16
4	-27,03	76,26	-9,21	0,0	358,76	67,07	181,89	262,5	-301,27	-202,1
5	26526,91	-199,06	372,8	-292,63	0,0	-171,8	-20,15	64,42	6,88	-139
6 ^a	66,56	306,1	-78,31	216	634,8	0	258,7	-103,6	1247	-44,58
7	-500,77	66,66	85,84	271,05	871,55	58,84	0,0	-235,7	209,16	52,08
8 ^a	1571	26,51	52,13	137,1	212,8	191,1	461,3	0	1402	128,8
9	-418,37	-790,67	75,49	-391,64	-435,16	-101,3	-175,89	-96,62	0,0	-463,6
10 ^a	36,42	60,82	29,77	-25,87	-240	110,4	41,57	-93,51	-180,2	0

^a parâmetros de interação binária não reajustados pelo método UNIFAC–Hirata, os valores considerados são do método UNIFAC–LL.

Tabela I.5. Parâmetros de interação binária entre grupos para o método UNIFAC–Lyngby.

$m \setminus n$		1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	$a_{mn,1}$ (°C)	0	76,46	62,88	972,8	1857	414	329,1	230,5	664,1
	$a_{mn,2}$	0	-0,1834	-0,2493	0,2687	-3,322	-0,5165	-0,1518	-1,328	1,317
	$a_{mn,3}$	0	-0,3659	1,103	8,773	-9	1,803	-1,824	-2,476	-4,904
2	$a_{mn,1}$ (°C)	-46,45	0	35,07	633,5	1049	577,5	-24,65	321,6	186
	$a_{mn,2}$	-0,1817	0	-0,08042	0	-3,305	0	0	4,551	0
	$a_{mn,3}$	-0,4888	0	-0,3761	0	0	0	0	0	0
3	$a_{mn,1}$ (°C)	-1,447	-0,02772	0	712,6	1055	87,64	97,3	82,86	537,4
	$a_{mn,2}$	0,05638	-0,07129	0	-1,459	-2,968	-0,4616	0,1902	0,6106	0
	$a_{mn,3}$	-1,612	-0,3407	0	9	9,854	6,691	-0,7515	-0,7392	0
4	$a_{mn,1}$ (°C)	637,5	794,7	587,3	0	155,6	161	169,1	227	61,78
	$a_{mn,2}$	-5,832	0	-0,6787	0	0,3761	0,7501	0,1902	1,364	0
	$a_{mn,3}$	-0,8703	0	9	0	-9	9	4,625	3,324	0
5	$a_{mn,1}$ (°C)	410,7	564,4	736,7	-47,15	0	40,2	218	19,54	8,621
	$a_{mn,2}$	2,868	0	1,965	-0,4947	0	1,668	-0,4269	1,293	-1,709
	$a_{mn,3}$	9	0	0	8,65	0	-1,994	-6,092	-8,85	6,413
6	$a_{mn,1}$ (°C)	71,93	-144,3	92,19	179,6	272,4	0	-11,93	-48	230
	$a_{mn,2}$	-0,796	0	0,6129	-1,285	-1,842	0	-0,04056	-0,5097	0
	$a_{mn,3}$	-2,916	0	-8,963	4,007	0,3303	0	0	0	0
7	$a_{mn,1}$ (°C)	44,43	200,3	8,346	266,9	245	43,65	0	277	557,9
	$a_{mn,2}$	-0,9718	0	-0,5254	-1,054	-0,0717	0,1905	0	0,3255	1,377
	$a_{mn,3}$	0,5518	0	0	3,586	2,754	0	0	0	0
8	$a_{mn,1}$ (°C)	369,9	-17,23	125,2	137,1	183,1	160,4	-129,4	0	286,6
	$a_{mn,2}$	-1,542	-1,648	-1,093	-1,115	-2,507	0,5484	-0,04136	0	0
	$a_{mn,3}$	-3,228	0	0,5898	4,438	0	0	0	0	0
9	$a_{mn,1}$ (°C)	171,5	227,3	62,32	-92,21	86,44	-151,7	-224,6	-248,1	0
	$a_{mn,2}$	-1,463	0	0	0	0,9941	0	-0,7234	0	0
	$a_{mn,3}$	0,6759	0	0	0	-12,74	0	0	0	0

Tabela I.6. Parâmetros de interação binária entre grupos para o método UNIFAC–Dortmund.

