

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

**DESACIDIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS
POR MEIO DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO:
DETERMINAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO**

Sandra Mourão

*Esta exemplar corresponde a redação final da
tese apresentada por Sandra Mourão Monnerat
e aprovada pela Comissão Julgadora em*

D.04.95

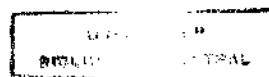


**SANDRA MOURÃO MONNERAT
ENGENHEIRA QUÍMICA**

**PROF. DR. ANTONIO JOSÉ DE A. MEIRELLES
ORIENTADOR**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

**CAMPINAS - SP
ABRIL/1995**



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

M753d Monnerat, Sandra Mourão
Desadificação de óleos vegetais por meio de extração líquido-
líquido: determinação de dados de equilíbrio / Sandra Mourão
Monnerat. -- Campinas, SP : [s.n.], 1995.

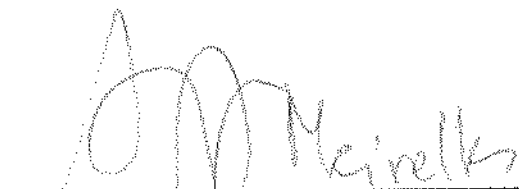
Orientador: Antonio José de Almeida Meirelles.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Óleos e gorduras vegetais - Refinação. 2. Extração. 3.
Equilíbrio líquido-líquido. I. Meirelles, Antonio José de Almeida. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de
Alimentos. III. Título.

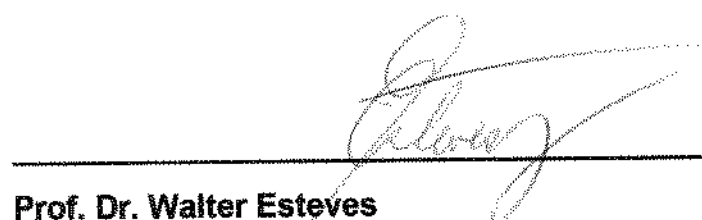
UNICAMP BC
N.º CHAMADA: 1012011
1012011
V. Ex
T. 24321
P. 433195
S. 0 | X
P. R\$ 11,00
C. 03/05/95
N.º CPD

JW-00068995-7

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
(Orientador)



Prof. Dr. Walter Esteves
(Membro)



Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral
(Membro)

Profa. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles
(Suplente)

Campinas, de Abril de 1995.

**Ao meu noivo, Wagner.
À minha família e amigos.**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles, pela orientação e apoio na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Walter Esteves, pelas valiosas sugestões e pelas análises realizadas no Laboratório de Óleos e Gorduras.

Aos funcionários, colegas e professores da Faculdade de Engenharia de Alimentos, sem os quais a realização deste trabalho não teria sido possível.

À FAEP e à FAPESP, pelos recursos para a construção das células de equilíbrio e aquisição de equipamentos e reagentes, conforme processos nº 0970/93 e 94/0320-2, respectivamente.

À CAPES, pelo suporte financeiro durante 30 meses.

SUMÁRIO

RESUMO	i
SUMMARY	iii
INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS	6
CAPÍTULO 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
1.1. Natureza e Composição dos Óleos Vegetais ...	7
1.2. Refinação de Óleos Vegetais	10
1.2.1. Refino Químico	11
1.2.2. Refino Físico	12
1.2.3. Refino com Solvente	13
1.3. Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas do Tipo Triacilgliceróis - Ácidos Graxos - Álcoois de Cadeia Curta	14
CAPÍTULO 2. MATERIAL E MÉTODOS	20
2.1. MATERIAL	20
2.1.1. Reagentes	20
2.1.2. Equipamentos	20
2.1.3. Célula de Equilíbrio Líquido-Líquido ...	21
2.2. Métodos	22
2.2.1. Caracterização do Óleo de Canola, marca Purilev	22
2.2.2. Caracterização do Ácido Oleico, marca Riedel-de-Haën	23
2.2.3. Determinação de Dados de Equilíbrio ...	25
2.3. Análises	27
2.3.1. Concentração de Ácido Oleico	28
2.3.2. Concentração de Álcool	31
2.3.3. Concentração de Água	31

2.3.4. Determinação do Erro Experimental	32
2.4. Estimativa do Ponto Crítico	35
CAPÍTULO 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
3.1. Caracterização do Óleo de Canola, marca Purilev	36
3.2. Caracterização do Ácido Oleico, marca Riedel- de-Haën	39
3.3. Diagramas de Equilíbrio	43
3.4. Erros Experimentais	45
3.5. Apresentação e Análise de Dados	49
3.5.1. Influência do Comprimento da Cadeia Carbônica e Estrutura do Álcool	52
3.5.2. Influência da Temperatura	56
3.5.3. Influência da Presença de Água	62
CAPÍTULO 4. CONCLUSÃO	65
CAPÍTULO 5. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
APÊNDICE A	74
APÊNDICE B	76
APÊNDICE C	78

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 - Abreviatura e peso molecular dos ácidos graxos presentes nos reagentes utilizados	36
Tabela 3.2 - Composição em ácidos graxos do Óleo de Canola, marca Purilev	38
Tabela 3.3 - Composição triglicéridica calculada para o Óleo de Canola refinado, da marca Purilev	39
Tabela 3.4 - Composição em ácidos graxos do Ácido Oleico, marca Riedel-de-Haën	42
Tabela 3.5 - Composição e temperatura dos sistemas estudados	44
Tabela 3.6 - Erros apresentados nos experimentos realizados	48
Tabela 3.7 - Dados Ternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema Óleo de Canola - Ácido Oleico Riedel - Etanol Anidro a 30°C	50
Tabela 3.8 - Valores para os erros de cada componente e para a correlação entre os pontos que compõem cada linha de amarração do sistema Óleo de Canola - Ácido Oleico Riedel - Etanol Anidro a 30°C	51
Tabela 3.9 - Solubilidade Mútua dos Triacilgliceróis e Álcoois de Cadeia Curta a Diferentes Temperaturas	52

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Sistema composto por três líquidos, com A e B parcialmente solúveis (coordenadas triangulares)	15
Figura 1.2 - Curva de solubilidade a 20°C para os sistemas Trioleína - Ácido Oleico - Metanol Anidro e Aquoso (Dados de RIGAMONTI & DUZZI, 1951)	18
Figura 1.3 - Diagrama de Distribuição para os sistemas Trioleína - Ácido Oleico - Metanol Anidro e Aquoso (Dados de RIGAMONTI & DUZZI, 1951)	19
Figura 2.1 - Esquema da célula de equilíbrio líquido-líquido	21
Figura 2.2 - Sistema para determinação simultânea de três linhas de amarração a uma mesma temperatura	27
Figura 2.3 - Curva da titulação potenciométrica do Ácido Oleico Riedel-deHaën	29
Figura 2.4 - Curva da derivada primeira da Força Eletromotriz (em mV/ml) em função do Volume de NaOH (em ml)	30
Figura 2.5 - Curva da derivada segunda da Força Eletromotriz (em mV/ml ²) em função do Volume de NaOH (em ml)	30
Figura 3.1 - Cromatograma de metil-ésteres do Óleo de Canola refinado, marca Purilev	37
Figura 3.2 - Cromatograma de metil-ésteres do ácido oleico comercial, marca Riedel-deHaën	41
Figura 3.3 - Método de HAND para o sistema Óleo de Canola - Ácido Oleico - Etanol Anidro a 30°C	45

Figura 3.4 - Diagrama comparativo dos Erros Percentuais Obtidos para o Ácido Oleico para os Sistemas Estudado 46
Figura 3.5 - Diagrama de Equilíbrio a 30°C para o sistema Óleo de Canola - Ácido Oleico - Etanol Anidro 50
Figura 3.6 - Curvas Binodais a 20°C para os sistemas Óleo de Canola - Ácido Oleico - Metanol Anidro, Óleo de Canola - Ácido Oleico - Etanol Anidro e Óleo de Canola - Ácido Oleico - Isopropanol Anidro 53
Figura 3.7 - Diagrama de Distribuição a 20°C para os sistemas Óleo de Canola - Ácido Oleico - Metanol Anidro e Óleo de Canola - Ácido Oleico - Etanol Anidro 54
Figura 3.8 - Diagrama de Seletividade a 20°C para os sistemas Óleo de Canola - Ácido Oleico - Metanol Anidro e Óleo de Canola - Ácido Oleico - Etanol Anidro 54
Figura 3.9 - Curvas Binodais a 10°C para os Sistemas Óleo de Canola - Ácido Oleico - Isopropanol Anidro e Óleo de Canola - Ácido Oleico - N-Propanol Anidro 56
Figura 3.10 - Curvas Binodais a diferentes temperaturas para o sistema Óleo de Canola - Ácido Oleico - Metanol Anidro	... 57
Figura 3.11 - Curvas Binodais a diferentes temperaturas para o sistema Óleo de Canola - Ácido Oleico - Etanol Anidro 57
Figura 3.12 - Curvas Binodais a diferentes temperaturas para o sistema Trioleína - Ácido Oleico - Etanol Anidro 58
Figura 3.13 - Diagrama de Distribuição a diferentes temperaturas para o sistema Óleo de Canola - Ácido Oleico - Metanol Anidro 58

Figura 3.14 - Diagrama de Distribuição a diferentes temperaturas para o sistema Óleo de Canola - Ácido Oleico - Etanol Anidro	59
Figura 3.15 - Diagrama de Distribuição a diferentes temperaturas para o sistema Trioleína - Ácido Oleico - Etanol Anidro	59
Figura 3.16 - Diagrama de Seletividade a diferentes temperaturas para o sistema Óleo de Canola - Ácido Oleico - Metanol Anidro	60
Figura 3.17 - Diagrama de Seletividade a diferentes temperaturas para o sistema Óleo de Canola - Ácido Oleico - Etanol Anidro	60
Figura 3.18 - Diagrama de Seletividade a diferentes temperaturas para o sistema Trioleína - Ácido Oleico - Etanol Anidro	61
Figura 3.19 - Curvas Binodais a 30°C para os sistemas Óleo de Canola - Ácido Oleico - Etanol Anidro e Óleo de Canola - Ácido Oleico - Etanol Aquoso (6% de H ₂ O)	63
Figura 3.20 - Diagrama de Seletividade a 30°C para os sistemas Óleo de Canola - Ácido Oleico - Etanol Anidro e Óleo de Canola - Ácido Oleico - Etanol Aquoso (6% de H ₂ O)	63
Figura 3.21 - Diagrama de Distribuição a 30°C para os sistemas Óleo de Canola - Ácido Oleico - Etanol Anidro e Óleo de Canola - Ácido Oleico - Etanol Aquoso (6% de H ₂ O)	64

RESUMO

Com o objetivo de investigar alguns aspectos da extração líquido-líquido como uma rota alternativa para a desacidificação de óleos vegetais, uma das principais etapas do processo de refino, foram determinados experimentalmente dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas do tipo triacilgliceróis - ácidos graxos - álcoois de cadeia curta. Os experimentos foram realizados em uma célula de vidro de 50 ml mantida à temperatura constante (10, 20 e 30 °C) e à pressão atmosférica. Os dados de equilíbrio foram correlacionados pelo método de Hand, o qual permitiu a estimativa do "plait-point".

A análise dos dados experimentais obtidos, usando óleo de canola refinado e trioleína a 99% como fonte de triacilgliceróis, ácido oleico puro e comercial como solutos, e metanol e isopropanol anidros ou então etanol anidro e aquoso como solventes extratores, permite a seleção de solventes para os sistemas estudados, com relação à redução da acidez e à perda de óleo neutro.

Nesse sentido, o comportamento de cada solvente pode ser analisado pelo coeficiente de distribuição e pela seletividade. Para uma mesma temperatura, o aumento da cadeia carbônica leva à redução da seletividade e ao aumento do coeficiente de distribuição. Sendo assim, o solvente mais seletivo é o metanol mas é o que apresenta o menor coeficiente de distribuição (menor que um). Tanto o etanol quanto o isopropanol apresentam coeficientes de distribuição maiores que um, mas o etanol é mais seletivo que o isopropanol, especialmente se o primeiro contiver pequena quantidade de água. Concomitantemente, a região bifásica aumenta com a redução da temperatura e com a presença de água, já que os dois fatores reduzem a solubilidade mútua.