$m \setminus n$		1	2	3	4	5	6	7	8	9.1	9	10
1	a_{mn} (K)	0	189,66	114,2	2777	1391,3	433,6	98,656	233,1	1935,7	1182,2	-547,5
	b_{mn}	0	-0,27232	0,0933	-4,674	-3,6156	0,1473	1,9294	-0,3155	0	-3,2647	3,457
	c_{mn} (K ⁻¹)	0	0	0	0,001551	0,001144	0	-0,00313	0	0	0,009198	0
2	a_{mn} (K)	189,66	0	174,1	2649	778,3	179,8	-582,82	733,3	N.D.	-2026,1	-174,6
	b_{mn}	-0,27232	0	-0,5886	-6,508	0,1482	0,69911	1,6732	-2,509	N.D.	8,1549	1,96
	c_{mn} (K ⁻¹)	0	0	0	0,004822	0	0	0	0	N.D.	0	0
3	a_{mn} (K)	114,2	174,1	0	3049	792	-57,53	622,73	179	-1141,6	613,32	-345,6
	b_{mn}	0,0933	-0,5886	0	-12,77	-1,726	1,212	-1,7605	0,05615	8,6562	-1,595	1,545
	c_{mn} (K ⁻¹)	0	0	0	0,01435	0	-0,00372	0	0	-0,01544	0	0
4	a_{mn} (K)	2777	2649	3049	0	-801,9	-250	310,4	816,7	N.D.	-1295	190,4
	b_{mn}	-4,674	-6,508	-12,77	0	3,824	2,857	1,538	-5,092	N.D.	4,3634	-1,2
	c_{mn} (K ⁻¹)	0,001551	0,004822	0,01435	0	-0,00751	-0,00602	-0,00489	0,006065	N.D.	0	0
5	a_{mn} (K)	1391,3	778,3	792	-801,9	0	770,6	311,974	433,207	594,45	624,97	-370,8
	b_{mn}	-3,6156	0,1482	-1,726	3,824	0	-0,5873	-1,3412	-0,60528	-2,2535	-4,6878	0,1043
	c_{mn} (K ⁻¹)	0,001144	0	0	-0,00751	0	-0,00325	0,001074	-0,00091	0	0,005237	0
6	a_{mn} (K)	433,6	179,8	-57,53	-250	770,6	0	33,415	695,8	N.D.	178,22	38,06
	b_{mn}	0,1473	0,69911	1,212	2,857	-0,5873	0	0,21913	-0,9619	N.D.	-0,91676	-0,5189
	c_{mn} (K ⁻¹)	0	0	-0,00372	-0,00602	-0,00325	0	0	-0,00246	N.D.	0	0
7	a_{mn} (K)	98,656	-582,82	622,73	310,4	311,974	33,415	0	195,3	745,4	62,031	296,8
	b_{mn}	1,9294	1,6732	-1,7605	1,538	-1,3412	0,21913	0	-9,75	0	1,0567	-1,264
	c_{mn} (K ⁻¹)	-0,00313	0	0	-0,00489	0,001074	0	0	0,04051	0	0	0
8	a_{mn} (K)	233,1	733,3	179	816,7	433,207	695,8	195,3	0	310,75	-310,82	N.D.
	b_{mn}	-0,3155	-2,509	0,05615	-5,092	-0,60528	-0,9619	-9,75	0	0	0	N.D.
	c_{mn} (K ⁻¹)	0	0	0	0,006065	-0,00091	-0,00246	0,04051	0	0	0	N.D.
9.1	a_{mn} (K)	1935,7	N.D.	-1141,6	N.D.	594,45	N.D.	745,4	310,75	0	-65,631	N.D.
	b_{mn}	0	N.D.	8,6562	N.D.	-2,2535	N.D.	0	0	0	0	N.D.
	c_{mn} (K ⁻¹)	0	N.D.	-0,01544	N.D.	0	N.D.	0	0	0	0	N.D.
9	a_{mn} (K)	1182,2	-2026,1	613,32	-1295	624,97	178,22	62,031	-310,82	-65,631	0	N.D.
	b_{mn}	-3,2647	8,1549	-1,595	4,3634	-4,6878	-0,91676	1,0567	0	0	0	N.D.
	c_{mn} (K ⁻¹)	0,009198	0	0	0	0,005237	0	0	0	0	0	N.D.
10	a_{mn} (K)	-547,5	-174,6	-345,6	190,4	-370,8	38,06	296,8	N.D.	N.D.	N.D.	0
	b_{mn}	3,457	1,96	1,545	-1,2	0,1043	-0,5189	-1,264	N.D.	N.D.	N.D.	0
	c_{mn} (K ⁻¹)	0	0	0	0	0	0	0	N.D.	N.D.	N.D.	0

N.D.: parâmetros não disponíveis.

Tabela I.7. Parâmetros de interação binária entre grupos para o método NIST–UNIFAC.