Considerando a seletividade favorável, a reduzida solubilidade e a facilidade de separação entre as fases,

toxidez, inflamabilidade, custo e disponibilidade, o álcool etílico hidratado é o melhor solvente para os sistemas estudados. Entretanto, o óleo de canola é um óleo para o qual os métodos de refino tradicionais se adequam de forma satisfatória. Sendo assim, o óleo de canola refinado foi usado como fonte alternativa de triacilgliceróis, por ser um óleo comestível disponível, que contém baixo teor de gorduras saturadas, alto teor de trioleína, linodioleína, e oleildilinoleína e baixo custo em relação ao custo desses reagentes puros. Por esta razão, somente dois diagramas de equilíbrio foram determinados para o sistema trioleína-ácido oleico-etanol anidro.

Esse trabalho teve como objetivo principal a obtenção de dados ternários de equilíbrio líquido-líquido para sistemas do tipo triacilgliceróis - ácidos graxos - álcoois de cadeia curta, já que na literatura existe apenas uma pequena quantidade destes, de uma forma geral determinados sem a precisão e a extensão necessárias à correlação termodinâmica de dados de equilíbrio.

Os dados obtidos, em conjunto com a caracterização química dos componentes dos sistemas e com dados já existentes na literatura, visam viabilizar o uso de modelos termodinâmicos para a predição do equilíbrio de fases para sistemas do tipo óleo vegetal - ácidos graxos livres - solvente orgânico com acuidade suficiente para aplicações em engenharia. A pré-seleção de solventes para a desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido seria então possível, possibilitando a redução dos solventes a serem testados experimentalmente e facilitando assim um posterior estudo de viabilidade desse novo processo para óleos para os quais os refinamentos químico e físico não são satisfatórios.

SUMMARY

The aim of this study is to investigate some aspects of the liquid-liquid extraction as an alternative route to the deacidification of vegetable oils, which is the principal stage in the refining process. For this reason liquid-liquid equilibrium data were experimentally determined for systems composed of triglycerides, fatty acids and short chain alcohols. The experiments were performed with a glass cell 50 mL maintained at constant temperature (10, 20 e 30° C) and atmospheric pressure. The equilibrium data were correlated by the Hand method, which permitted the estimation of plait point.

The analyzes of the experimental data obtained, using refined canola oil and triolein with 99%-purity as a triglyceride source, commercial and pure oleic acid, and anhydrous methanol and isopropanol or anhydrous and hydrated ethanol as the extractor solvent allow the selection of the best solvent for the studied systems, regarding acid reduction and losses of neutral oil.

From this point of view, the solvent behavior can be analyzed by the distribution coefficient and the selectivity. For the same temperature, an increase in carbonic chain length of the alcohol lead to a lowering of the selectivity and an increase of the distribution coefficient. Therefore, the most selective solvent is methanol but has the lowest distribution coefficient (smaller than one). Both ethanol or isopropanol have distribution coefficients greater than one, but ethanol is more selective than isopropanol, especially if the first has a little quantity of water. Concomitantly, the two-phase region increases with the temperature reduction and with the presence of water since both factors reduce the mutual solubility.

Due to the favorable selectivity, low solubility and facility of separation between phases, toxicity, flammability, cost and availability, the hydrated alcohol is the best solvent for the studied systems. Mean while, the canola oil is an oil for which the traditional refining methods produce good results. The refined canola oil was used only as an alternative low cost source of triglycerides. Also the refined canola oil presents low saturated fat content and high triolein, linodiolein and oleildilinolein contents. Two diagrams were determinated for the systems composed by triolein, oleic acid and anhydrous alcohol, due to the high cost of the reagents.

This work had as its principal aim the determination of ternary liquid-liquid equilibrium data for systems composed of triglycerides, fatty acids and short chain alcohols, as these data are not available in the literature. And, those which are available were determinated without the precision and the extension necessary for thermodynamic correlation of the equilibrium data.

The data obtained with the chemical characterization of the components of the systems and the data from the literature, can be use to predict the phase equilibria of such systems by thermodynamics models for engineering calculations purposes. Therefore the previous selection of the solvents for the deacidification of vegetable oils by liquid-liquid extraction would be possible. As a consequence, reducing the necessity of experimental data and making possible the viability study of this new process for oils for which chemical and physical refining do not produce good results.

INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais brutos são constituídos predominantemente por triacilgliceróis mas estão presentes em menor quantidade mono e diacilgliceróis, ácidos graxos livres, pigmentos, esteróis, tocoferóis, fosfolipídeos e proteínas (XU et alii, 1992).

Esses componentes em menor quantidade devem ser removidos pelas operações de degomagem, desacidificação, branqueamento e desodorização, etapas designadas pelo termo genérico refinação (TRUJILLO QUIJANO, 1988).

A remoção dos ácidos graxos livres (desacidificação) é a mais importante das etapas do processo de purificação de óleos, principalmente devido ao rendimento de óleo neutro nesta etapa, que tem um efeito significativo no custo do processo de refino (HAMM, 1983).

A desacidificação de óleos é feita predominantemente por neutralização dos ácidos graxos livres com solução aquosa de soda cáustica, originando sabões que são insolúveis no óleo neutro à temperatura de operação mas que carregam parte deste ao serem removidos (HAMM, 1983). A destilação dos ácidos graxos livres com arraste de vapor, processo comumente chamado de refino físico, tem ganho importância recentemente por não gerar sabões como sub-produtos e promover simultaneamente a desodorização através da remoção dos produtos voláteis responsáveis pelo sabor e odor indesejáveis no óleo. Entretanto, este processo envolve alto custo energético operacional e elevado investimento em equipamento, além de ser inviável para determinados óleos (SHAH & VENKATESAN, 1989).

A extração líquido-líquido oferece uma rota alternativa para a desacidificação de óleos brutos nos quais o conteúdo de ácidos graxos livres é relativamente alto, causando perda significativa de óleo neutro no refino químico; ou quando os

teores de fósforo são inadequados para o refino físico ou ainda quando as temperaturas requeridas para a evaporação dos ácidos graxos (220-270°C) geram produtos de decomposição indesejáveis (BHATTACHARYYA et alii, 1983). KIM et alii (1985) fizeram um estudo comparativo sobre os efeitos dos refinamentos químico, físico e refino por solvente na desacidificação e na cor do óleo de farelo de arroz. A acidez residual obtida para óleos refinados por extração por solvente é mais elevada que a obtida pelos outros processos de refino. Em termos da manutenção dos antioxidantes naturais, o refino químico é o pior processo e os outros dois são comparáveis. A fixação de cor é maior no refino físico. Sendo assim, provavelmente um método combinado de refino por solvente, seguido de refino químico seria uma boa alternativa a fim de obter um óleo de melhor qualidade como produto final. O refino por solvente teria a função de diminuir o nível de acidez inicial do óleo, tornando-o apropriado para o refino químico, por permitir a redução da quantidade de sabão formada e, conseqüentemente, da perda de óleo neutro (THOMOPOULOS, 1971).

Para o desenvolvimento e o planejamento de um processo de refino por extração líquido-líquido, é essencial o conhecimento do equilíbrio de fases do sistema de interesse.

Por outro lado, a escolha do solvente apropriado determina o sucesso da extração líquido-líquido, dado que a economia do processo depende do solvente selecionado e dos métodos usados para sua recuperação no extrato e esgotamento no refinado. A principal dificuldade para a seleção de solventes para a extração é a escassez de dados experimentais de equilíbrio, em ampla faixa de temperatura e concentração. BHATTACHARYYA et alii (1987) apresentaram dados de desacidificação de óleo de arroz através de extração com isopropanol. Estudos de misturas contendo de 0 a 50% de ácidos graxos livres em óleo de amendoim e soluções aquosas de isopropanol foram feitos por SHAH & VENKATESAN (1989), sendo os dados apresentados na forma de diagramas de distribuição. THOMOPOULOS (1971) desenvolveu um método de desacidificação de óleos vegetais de acidez

Liquid'' (NRTL) de RENON & PRAUSNITZ (1968) e ''UNiversal QUAsi Chemical'' (UNIQUAC) de ABRAMS & PRAUSNITZ (1975) são modelos que possuem uma base suficiente para calcular, com resultado em geral satisfatório, o equilíbrio ternário, usando apenas dados experimentais para os três binários constituintes, à temperatura constante. Para a predição de dados de equilíbrio, são usados métodos de contribuição de grupos, que permitem a obtenção dos coeficientes de atividade na ausência de dados experimentais sobre a mistura usada. O ASOG ("Analytical Solution Of Groups"), formulado por DERR & DEAL (1969) e o UNIFAC ("UNIQUAC Functional Activity Coefficients"), proposto por FREDENSLUND et alii (1975) são modelos para predição do equilíbrio líquido-vapor, mas que foram adaptados para predizer o equilíbrio líquido-líquido.

O uso de métodos de contribuição de grupos para sistemas envolvendo óleos, ácidos graxos e solvente pode permitir o teste de vários solventes e misturas de solventes de uma forma rápida, além de permitir a otimização da determinação de dados experimentais. STRAGEVITCH (1992) determinou dados de equilíbrio para sistemas de extração multicomponentes de aromáticos e utilizando o método de contribuição de grupos ASOG, os dados obtidos para solventes puros e misturas de solventes e os dados disponíveis na literatura, conseguiu determinar que a mistura de solventes composta por N,N-dimetilformamida (DMF) e dietileno glicol (DEG) tem um desempenho bastante superior na extração.

Na literatura existem poucos trabalhos que utilizam modelos termodinâmicos para sistemas contendo ácidos graxos. ZANG & HILL (1991) conseguiram uma boa aproximação para o sistema água - etanol - ácido oleico comercial, usando o modelo NRTL. RALEV & DOBRUDJALIEV (1991) propuseram um método para a predição do equilíbrio líquido-vapor para misturas de ácidos graxos saturados de cadeia longa usando o método ASOG.

Trabalhos que utilizam esses modelos para sistemas contendo triacilgliceróis são desconhecidos. Além da escassez de dados

experimentais, uma outra dificuldade na aplicação destes modelos a sistemas do tipo estudado neste trabalho, reside na grande diferença de peso molecular e tamanho das moléculas envolvidas, o que dificulta a obtenção de um bom ajuste das equações aos dados experimentais. Talvez por isso, embora os triglicerídeos sejam geralmente moléculas compostas por grupos simples ($-CH_3$, $-CH_2$, $-COOR$), trabalhos voltados para a obtenção de parâmetros para esses modelos não tenham ainda sido desenvolvidos. Este mesmo problema tem sido encontrado em sistemas aquosos bifásicos contendo polímeros. KANG & SANDLER (1988) propuseram um modelo UNIQUAC modificado para estes sistemas e obtiveram bons resultados.

OBJETIVOS

O objetivo desta pesquisa foi a determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas do tipo triacilgliceróis - ácidos graxos - álcoois de cadeia curta utilizando óleo de canola refinado como fonte de triacilgliceróis para a maioria dos experimentos e trioleína 99% para dois diagramas de equilíbrio.

A utilização de álcoois com diferentes comprimentos de cadeia carbônica (metanol, etanol e isopropanol) permite estudar a influência do comprimento da cadeia sobre o desempenho do solvente.

A utilização de etanol anidro e aquoso possibilita estudar a influência da presença de água sobre o desempenho do solvente e sobre o tamanho da região de separação.

O levantamento dos dados a diferentes temperaturas fornece informações quanto à influência desta variável sobre o equilíbrio do sistema ternário. Torna também possível a obtenção de parâmetros para os modelos termodinâmicos que permitam a extrapolação dos dados para outras faixas de temperatura.