$m \backslash n$		1	2	3	4	5	6	7	8	9.1	9	10
1	a_{mn} (K)	0	257.05	137.14	3119.2	1391.3	175.24	113.19	204.31	-1576.18	1443.33	-498.67
	b_{mn}	0	-0.1011	-0.32	-6.073	-3.6156	1.1209	1.8837	-0.5302	6.6648	-4.902	3.6653
	c_{mn} (K ⁻¹)	0	0	0.00125	0.002399	0.001144	0	-0.00384	0	0	0.011595	0
2	a_{mn} (K)	-125.99	0	-116.5	2529.96	615.44	330.13	284.78	-42.31	1632.01	1701.95	-237.28
	b_{mn}	-0.1271	0	0.2659	-5.9572	-1.1646	0.3412	-0.7037	-0.0428	0	19.6463	2.4268
	c_{mn} (K ⁻¹)	0	0	0	0.004865	0	0	0	0	0	0	0
3	a_{mn} (K)	65.28	146.29	0	3851.36	792	208.29	-436.58	-6.13	-1366.87	332.11	-17.89
	b_{mn}	-0.4342	-0.3015	0	-12.7673	-1.726	-0.891	2.5648	-0.2221	10.5751	0.7276	0.7819
	c_{mn} (K ⁻¹)	-0.00019	0	0	0.012019	0	0.000824	-0.00315	0	-0.01393	0.003201	0
4	a_{mn} (K)	1857.23	1433.2	2866.4	0	-513.48	-288.13	1097.75	816.7	-41.16	-1547.97	59.12
	b_{mn}	-8.7982	-6.2819	-14.2748	0	1.25	2.2923	-7.8816	-5.092	-1.8128	9.2465	-0.5521
	c_{mn} (K ⁻¹)	0.010757	0.007565	0.020523	0	-0.00215	-0.00378	0.013497	0.00607	0	0.003613	0
5	a_{mn} (K)	-17.25	38.11	332.3	1651.05	0	206.26	3.28	-46.96	-122.47	82.33	55.26
	b_{mn}	0.8389	0.9518	1.158	-8.9104	0	-3.9629	2.1301	-0.3124	0.5285	1.0692	-0.4555
	c_{mn} (K ⁻¹)	0.000902	0	0	0.014679	0	0.009306	-0.00056	0.001741	0	-0.00155	0
6	a_{mn} (K)	282.42	221.24	-225.48	668.98	867.04	0	61.56	3646.91	-134	-561.05	-1156.26
	b_{mn}	-1.2006	-1.0604	1.4676	-0.7227	-0.7877	0	-0.8304	-26.9306	0	3.3419	3.733
	c_{mn} (K ⁻¹)	0	0	-0.00088	-0.00166	-0.00303	0	0	0.046438	0	0	0
7	a_{mn} (K)	737	77.02	834.28	252.79	-12.36	-19.76	0	428.62	10.95	565.9	-49.6
	b_{mn}	-3.0713	0.1425	-3.3669	2.6565	-0.408	0.96	0	-11.4456	0	-1.0278	-0.3743
	c_{mn} (K ⁻¹)	0.003104	0	0.003048	-0.00791	-0.00016	0	0	0.051758	0	0	0
8	a_{mn} (K)	-0.39	193.05	-125	650.9	-44.29	737.4	297.18	0	-335.44	-210.79	620.88
	b_{mn}	0.3745	-0.1982	0.7224	-0.7132	0.5553	-0.6434	-2.7538	0	0	2.1044	0
	c_{mn} (K ⁻¹)	0	0	0	0.00082	0.000966	-0.00279	0.003478	0	0	0	0
9.1	a_{mn} (K)	803.79	-46.47	-1113.41	-846.8	9.72	-151.13	-88.85	345.03	0	25.68	N.D.
	b_{mn}	-2.2809	0	8.4775	4.7834	-0.3228	0	0	0	0	0.9946	N.D.
	c_{mn} (K ⁻¹)	0	0	-0.01526	0	0	0	0	0	0	0	N.D.
9	a_{mn} (K)	1874.82	1239.81	-51.56	995.65	195.87	254.62	-250.76	115.14	0.6	0	-296.06
	b_{mn}	-5.2344	-3.9068	2.833	-8.4974	-1.9941	-1.5161	0.5169	-1.4055	-0.6722	0	-0.6339
	c_{mn} (K ⁻¹)	0.000829	0	-0.00728	0.011205	0.002471	0	0	0	0	0	0
10	a_{mn} (K)	460.82	52.88	58.36	-350.93	-361.72	1179.84	149.52	-471.41	N.D.	-376.15	0
	b_{mn}	-2.1701	-1.0493	-0.6666	1.2858	0.07	-4.0045	-0.1905	0	N.D.	0.6168	0
	c_{mn} (K ⁻¹)	0	0	0	0	0	0	0	0	N.D.	0	0

N.D.: parâmetros não disponíveis