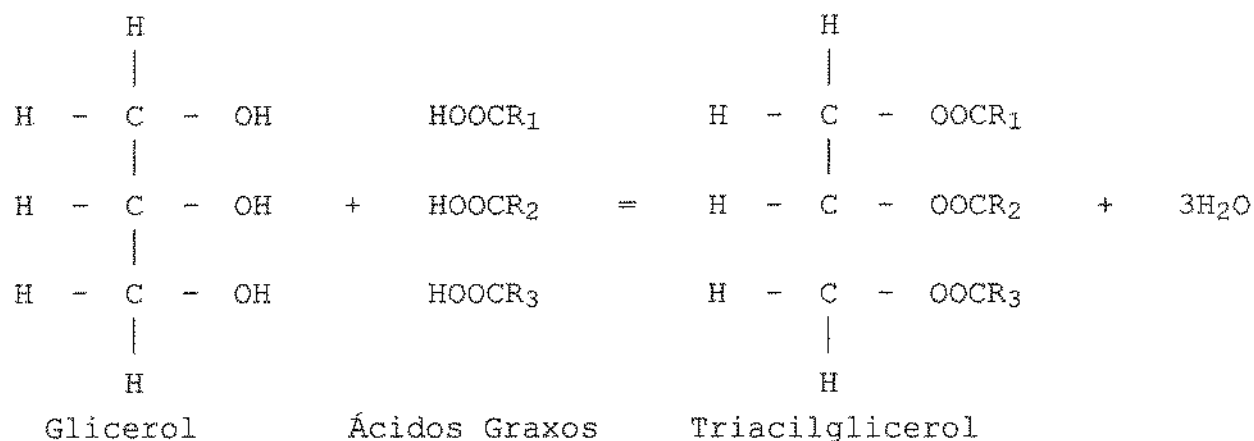
Os dados obtidos, em conjunto com a caracterização química dos componentes dos sistemas e com dados já existentes na literatura, visam viabilizar o uso de modelos termodinâmicos para a predição do equilíbrio de fases para sistemas do tipo óleo vegetal - ácidos graxos livres - solvente orgânico com acuidade suficiente para aplicações em engenharia. A pré-seleção de solventes para a desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido seria então possível, possibilitando a redução dos solventes a serem testados experimentalmente e facilitando assim um posterior estudo de viabilidade desse novo processo, frente aos processos já existentes.

CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

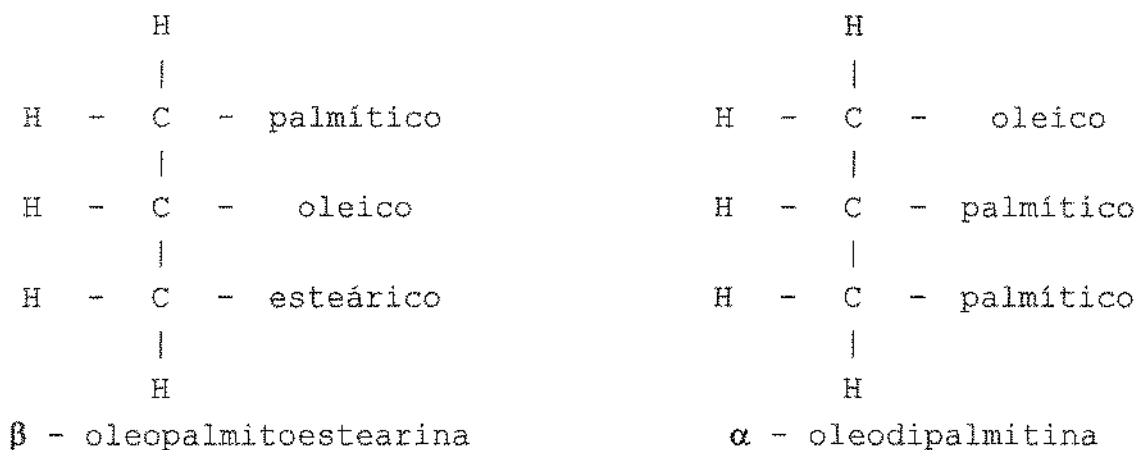
1.1. Natureza e Composição dos Óleos Vegetais

Os óleos vegetais são substâncias líquidas de origem vegetal, insolúveis em água, e que consistem predominantemente de ésteres glicerídicos de ácidos graxos, ou triacilgliceróis.

Estruturalmente, um triacilglicerol é o produto da condensação de uma molécula de glicerol com três moléculas de ácidos graxos gerando três moléculas de água e uma molécula de triacilglicerol.



Quando os três ácidos graxos são iguais, o produto é um triacilglicerol simples; quando eles são diferentes, o produto é um triacilglicerol misto. Esse último contém formas isoméricas, dependendo de qual ácido graxo está no meio da molécula (posição β ou 2) e quais estão nas pontas (posição α ou 1 e α' ou 1').



Monoacilgliceróis e diacilgliceróis são glicerídeos que contêm apenas um ou dois ácidos graxos, respectivamente, e conseqüentemente têm dois ou um grupos hidroxilas. Não ocorrem naturalmente em quantidades apreciáveis, exceto em óleos que sofreram hidrólise parcial.

O peso molecular da porção glicerídica (C_3H_5) de uma molécula de triacilglicerol é 41. O peso molecular combinado dos radicais de ácidos graxos (RCOO) que compõem o resto da molécula deve variar entre os valores 650 a 970. Portanto os ácidos graxos contribuem com 94 a 96% do peso total da molécula. Por causa da sua preponderância em peso numa molécula de triacilglicerol, e também por serem a parte reativa destas moléculas, os ácidos graxos têm uma grande influência no caráter dos triacilgliceróis. Conseqüentemente, a química dos óleos vegetais é em grande parte a química dos seus ácidos graxos constituintes (SWERN, 1964)

Os ácidos graxos que ocorrem naturalmente nas gorduras e óleos possuem, em geral, uma longa cadeia hidrocarbonada e um grupo carboxila terminal. Eles são genericamente representados pela fórmula R-COOH , onde R representa uma cadeia hidrocarbonada qualquer. Com algumas exceções, quase todos os ácidos graxos que ocorrem na natureza contêm um número par de átomos de carbono. Os ácidos individuais diferem um do outro

primeiramente pelo número de átomos de carbono em suas cadeias e pelo número e posição de ligações duplas entre átomos de carbono (ou insaturações). Os ácidos graxos com uma, duas e três ligações duplas e 18 átomos de carbono são os ácidos graxos mais importantes nos óleos vegetais. São os ácidos oleico, linoleico e linolênico, também representados pelos símbolos alfa-numéricos C18:1, C18:2 e C18:3, onde o número justaposto ao símbolo C indica o número de átomos de carbono e o segundo número, a quantidade de duplas ligações.

Como a dupla ligação impede a livre rotação dos átomos de carbono envolvidos, os ácidos graxos insaturados podem existir nas configurações cis- ou trans-, de acordo com o arranjo espacial das duas porções da molécula em cada lado da ligação dupla. Com algumas exceções, os ácidos graxos de ocorrência natural são isômeros cis-. Entretanto, a exposição de produtos a tratamentos dentro de certos processos pode levar os isômeros cis- a se converterem a isômeros trans- (HARTMAN & ESTEVES, 1982).

Além de triacilgliceróis e ácidos graxos livres, presentes em maior quantidade, todos os óleos contém uma pequena quantidade de componentes não-glicerídicos. Segundo SWERN (1964), nos óleos vegetais brutos, esses componentes representam menos que 5% da sua composição e nos óleos vegetais refinados, menos que 2%. Portanto, os óleos vegetais refinados podem ser representados hipoteticamente como uma mistura de triacilgliceróis, para fins de cálculo. Os ácidos graxos livres e a maioria desses componentes menores, que têm atividade antioxidante, propriedades corantes ou causam gosto e odor indesejáveis, prejudicando a obtenção de um óleo de boa qualidade ou afetando etapas posteriores de processamento, mesmo que presentes em traços, devem ser considerados nos estudos experimentais de novas tecnologias de refino, apesar de não serem representativos em termos de composição química (XU et alii, 1992).

1.2. Refinação de Óleos Vegetais

Refinação é um termo genérico para as etapas de purificação dos óleos vegetais brutos. Entretanto, nem todas as impurezas são indesejáveis. Os esteróis são incolores, relativamente termoestáveis e, para todos os efeitos, inertes. Portanto, eles passam despercebidos por todas as etapas de refino, a menos que estejam presentes em grandes quantidades. Os tocoferóis são antioxidantes de ocorrência natural e portanto a sua presença é altamente desejável em todos os óleos e gorduras.

Sendo assim, o objetivo da refinação é remover as impurezas indesejáveis presentes nos óleos, com o menor dano possível aos triacilgliceróis, tocoferóis e outras impurezas desejáveis e com a menor perda possível de óleo neutro.

Dentre as principais impurezas a serem removidas temos: ácidos graxos livres, fosfatídeos, pigmentos e traços de metais, que podem ocasionar desde a formação de espuma e fumaça durante o processamento do óleo, até a precipitação de materiais sólidos durante operações de aquecimento (NORRIS, 1964).

Particularmente, metais como cobre e ferro, quando presentes, atuam como catalisadores do processo de oxidação, diminuindo a estabilidade do óleo. Já os compostos orgânicos sulfurosos e também os que contêm fósforo e nitrogênio, podem reduzir a atividade catalítica do níquel usado nas etapas posteriores de hidrogenação (XU et alii, 1992). A presença de pigmentos atribuem ao óleo colorações não desejáveis e portanto devem ser eliminados para permitir a obtenção de um óleo de cor clara de melhor aceitação (TRUJILLO QUIJANO, 1988).

A remoção dos ácidos graxos livres (desadificação) é a mais importante das etapas do processo de purificação de óleos, principalmente devido ao rendimento de óleo neutro nesta

etapa, que tem um efeito significativo no custo global final (HAMM, 1983).

A Legislação Brasileira, através do decreto-lei nº 986 de 21/10/1969 (BRASIL, 1992), regulamenta que os óleos vegetais comestíveis refinados a serem colocados no mercado, devem apresentar um teor de acidez inferior a 0,3% (p/p), expresso como ácido oleico. Para isso, as indústrias nacionais adotam os processos de neutralização com solução básica ou destilação a vapor dos ácidos graxos, processos comumente chamados de refino químico e refino físico.

1.2.1. Refino Químico

A refinação química é um processo clássico que envolve as etapas básicas de degomagem, desacidificação, branqueamento e desodorização. A etapa de desacidificação é efetuada por neutralização com soda cáustica, ocasionando a conversão dos ácidos graxos livres em sabões, que são removidos posteriormente por meio de centrifugação ou decantação. Esse processo é aplicável à óleos com um moderado teor de ácidos graxos. Para óleos com elevada acidez, o refino químico não é econômico, devido as perdas causadas pela saponificação de óleo neutro e ao arraste mecânico de óleo neutro nas emulsões. A quantidade de sabões formada assim como o custo de tratamento deste resíduo também são fatores a serem considerados (HARTMAN, 1971).

Vários autores estudaram alguns parâmetros do refino químico, como a concentração e o excesso de soda a serem usados, a temperatura, o tempo de contato e a utilização de aditivos na tentativa de obter melhores resultados (GUTCHO, 1979). Como essas alternativas não foram satisfatórias para alguns óleos, foi necessário o desenvolvimento de novas técnicas de refinação.

1.2.2. Refino Físico

Consiste na remoção dos ácidos graxos livres por destilação à vácuo com injeção de vapor d'água. Os óleos devem ser previamente degomados e branqueados e a desodorização ocorre simultaneamente à desacidificação.

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

No caso do óleo de dendê, a destilação de ácidos graxos aumenta o rendimento e reduz até certo ponto o custo da refinação. O dendê pode ser desacidificado, branqueado e desodorizado em sistema contínuo, saindo com uma acidez abaixo de 0,1%, com cor clara e sem odor e sabor. Isso é possível porque os carotenos, a principal matéria corante deste óleo, sofre decomposição na temperatura mantida durante o processo (215-230°C) (TRUJILLO QUIJANO & ESTEVES, 1986).

Apesar das perdas na destilação por vapor serem usualmente mais baixas que em qualquer outro método, para alguns óleos, as condições necessárias neste processo (altas temperaturas e baixas pressões) têm um grande impacto na qualidade do produto final. Óleos com grande quantidade de fosfatídeos não podem ser purificados por esse método. A decomposição térmica destes compostos origina um material de cor escura dificilmente removível, que prejudica a aparência e o sabor do produto final (NORRIS, 1964). Além disso, o grau de desacidificação alcançado não é satisfatório e ocorre escurecimento da cor, para a maioria dos óleos (MAZA et alii, 1992).

1.2.3. Refino com Solvente

O refino com solvente consiste na extração dos ácidos graxos livres dos óleos com álcoois e outros solventes que têm uma maior afinidade com os ácidos do que com os triacilgliceróis.

A razão do potencial deste novo processo, está no fato de a perda de óleo neutro no extrato, ser consideravelmente inferior à perda no refino químico, para óleos de acidez elevada; e de ser um processo alternativo para óleos aos quais a temperatura normalmente requerida para o refino físico (220 a 270°C) não é aceitável. Adicionalmente, em relação ao refino químico, elimina-se também o problema de formação e descarte dos sabões produzidos (HAMM, 1983).

A escolha do solvente para a extração dos ácidos graxos é governada pela diferença de polaridade entre os ácidos graxos (polares) e os triacilgliceróis (apolares). Um solvente polar como os álcoois de cadeia curta ou acetona é capaz de produzir extratos contendo baixas concentrações de triacilgliceróis. A adição de água ao solvente reduz a capacidade de extração deste para os triacilgliceróis mas em menor extensão também para os ácidos graxos (NORRIS, 1964).

RIGAMONTI & DUZZI (1951) publicaram dados para o uso de metanol e etanol na extração de ácidos graxos de misturas de triacilgliceróis e ácidos graxos e estudaram em particular o uso de metanol anidro e aquoso para essa finalidade. Neste trabalho, nota-se o deslocamento da linha binodal devido à mudança de temperatura. O aumento da temperatura age na mesma direção da diminuição do conteúdo de água do metanol, diminuindo o tamanho da região de separação.

1.3. Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas do Tipo Triacilgliceróis - Ácidos Graxos - Álcoois de Cadeia Curta

Extração líquido-líquido, também denominada extração por solvente, é a separação de constituintes de uma solução líquida por contato com outro líquido imiscível. Se a(s) substância(s) a ser(em) separada(s) da solução original distribue(m)-se diferentemente entre as duas fases líquidas, um certo grau de separação é obtido.

Geralmente, o equilíbrio de fases líquido-líquido (ou separação de fases) de um sistema ocorre somente dentro de uma certa faixa de temperatura, limitada pelas temperaturas consolutas superior e inferior; para cada temperatura existe uma faixa de concentração onde a separação é possível.

Extração por solvente envolve sistemas compostos por no mínimo três componentes. Em um sistema ternário, segundo o diagrama em coordenadas triangulares apresentado na figura 1, A e B são substâncias líquidas puras substancialmente insolúveis e C é o soluto distribuído entre as fases. As misturas a serem separadas são compostas por A (diluente) e C (soluto), sendo B o solvente extrator. No diagrama, cada vértice do triângulo representa um componente puro, como indicado. A quantidade de cada componente em uma mistura é dada pelo comprimento da perpendicular que une o ponto de mistura ao lado oposto ao vértice do componente de interesse. Consequentemente, qualquer ponto sobre um dos lados do triângulo representa uma mistura binária. A curva LRPEK é a curva binodal de solubilidade. Qualquer mistura fora da região delimitada por esta curva será uma solução homogênea e portanto contém uma única fase líquida. Qualquer mistura ternária abaixo da curva, como M, formará duas fases líquidas insolúveis em equilíbrio, com composições indicadas por R (rica em A) e E (rica em B). A linha RE liga essas composições de equilíbrio como uma linha de amarração ("tie-line"), e deve necessariamente passar pelo ponto M, que representa a mistura

elevada, testando primeiramente vários solventes e selecionado o álcool etílico hidratado como o melhor solvente. A produção de frações de óleo ricas em compostos insaturados, através de extração líquido-líquido foi patenteada por Parsons (INGLATERRA, 1972). Entretanto, referências contendo dados ternários de equilíbrio líquido-líquido para sistemas compostos de triacilgliceróis - ácido graxo - solvente orgânico são limitadas e pouco recentes. RIGAMONTI & DUZZI (1951) publicaram dados ternários para os sistemas trioleína - ácido oleico - metanol anidro e aquoso e trioleína - ácido oleico - etanol aquoso. Os sistemas óleo de uva - ácidos graxos totais - metanol, óleo de nozes - ácidos graxos totais - metanol e óleo de linhaça - ácidos graxos totais - metanol foram estudados por RÍUS & CRESPI (1951), que determinaram as curvas binodais e as linhas de amarração para estes sistemas. Um estudo semelhante foi feito por RÍUS & MORENO (1947) para sistemas compostos por azeite de oliva, ácido oleico e etanol e metanol como solventes. Infelizmente, de uma forma geral esses dados são antigos, a caracterização química dos reagentes utilizados não foi feita e a composição da mistura inicial não foi apresentada, o que impossibilita uma avaliação sobre a qualidade dos mesmos.

Notoriamente, o equilíbrio líquido-líquido tem tido interesse crescente na tecnologia química, já que processos de separação baseados em extração tem se tornado mais atrativos devido principalmente ao alto custo energético dos processos já existentes. Simultaneamente, crescem as necessidades de calcular e de predizer concentrações de equilíbrio (MAGNUSSEN & FREDENSLUND, 1981). Na maioria dos casos, apenas dados fragmentados estão disponíveis e torna-se necessário reduzir e correlacionar esses dados limitados para obter uma melhor capacidade de interpolação, extrapolação e predição. Nos dois primeiros casos, vários modelos termodinâmicos relacionando o excesso da energia livre de Gibbs e a composição de misturas têm sido propostos. Todos estes possuem parâmetros ajustáveis que, ao menos em princípio, dependem da temperatura, e que são determinados a partir de dados experimentais. "Non Randon Two

como um todo. Existe um número infinito de linhas de amarração na região bifásica, mas poucas estão representadas e são realmente determinadas na prática. O ponto P ("plait point") é o último ponto das linhas de amarração e é o ponto para onde as curvas de solubilidades das fases ricas em A e em B convergem.

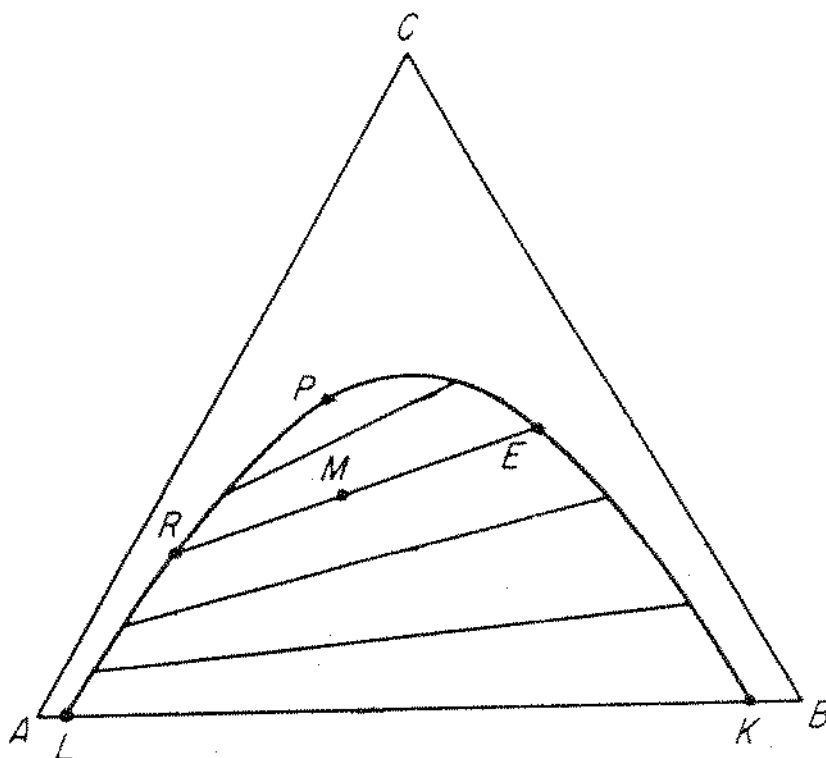


Figura 1.1 - Sistema composto por três líquidos, com A e B parcialmente solúveis (coordenadas triangulares).

Um sistema do tipo triacilgliceróis - ácidos graxos livres - solvente orgânico utilizando óleo refinado como fonte de triacilgliceróis e ácido oleico comercial como fonte de ácidos graxos livres é, à princípio, um sistema multicomponente, pois o diluente (óleo) é uma mistura de triacilgliceróis e o soluto (ácido oleico comercial) é uma mistura de ácidos graxos. Esse sistema pode ser tratado como um sistema pseudo-ternário se o óleo e a mistura de ácidos forem representados por pseudo-componentes puros. Isso é possível através da determinação da composição do óleo e da mistura de ácidos. O óleo será então

representado por um único triacilglicerol com um peso molecular médio calculado à partir da sua composição em triacilgliceróis e a mistura de ácidos será representada por um único ácido graxo também com um peso molecular médio calculado. Esse procedimento exige como hipótese complementar que os diversos triacilgliceróis e os diversos ácidos graxos se comportem da mesma forma na distribuição entre as duas fases. Isto é, a concentração relativa dos ácidos graxos entre si e dos triacilgliceróis também entre si devem ser aproximadamente iguais nas duas fases, permitindo substituí-los por pseudo-componentes com pesos moleculares obviamente iguais nas duas fases. Os resultados experimentais permitirão avaliar a validade desta hipótese para o sistema proposto. Esse artifício já foi utilizado por ZANG & HILL (1991), para o sistema composto por água, etanol e ácido oleico comercial, resultando em uma boa correlação dos dados segundo a equação NRTL.

A escolha do solvente para a desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido deve ser baseada em alguns fatores, como a seletividade, o coeficiente de distribuição, a insolubilidade no óleo, custo, disponibilidade, toxidez, inflamabilidade e a recuperabilidade. Além disso, o solvente deve possuir propriedades físicas como densidade, viscosidade, tensão superficial, pressão de vapor e reatividade química adequadas ao processo (TREYBAL, 1980).

O coeficiente de distribuição (k) é a razão das concentrações de soluto na fase rica e pobre em solvente, respectivamente. Em um diagrama de distribuição, o coeficiente de distribuição é representado pela curva obtida plotando a primeira concentração em função da segunda, para cada linha de amarração. Se a distribuição favorece a fase rica em solvente (extrato), a curva estará localizada acima da diagonal a 45° , indicando que o coeficiente de distribuição é maior que a unidade. Embora não seja necessário que o coeficiente de distribuição seja maior do que 1, valores elevados são

desejáveis, uma vez que uma menor quantidade de solvente será então necessária para a extração.

A seletividade (β) de um solvente reflete a eficiência deste em extrair o soluto sem carrear diluente. Matematicamente é representado pela razão entre o coeficiente de distribuição do soluto e o coeficiente de distribuição do diluente. Do ponto de vista prático, a extração por solvente só é possível quando os valores de seletividade são superiores a um. Se a seletividade é igual a um, não há separação.

Os álcoois de cadeia curta têm sido os solventes preferencialmente usados para extrair os ácidos graxos presentes nos óleos vegetais em temperaturas próximas à ambiente, pois nestas condições são pouco miscíveis no óleo e têm razoável capacidade de extração. Além disso, devido à grande diferença de pressão de vapor entre esses álcoois e os óleos, o solvente pode ser facilmente recuperado e eliminado através de evaporação (HAMM, 1992).

Nestes sistemas do tipo óleo - ácidos - álcoois de cadeia curta, a adição de água ao solvente resulta no aumento da seletividade e da região bifásica mas simultaneamente causa uma redução do coeficiente de distribuição, pois embora essa adição reduza a afinidade do solvente com o óleo, isso ocorre em menor extensão também em relação aos ácidos graxos (HAMM, 1983).

As características gerais dos sistemas em questão podem ser visualizadas através dos dados de equilíbrio apresentados por RIGAMONTI & DUZZI (1951), para o sistema trioleína - ácido oleico - metanol anidro e aquoso, que estão reproduzidos a seguir (figuras 1.2 e 1.3), em coordenadas retangulares. Esse tipo de coordenada é mais conveniente que as triangulares, porque não exige que os eixos sejam simétricos, permitindo a expansão da escala de concentração de um componente em relação ao outro, a fim de fornecer uma melhor representação da região de interesse do diagrama. No caso dos sistemas estudados, o

eixo das abscissas representa a concentração de solvente e o eixo das ordenadas representa a concentração de soluto. A concentração do diluente pode ser obtida por diferença. Observa-se, como anteriormente discutido, que a presença da água aumenta a região de separação, diminuindo as perdas de óleo neutro carregado pelo solvente (figura 1.2), mas também diminui o coeficiente de distribuição e portanto a capacidade do solvente em extrair os ácidos graxos (figura 1.3).

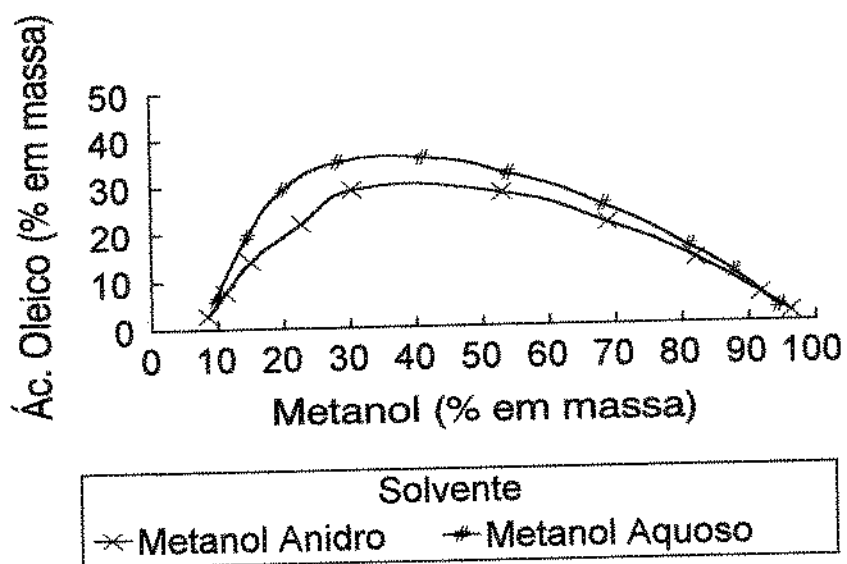


Figura 1.2 - Curva de solubilidade a 20°C para os sistemas Trioleína - Ácido Oleico - Metanol Anidro e Aquoso (Dados de RIGAMONTI & DUZZI, 1951).

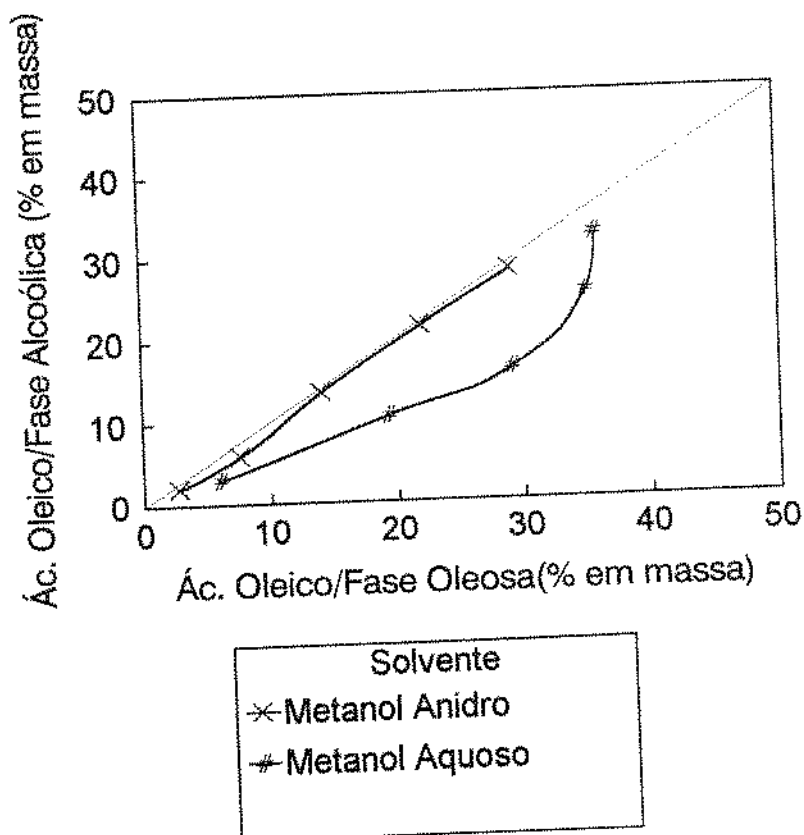


Figura 1.3 - Diagrama de Distribuição para os sistemas Trioleína - Ácido Oleico - Metanol Anidro e Aquoso (Dados de RIGAMONTI & DUZZI, 1951)

Para sistemas ternários do tipo triacilglicerol puro - ácido oleico puro - solvente puro, estes são os únicos dados a que tivemos acesso na literatura. São dados antigos e que, como em vários outros trabalhos da mesma época, não contêm os pontos de mistura, tornando impossível uma avaliação sobre a qualidade dos mesmos. O triacilglicerol e o ácido graxo utilizados foram obtidos pelo próprios autores a partir do azeite de oliva. Pela metodologia utilizada e descrita para a obtenção dos reagentes, e pela própria composição do azeite de oliva, podemos concluir que possivelmente os sistemas apresentados por RIGAMONTI & DUZZI (1951) são sistemas pseudo-ternários.

CAPÍTULO 2: MATERIAL E MÉTODOS

2. Material

2.1.1. Reagentes

- Óleo de Canola Refinado (Purilev)
- Trioleína (Sigma, min. 99%)
- Ácido Oleico (Riedel-deHaën, Índice de iodo=92)
- Ácido Oleico (Sigma, min. 99%)
- Metanol (Merck, min 99,5%)
- Etanol Absoluto (Merck, min 99,8%)
- Etanol Hidratado (Merck, min 95%)
- Isopropanol (Merck, min 99,5%)
- Hidróxido de Sódio (Merck)
- Solução de Karl Fischer (Merck)

2.1.2. Equipamentos

- Banho Termostático Analógico (TECNAL, modelo TE084)
- Banho Termostático Digital (Cole Parmer, modelo 12101-15)
- Agitador Magnético sem Aquecimento (PEMEM, modelo AMA 18)
- Agitador Magnético com Aquecimento (FISATOM, modelo 752A)
- Termômetro Padrão -30/+50°C (Incoterm, precisão $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$)
- Célula de Equilíbrio Líquido-Líquido (Suprilab)
- Titulador Karl Fischer (Metrohm, modelo E 408 A)
- Estufa a Vácuo (EDG , modelo EIV-1)
- Balança Analítica Eletrônica (Sartorius, modelo A200 S)
- Bureta Automática (Metrohm, modelo Dosimat 715)
- Potenciômetro (Analyser, modelo pH300)
- Potenciômetro (Cole Parmer, modelo 5986-50)

2.1.3. Célula de Equilíbrio Líquido-Líquido

A Célula de Equilíbrio líquido-líquido foi construída de acordo com o projeto desenvolvido por STRAGEVITCH (1992), sendo que a diferença principal foi a mudança na entrada superior para o termômetro, feita através de uma tampa de teflon removível. Esta adaptação foi feita por SILVA (1994), visando facilitar alimentação dos componentes do sistema. A figura 2.1 apresenta um esquema da célula.

Para permitir a visualização das duas fases líquidas, a célula foi construída em vidro pirex com volume interno de aproximadamente 60 mL, apresentando duas saídas laterais para a retirada de amostras das fases formadas. O encamisamento permite a circulação de água proveniente de banho termostaticado, com a finalidade de manter a temperatura constante no interior da célula. O contato entre as fases foi feito por agitação usando uma barra magnética.

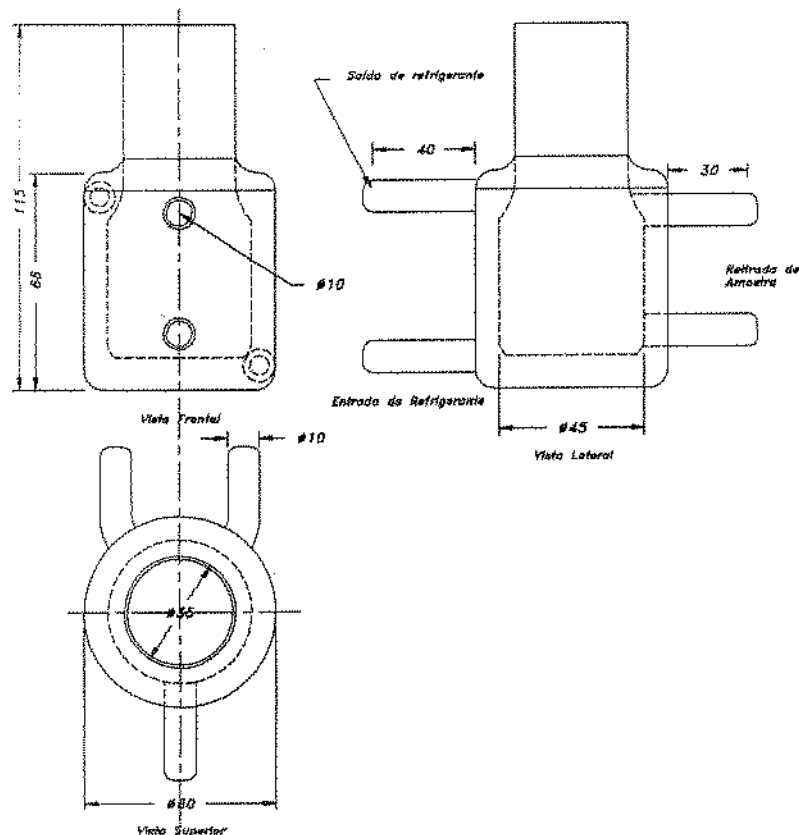


Figura 2.1 - Esquema da célula de equilíbrio líquido-líquido.

2.2. Métodos

O óleo de canola refinado, da marca purilev, assim como o ácido oleico comercial da marca Riedel-deHaën foram previamente caracterizados.

2.2.1. Caracterização do Óleo de Canola, marca Purilev

O Óleo de Canola foi analisado por cromatografia gasosa de metil-ésteres obtendo-se através desta a sua composição em ácidos graxos.

Foi adotado o método oficial Ce 1-62 AOCS (1988). Utilizou-se cromatógrafo gasoso Sigma 3B Perkin-Elmer com detector de ionização de chama e integrador, empregando as seguintes condições:

- Coluna de aço inox com 1/8" de diâmetro externo e 4m de comprimento, empacotada com 10% Silar 10C em Chromosorb W.
- Detector de ionização de chama (FID).
- Fluxo de Nitrogênio (gás de arraste) de 25mL/min.
- Temperatura do Injetor = 225 °C.
- Temperatura da Coluna = 175°C.
- Temperatura do Detector = 225°C

O preparo das amostras, para injeção no cromatógrafo, na forma de ésteres metílicos, foi feito segundo a metodologia desenvolvida por HARTMAN & LAGO (1973).

A identificação dos ácidos graxos foi realizada comparando-se os tempos de retenção dos componentes da amostra com os de padrões de ésteres de ácidos graxos e a quantificação foi efetuada por normalização interna, obtendo-se a porcentagem de cada componente pela razão da área individual e a área total dos picos, calculadas pelo integrador do aparelho.

Esse resultado permitiu o cálculo do peso molecular médio e de uma provável composição triglicerídica para o óleo.

O cálculo do peso molecular foi feito à partir da composição em ácidos graxos em fração molar, segundo a equação 2.1.

$$PM_{\text{médio}} = \sum_i (x_i \cdot PM_i) \quad (2.1)$$

Devido à grande complexidade e dificuldade de realização de análises para a identificação dos triacilgliceróis presentes no óleo, optou-se por usar o programa estatístico desenvolvido por ANTONIOSI FILHO (1994) e adotado pelo Laboratório de Óleos e Gorduras FEA/UNICAMP, para obter a provável composição triglicerídica, a partir da composição em ácidos graxos. O cálculo foi baseado na teoria da distribuição casual, a qual estabelece que os ácidos graxos constituintes dos triacilgliceróis se encontram distribuídos ao acaso, estatisticamente, entre as três posições da molécula de glicerol. O teor de triacilgliceróis completamente saturados foi considerado nulo. Esse método, frente a outros métodos estatísticos e à métodos cromatográficos para a determinação da composição triglicerídica, mostrou-se eficiente, proporcionando resultados bastante satisfatórios, segundo FERRARI (1992). Com o objetivo de facilitar a interpretação dos resultados, adotou-se o critério de eliminar os valores inferiores a 0,5% obtidos nos cálculos da composição triglicerídica.

2.2.2. Caracterização do Ácido Oleico, marca Riedel-deHaën

O Ácido Oleico da marca Riedel-deHaën foi caracterizado por cromatografia de camada fina analítica, cromatografia gasosa de metil-ésteres, índice de acidez e índice de saponificação, permitindo a determinação da composição em ácidos graxos e do

peso molecular médio, assim como o cálculo do número de éster e da quantidade de triacilgliceróis presentes.

A cromatografia de camada delgada (TLC) foi realizada em sílica gel, usando como solvente eluente éter de petróleo (70 mL), éter etílico (30 mL) e ácido acético (1 mL). Esta técnica permite detectar a presença de triacilgliceróis e compostos mais polares eventualmente presentes no ácido oleico da marca Riedel-deHaën.

O Ácido Oleico Riedel-deHaën foi analisado por cromatografia gasosa de metil-ésteres segundo a metodologia descrita para o óleo de canola no item 2.2.1; obtendo-se através desta a sua composição em ácidos graxos e o seu peso molecular médio, segundo a equação 2.1.

O cálculo do número de ésteres é uma forma de quantificar a quantidade de glicerídeos, que nada mais são que ésteres de glicerol com ácidos graxos, presentes neste ácido oleico impuro. O número de éster representa a quantidade de hidróxido de potássio necessária para saponificar os ésteres presentes na amostra. Ele pode ser calculado subtraindo do número de saponificação, o número de miligramas de hidróxido de potássio requerido para neutralizar os ácidos graxos livres em um grama da amostra em questão.

Segundo JAMIESON (1943), apenas no caso de produtos que contêm grande quantidade de ácidos graxos livres, o número de éster difere significativamente do número de saponificação. Portanto, por definição, temos que:

$$\text{Nº de ésteres} = (\text{Índice de saponificação} - \text{Índice de acidez}) \quad (2.2)$$

Considerando que os compostos saponificáveis do ácido oleico Riedel-deHaën são os glicerídeos em geral e ácidos graxos, e que o índice de acidez determina apenas a quantidade de ácidos

graxos, o índice de ésteres nos permite estimar a quantidade de mono, di e triacilgliceróis presentes na amostra.

Através do índice de acidez, realizado segundo o método oficial da A.O.C.S. modificado, e que será detalhadamente descrito no item 2.3.1, pode-se determinar o número de miliequivalentes de $-COOH$ titulados, que é igual ao número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) requerido para neutralizar os ácidos graxos livres em uma grama de ácido oleico.

Através do método rápido de determinação do índice de saponificação, apresentado por HARTMAN et alii (1982), foi determinado o índice de saponificação do ácido oleico Riedel-deHaën em termos de miligramas de KOH por grama de amostra, que corresponde ao número de miliequivalentes de $-COO^-K^+$ formados por grama de amostra

Realizadas essas análises, o número de ésteres foi calculado segundo a equação 2.2. Considerando-se que são necessários 3,3922 miliequivalentes de KOH para saponificar 1 g de triacilgliceróis (em termos de trioleína), pode-se calcular a quantidade de triacilgliceróis presentes na amostra de ácido oleico.

2.2.3. Determinação de Dados de Equilíbrio

Para a determinação dos dados de equilíbrio para os sistemas ternários do tipo triacilgliceróis - ácidos graxos - álcoois de cadeia curta, a concentração global da mistura foi previamente estimada baseado nos dados apresentados por RIGAMONTI & DUZZI (1951). A quantidade a ser alimentada de cada componente foi calculada com o objetivo de garantir: (1) que a mistura estivesse localizada na região bifásica; (2) que o volume das fases fosse praticamente igual, a fim de que a interface entre estas estivesse próxima à metade da

célula, facilitando a retirada das amostras sem perturbações apreciáveis ao equilíbrio.

A célula de equilíbrio foi previamente conectada ao banho termostático. As quantidades calculadas de triacilgliceróis, ácidos graxos e álcool foram pesadas na balança analítica e introduzidas na célula. A temperatura foi medida diretamente na solução, sendo o termômetro conectado à tampa. O sistema, contendo três células em paralelo, pode ser visualizado na figura 2.2.

A mistura contida na célula foi agitada vigorosamente com agitador magnético por um tempo mínimo de 15 minutos, sendo este suficiente para a completa homogeneização dos componentes, todos líquidos à temperatura ambiente. O tempo de decantação necessário para a separação das fases e o estabelecimento do equilíbrio foi de no mínimo 4 horas. O sistema é dito em equilíbrio quando a composição de cada uma das fases não se altera com o tempo, a uma temperatura constante do sistema. Consequentemente as duas fases formadas mantêm-se límpidas e transparentes e a interface permanece bem definida.

Alcançado o equilíbrio, retirava-se em torno de 8mL de amostra de ambas as fases, utilizando seringas plásticas de 10mL. A composição das fases foi determinada a partir da análise destas amostras, segundo os métodos descritos a seguir (item 2.3).

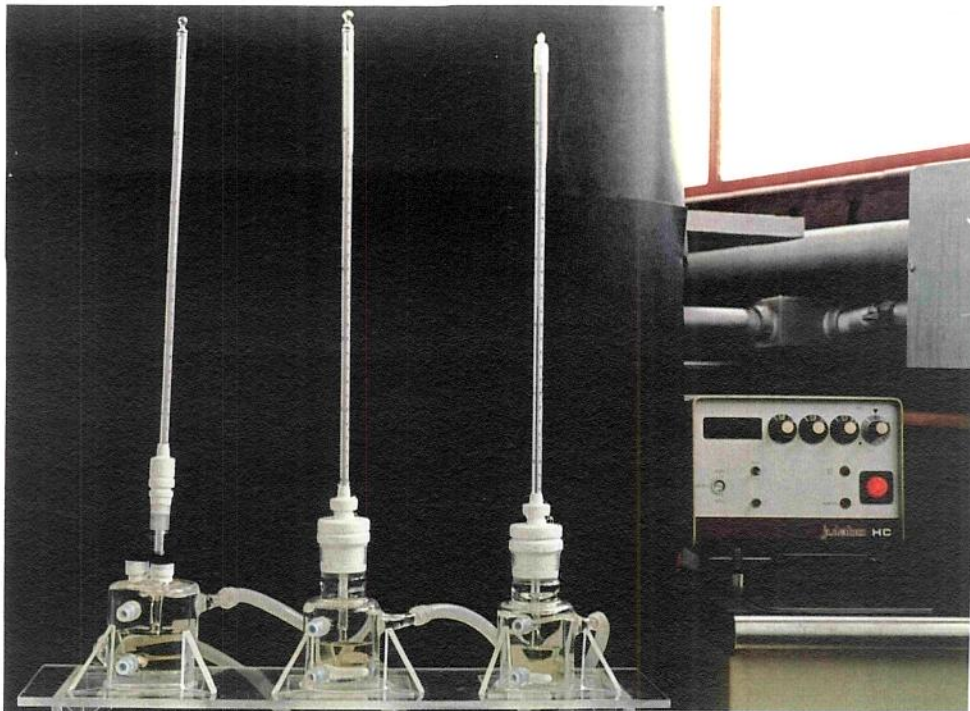


Figura 2.2 - Sistema para determinação simultânea de três linhas de amarração a uma mesma temperatura.

2.3. Análises

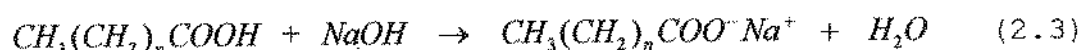
Em um sistema complexo do tipo estudado neste trabalho, não há um método de análise único que permita determinar a composição das amostras de cada fase. A realização de cromatografia gasosa de metil-ésteres de cada fase permitiria a obtenção de informação mais detalhada de cada amostra, mas por outro lado requeria maior dispêndio de tempo e recursos, além do problema adicional de diferenciar os triacilgliceróis dos ácidos graxos já livres presentes nas amostras. Considerando que a intenção do trabalho é tratar o sistema multi-componente como um pseudo-ternário, sendo portanto essencial determinar o teor de solvente, de triacilgliceróis e ácidos graxos como um todo, optou-se por uma metodologia simplificada, determinando a concentração de apenas dois componentes e obtendo a concentração do terceiro por diferença. Para os sistemas do tipo triacilgliceróis - ácidos graxos - álcoois já estudados na literatura, os ácidos foram determinados por titulação ácido-base, os álcoois por evaporação e os triacilgliceróis por diferença. Para sistemas

aguosos, a água foi determinada por titulação Karl-Fischer. Essa metodologia básica, descrita por RIGAMONTI & DUZZI (1951), RÍUS & CRESPI (1951) e ZANG & HILL (1991), foi adotada com pequenas modificações, detalhadas a seguir. As análises do soluto e do solvente foram feitas em amostras distintas e em duplicatas, visando minimizar o erro experimental.

2.3.1. Concentração de Ácido Oleico

A quantidade de ácidos graxos foi determinada pelo método oficial da A.O.C.S. (Ca 5a-40, 1977) modificado, pois o ponto final da titulação foi determinado tanto pela viragem do indicador quanto por titulação potenciométrica.

Num béquer de 250mL, pesou-se de 1 a 1,5g de amostra contida na seringa. Adicionou-se 100mL de álcool etílico 95% previamente neutralizado. Essa solução foi aquecida e 2mL de solução de fenolftaleína foram então adicionados. Com agitação vigorosa, titulou-se com solução padronizada de hidróxido de sódio, adicionando-se quantidades conhecidas de solução e anotando o valor da força eletromotriz a cada adição, até a viragem do indicador. A equação genérica para a reação é:



A concentração mássica de ácidos graxos livres presentes é calculada segundo a fórmula apresentada a seguir:

$$\% \text{ Ác.} = \frac{\text{Vol. NaOH (mL)} \times \text{Conc. do NaOH (N)} \times \text{PM}_{\text{ácido}}(\text{g/gmol})}{10 \times \text{Massa de amostra (g)}} \quad (2.4)$$

O volume de solução titulante utilizado pode ser o volume da viragem do indicador simplesmente ou o volume calculado segundo os cálculos da titulação potenciométrica, sendo que

este último representa um resultado mais preciso, de acordo com os testes preliminares realizados.

Desta forma, com os dados da titulação potenciométrica foram construídos gráficos da força eletromotriz (em mV) em função do volume de solução titulante. Estas curvas apresentam um ponto de inflexão que corresponde ao ponto de viragem da titulação ou ponto de equivalência. Este ponto pode ser determinado com grande precisão já que corresponde ao zero entre o ponto máximo (positivo) e mínimo (negativo) da curva que representa a derivada segunda da força eletromotriz em relação ao volume versus o volume de solução titulante. A curva da titulação potenciométrica do Ácido Oleico Riedel-deHaën, e das respectivas derivadas são apresentadas nas figuras 2.3, 2.4 e 2.5.

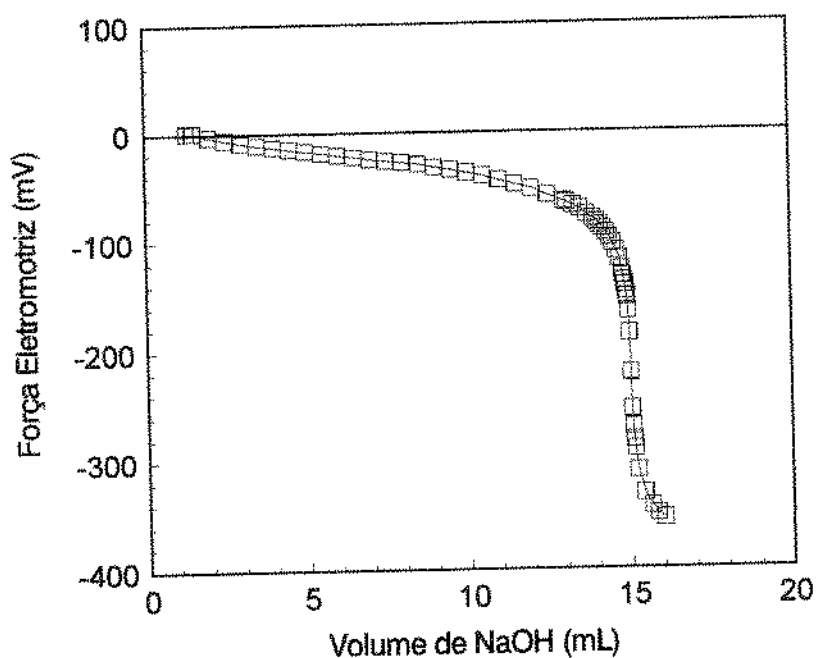
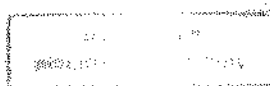


Figura 2.3 - Curva da titulação potenciométrica do Ácido Oleico Riedel-deHaën.



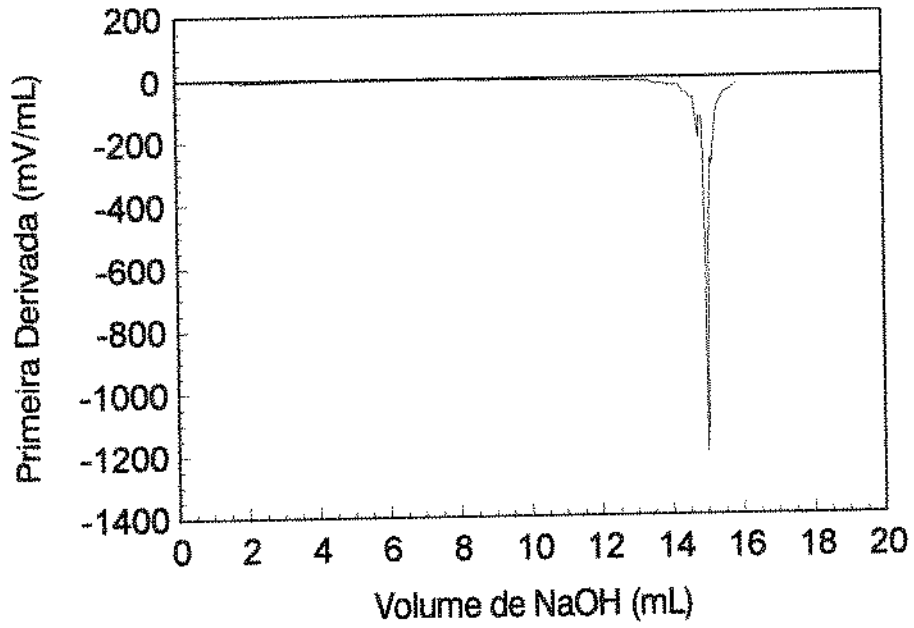


Figura 2.4 - Curva da derivada primeira da Força Eletromotriz (em mV/mL) em função do Volume de NaOH (em mL).

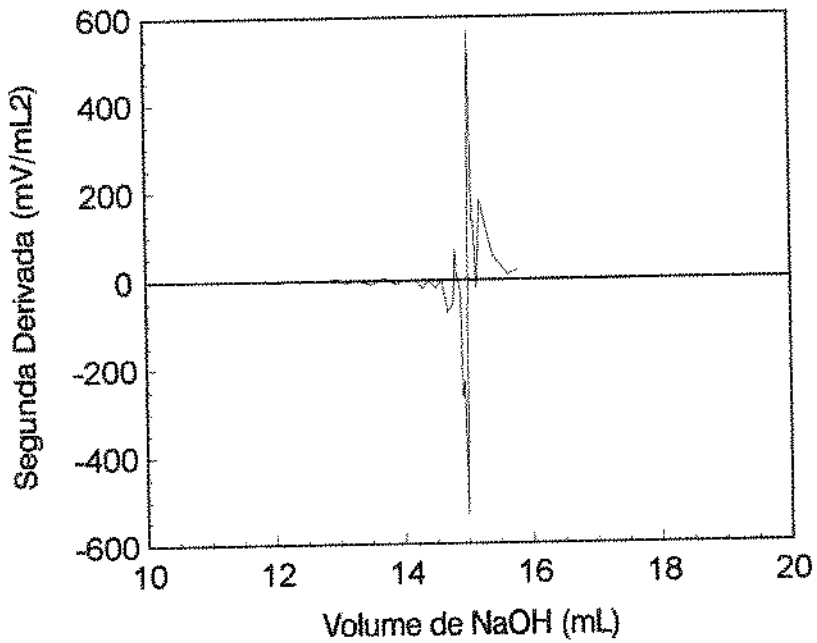


Figura 2.5 - Curva da derivada segunda da Força Eletromotriz (em mV/mL²) em função do Volume de NaOH (em mL).

2.3.2. Concentração de Álcool

A concentração de álcool ou de álcool e água no caso da utilização de álcool hidratado, foi obtida por evaporação em estufa à vácuo a 40°C até peso constante e a diferença de peso após essa operação foi considerada como sendo a quantidade de solvente. Esse procedimento foi adotado por RÍUS & CRESPI (1951), mas a estufa utilizada por estes autores era de circulação mecânica e portanto a temperatura necessária para remoção total do solvente era de 100°C. A utilização de estufa à vácuo e portanto de temperaturas menores, previne a oxidação dos componentes do sistema e alguma alteração de peso decorrente desta reação.

Pesou-se em torno de 1g de amostra em placas de petri de + 5cm de diâmetro e 1cm de profundidade. As placas foram então introduzidas em dessecador, onde permanecerem por no mínimo 6 horas, para secagem do excesso de álcool. O álcool residual, assim como a água foram removidos em estufa à vácuo, a 40°C e 680mm de mercúrio de vácuo. A remoção do solvente foi considerada completa quando o peso do conjunto placa mais amostra permaneceu constante após três pesagens consecutivas.

A concentração de solvente foi então calculada segundo a equação 2.5.

$$\% \text{ Solvente} = \left(\frac{M_{\text{Inicial}} - M_{\text{Seca}}}{M_{\text{Amostra}}} \right) \cdot 100 \quad (2.5)$$

2.3.3. Concentração de Água

Nos experimentos realizados utilizando como solvente para extração o álcool etílico hidratado, água e álcool não poderiam ser determinados separadamente por evaporação. O sistema, baseado nesta metodologia, teria que ser considerado um sistema pseudo-ternário composto por triacilglicerol, ácido e álcool hidratado. No entanto, esta hipótese neste caso não é

aceitável, já que desconsidera as significativas diferenças entre a água e o álcool, no que se refere à sua solubilidade mútua com triacilgliceróis e inclusive a sua interação com os ácidos graxos. Por isso foi necessário determinar a concentração de água separadamente, tendo-se adotado a titulação Karl Fischer para este fim. Essa técnica foi adotada por ZHANG & HILL (1991) e permite a determinação de quantidades mínimas de água.

Como a água presente estava livre no sistema, a titulação foi conduzida de forma direta. Amostras de 1 a 1,5g foram tituladas com reagente Karl Fischer integral até que a indicação no galvanômetro ficasse constante durante certo período de tempo, de acordo com as instruções do manual do equipamento. O solvente usado foi metanol anidro, sendo que o título deste e do reagente KF foram determinados a cada início de dosagem. O cálculo da concentração de água foi feito segundo a equação 2.6.

$$\% \text{ Água} = \left(\frac{\text{Vol. KF}_{\text{Utilizado}} \cdot \text{Título KF}}{M_{\text{Amostra}}} \right) \cdot 100 \quad (2.6)$$

2.3.4. Determinação do Erro Experimental

Todas as análises foram realizadas em duplicata visando diminuir o erro experimental.

A metodologia de análise foi previamente testada e os erros apurados em análises prévias de misturas de composição conhecida foram considerados baixos (em torno de 1%). Os valores exatos são apresentados no Apêndice A. Provavelmente os erros obtidos na determinação dos dados de equilíbrio foram menores, devido à utilização de bureta automática na titulação potenciométrica e ao desenvolvimento da habilidade prática necessária à execução das análises.

Para teste da exatidão das medidas, o ponto representando a mistura inicial foi ligado aos pontos extremos da linha de amarração (composições de equilíbrio). Todos os três pontos devem estar sobre a mesma reta. Isto pode ser visualmente observado nos diagramas de equilíbrio. Além disso, as distâncias do ponto inicial aos extremos opostos da linha de amarração precisam estar na razão inversa às massas das fases respectivas (PEREIRA, 1991). Este é o recurso que se tem, frente à inexistência de um teste de consistência para os dados de equilíbrio líquido-líquido (SORENSEN et al., 1980).

Matematicamente, pode-se verificar a compatibilidade entre a concentração global do sistema e a concentração das fases em equilíbrio, fazendo um balanço de massa para cada componente. Para este cálculo, é necessário dispor da massa das duas fases em equilíbrio. Como a determinação experimental precisa destas não é possível, optou-se por determiná-las com base na hipótese que o erro para o balanço de massa do álcool é nulo.

A escolha da concentração de álcool se deve à predominância deste componente no sistema e à maior precisão na determinação de sua concentração. Portanto, através da resolução do sistema de equações composto pelas equações 2.7 e 2.8 foram determinadas as massas das fases.

$$M_{FO} + M_{FA} = M_T \quad (2.7)$$

$$M_{FO} \cdot w_{Alc.}^{FO} + M_{FA} \cdot w_{Alc.}^{FA} = M_{T,Alc.} \quad (2.8)$$

Nestas equações, M_{FO} e M_{FA} representam, respectivamente, a massa da fase oleosa (rica em triacilgliceróis) e a massa da fase alcoólica (rica em álcool). M_T representa a massa total da mistura. $w_{Alc.}^{FO}$ e $w_{Alc.}^{FA}$ representam as frações mássicas de álcool em cada uma das fases e $M_{T,Alc.}$ representa a massa total de álcool introduzida na célula.

Utilizando a massa das fases calculadas, e a concentração dos componentes em cada fase, determinada experimentalmente, pode-se calcular a massa de cada componente, segundo as equações 2.9, 2.10 e 2.11, para ácido oleico, triacilgliceróis e água, respectivamente.

$$M_{FO} \cdot W_{\text{Ác.}}^{FO} + M_{FA} \cdot W_{\text{Ác.}}^{FA} = M_{\text{Ác. Calc.}} \quad (2.9)$$

$$M_{FO} \cdot W_{\text{Trigl.}}^{FO} + M_{FA} \cdot W_{\text{Trigl.}}^{FA} = M_{\text{Trigl. Calc.}} \quad (2.10)$$

$$M_{FO} \cdot W_{\text{Água}}^{FO} + M_{FA} \cdot W_{\text{Água}}^{FA} = M_{\text{Água Calc.}} \quad (2.11)$$

Pode-se então obter o erro experimental relativo para cada componente, comparando-se a massa calculada com a massa alimentada à célula, segundo a equação 2.12.

$$\text{Erro relativo (\%)} = \frac{|M_{\text{calc.}} - M_{\text{alimentada}}|}{M_{\text{alimentada}}} \cdot 100 \quad (2.12)$$

O erro calculado por este procedimento não deve ser superestimado, já que está baseado na hipótese de erro nulo no balanço de massa para álcool. Como na realidade essa hipótese não é verdadeira, o erro no balanço dos componentes restantes deve ser inferior ao calculado. Um cálculo mais rigoroso do erro experimental não pode ser feito, mesmo tendo sido feito análises repetidas de cada amostra, devido à grande variedade de medidas que intervêm nas determinações feitas e em função da impossibilidade da determinação direta de alguns parâmetros, como a massa das fases. De toda forma, o erro relativo calculado na forma sugerida aqui pode ao menos nos fornecer uma indicação quanto à qualidade dos dados.

2.4. Estimativa do Ponto Crítico

O ponto crítico ou "plait-point" foi estimado pelo método de HAND (1930). Para isto, em um mesmo gráfico log-log, as linhas de amarração e a curva de solubilidade foram plotadas na forma x_C/x_B contra x_C/x_A onde x_A, x_B e x_C são, respectivamente, as concentrações do diluente (A), solvente (B) e soluto (C) em qualquer ponto da curva binodal. Uma curva de dois ramos é obtida, um ramo representando a fase rica em A e o outro a fase rica em B (curva de solubilidade). A extrapolação da linha reta da correlação das linhas de amarração intercepta a curva de solubilidade e localiza o "plait-point".

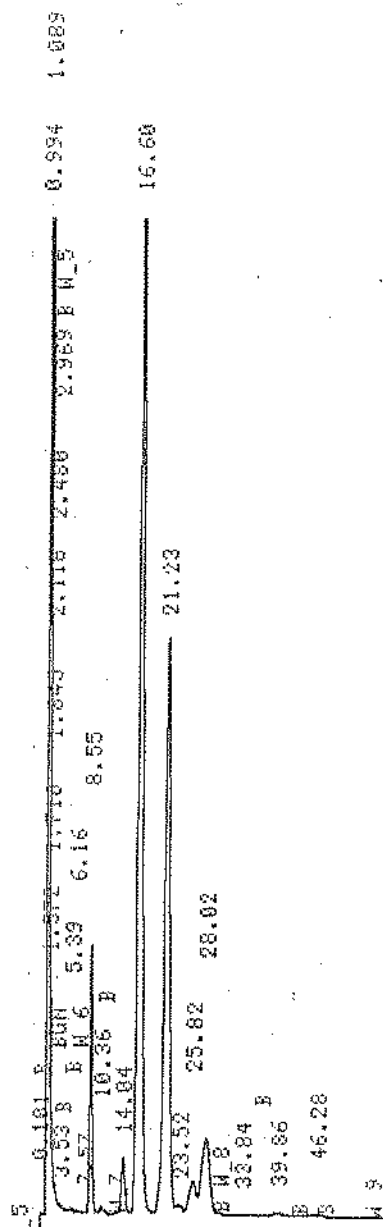


Figura 3.1 - Cromatograma de metil-ésteres do Óleo de Canola refinado, marca Purilev (Análise feita no Laboratório de Óleos e Gorduras - FEA/UNICAMP)

Após a identificação dos picos, a composição do óleo, em ácidos graxos foi calculada e encontra-se na tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Composição em ácidos graxos do Óleo de Canola, marca Purilev.

Ácido Graxo	% Mássica	% Molar
M	0,0469	0,0575
P	6,7565	7,3757
Po	0,1736	0,1910
S	2,1305	2,0964
O	48,4533	48,0179
Li	32,0275	31,9683
A	0,5369	0,4809
Le	9,2365	9,2860
B	0,3602	0,2960
E	0,2785	0,2303

Análise feita no Laboratório de Óleos e Gorduras - FEA/UNICAMP

O cálculo do peso molecular foi calculado usando os resultados apresentados na tabela 3.2, segundo a equação 2.1.

O valor obtido para o peso molecular médio do óleo de canola, da marca Purilev, foi igual a 876,6339 g/gmol.

A partir da composição em ácidos graxos e utilizando o programa estatístico desenvolvido por ANTONIOSI FILHO (1994), obteve-se uma provável composição triglicerídica para o óleo. Os triacilgliceróis mais abundantes, baseados nos critérios apresentados no item 2.2.1, e suas respectivas porcentagens encontram-se na tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Composição triglicerídica calculada para o Óleo de Canola refinado, da marca Purilev.

Grupo	Triacilglicero- l Principal	PM (g/gmol)	% Molar
50:1	PPO	833,37	0,7558
50:2	PPLi	831,35	0,5896
52:2	POO	859,40	5,7515
52:3	POLi	857,39	7,4897
52:4	PLiLi	855,37	4,7095
52:5	PLiLe	853,36	1,5166
54:2	SOO	887,46	1,6612
54:3	OOO	885,44	13,5808
54:4	OOLi	883,43	24,2201
54:5	OLiLi	881,41	22,3229
54:6	OLiLe	879,40	12,3093
54:7	LiLiLe	877,38	0,8564
54:8	LiLeLe	875,36	4,2368
TOTAL	-	-	100,000

Na tabela 3.3, um grupo X:Y, representa um grupo composto por isômeros com X números de carbonos e com Y números de ligações duplas, sendo representado pelo triacilglicerol principal, presente em maior quantidade.

O triacilglicerol predominante é a linodioleína, prevalecendo portanto os insaturados.

3.2. Caracterização do Ácido Oleico, marca Riedel-deHaën

Através de cromatografia de camada delgada (TLC), segundo a metodologia descrita no item 2.2.2, detectou-se a presença de pequena quantidade de triacilgliceróis e traços de compostos

mais polares do tipo mono e diglicerídeos, no ácido oleico da marca Riedel-deHaën.

Com o objetivo de quantificar a quantidade de triacilgliceróis presente neste ácido oleico, o número de ésteres foi calculado segundo a equação 2.2.

O índice de acidez foi determinado segundo o item 2.3.1. O número de miliequivalentes de $-COOH$ titulados, que é igual ao número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) requerido para neutralizar os ácidos graxos livres em um grama de ácido oleico Riedel-deHaën, é igual a 3,4285.

De acordo com o método rápido de determinação do índice de saponificação, apresentado por HARTMAN et alii (1982), determinou-se que o índice de saponificação do ácido oleico Riedel-deHaën é de 220,83 miligramas de KOH por grama de amostra, que corresponde a 3,5667 miliequivalentes de $-COO^-K^+$ formados por grama de amostra.

Portanto, o número ésteres é igual a 0,1380 miliequivalentes de hidróxido de potássio por grama de amostra, que correspondem a 0,0407g de triacilgliceróis (em termos de trioleína) por grama de amostra do ácido.

Essa análise permitiu determinar que existe cerca de 4,07 % de triacilgliceróis (em termos de trioleína) no ácido oleico Riedel-deHaën utilizado e conseqüentemente 95,93% de ácidos graxos livres.

Através de cromatografia gasosa de metil-ésteres do ácido, realizada segundo a metodologia descrita no item 2.2.1, obteve-se o cromatograma da figura 3.2 e chegou-se à provável composição em ácidos graxos apresentada na tabela 3.4. Deve-se observar que esta determinação cromatográfica não diferencia os ésteres obtidos a partir de ácidos graxos livres daqueles obtidos a partir dos ácidos graxos resultantes da saponificação dos glicerídeos residuais presentes no ácido

comercial (4,07%). Entretanto, a hipótese de que a pequena quantidade de triacilgliceróis presentes têm a composição em ácidos graxos semelhante à dos ácidos graxos livres presentes é bastante razoável, visto que o ácido oleico comercial foi provavelmente obtido a partir da hidrólise de azeite de oliva.

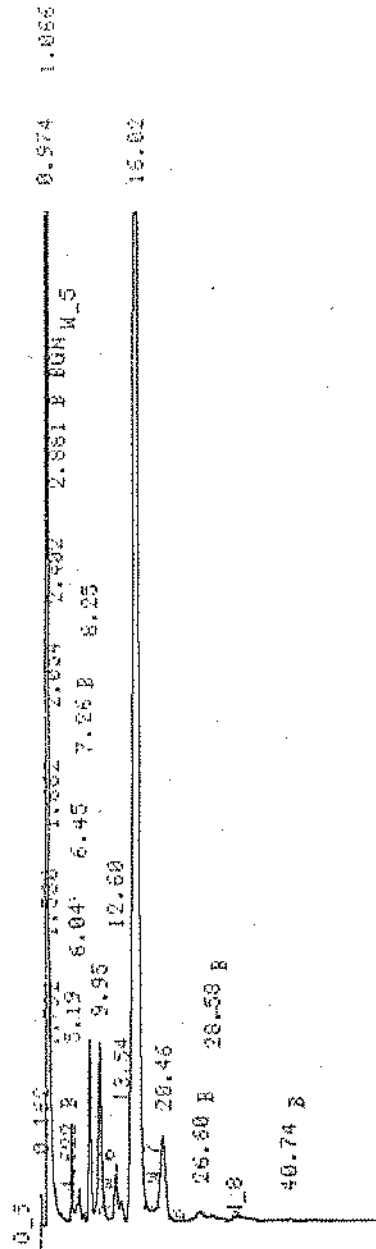


Figura 3.2 - Cromatograma de metil-ésteres do ácido oleico comercial, marca Riedel-deHaën (Análise feita no Laboratório de Óleos e Gorduras - FEA/UNICAMP)

Tabela 3.4 - Composição em ácidos graxos do Ácido Oleico, marca Riedel-de-Haën.

Componentes	% Mássica	% Molar
M	1,5427	1,8793
P	4,4311	4,8073
Po	6,2679	6,8541
S	1,5839	1,5490
O	81,3350	80,1066
Li	4,4017	4,3664
Le	0,4377	0,4373
Total	100,0000	100,0000

Análise feita no Laboratório de Óleos e Gorduras - FEA/UNICAMP

O cálculo do peso molecular foi feito primeiramente à partir da composição em ácidos graxos em fração molar, segundo a equação 2.1, também utilizada para o óleo de canola. Através desta metodologia, o valor do peso molecular médio obtido para o ácido oleico Riedel-deHaën foi de 278,2037g/gmol.

Uma segunda alternativa é utilizar o teor de ácidos graxos obtidos pelo número de éster (95,93%) e aplicar esse valor na equação 2.4 utilizando os dados da titulação do ácido oleico Riedel-deHaën. Neste caso, a única incógnita é o peso molecular do ácido. O valor do peso molecular médio para o ácido por este procedimento é igual a 279,79071 g/gmol.

Os dois resultados acima contém erros inerentes aos métodos, o primeiro por não permitir a separação dos triacilgliceróis presentes no ácido e o segundo pela própria metodologia de análise, pois a determinação do índice de saponificação envolve uma titulação de difícil visualização do ponto final. Optou-se então por utilizar como resultado final a média destes dois valores.

O valor resultante para o peso molecular médio do Ácido Oleico Riedel-deHaën e utilizado nos cálculos feitos, foi igual a 279,0004 g/gmol.

3.3. Diagramas de Equilíbrio

Neste trabalho, foram determinados experimentalmente 10 (dez) diagramas de equilíbrio do tipo triacilgliceróis - ácidos graxos - álcoois de cadeia curta, totalizando quarenta e oito (48) linhas de amarração.

Como fonte de triacilgliceróis, foi utilizado primeiramente óleo de canola refinado comercial previamente caracterizado. Este, por ser um óleo rico em ácidos oleico e linoleico, pode eventualmente ser considerado um representante deste grupo de óleos, de acordo com os dados coletados e análises feitas. Numa segunda etapa, foi utilizada trioleína, com pureza mínima de 99%, da marca Sigma.

Os ácidos graxos utilizados foram o ácido oleico comercial da marca Riedel-deHaën, que na verdade é uma mistura de ácidos graxos rica em ácido oleico, e o ácido oleico da marca Sigma, com pureza mínima de 99%.

Para que fique claro a impossibilidade de se determinar uma grande quantidade de linhas de amarração para o sistema ternário contendo ácido graxo e trioleína puros, deve-se observar que o ácido oleico com 99% de pureza (Sigma) tem um custo de importação igual a US\$ 94,27/25g e o trioleína da mesma marca e grau de pureza, igual a US\$ 308,00/50g.

Os álcoois de cadeia curta testados como solvente foram metanol anidro, etanol anidro e aquoso, isopropanol anidro e n-propanol anidro. Foram determinadas em média 5 linhas de amarração para cada sistema, com exceção dos sistemas com n-propanol a 10°C e isopropanol a 20°C, que apresentaram uma região de separação muito pequena nestas temperaturas.

A composição e temperatura dos sistemas estudados, assim como a simbologia adotada são apresentadas de forma esquemática na tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Composição e temperatura dos sistemas estudados.

Sistema (Símbolo)	Componentes			Temp. (°C)
	Triacil- gliceróis	Ácido Oleico	Álcool	
MeOH20	Óleo de Canola	Riedel- deHaën	Metanol	20
MeOH30	Óleo de Canola	Riedel- deHaën	Metanol	30
EtOH20	Óleo de Canola	Riedel- deHaën	Etanol	20
EtOH30	Óleo de Canola	Riedel- deHaën	Etanol	30
EtOHaq30	Óleo de Canola	Riedel- deHaën	Etanol Aquoso	30
Isoprop10	Óleo de Canola	Riedel- deHaën	Isopropanol	10
Isoprop20	Óleo de Canola	Riedel- deHaën	Isopropanol	20
N-Prop10	Óleo de Canola	Riedel- deHaën	n-Propanol	10
Trio20	Trioleína	Sigma	Etanol	20
Trio30	Trioleína	Sigma	Etanol	30

Os diagramas de equilíbrio são apresentados em coordenadas retangulares, sob a forma de eixos cartesianos, com suas respectivas tabelas contendo as concentrações globais e de cada componente nas duas fases, alcoólica (rica em álcool) e oleosa (rica em triacilgliceróis).

O ponto crítico ou "plait-point" foi estimado de acordo com o procedimento descrito no item 2.4. Através da figura 3.3 podemos visualizar esse método aplicado ao sistema constituído por Óleo de Canola (A), Ácido Oleico (C) e Etanol Anidro (B) a 30°C.

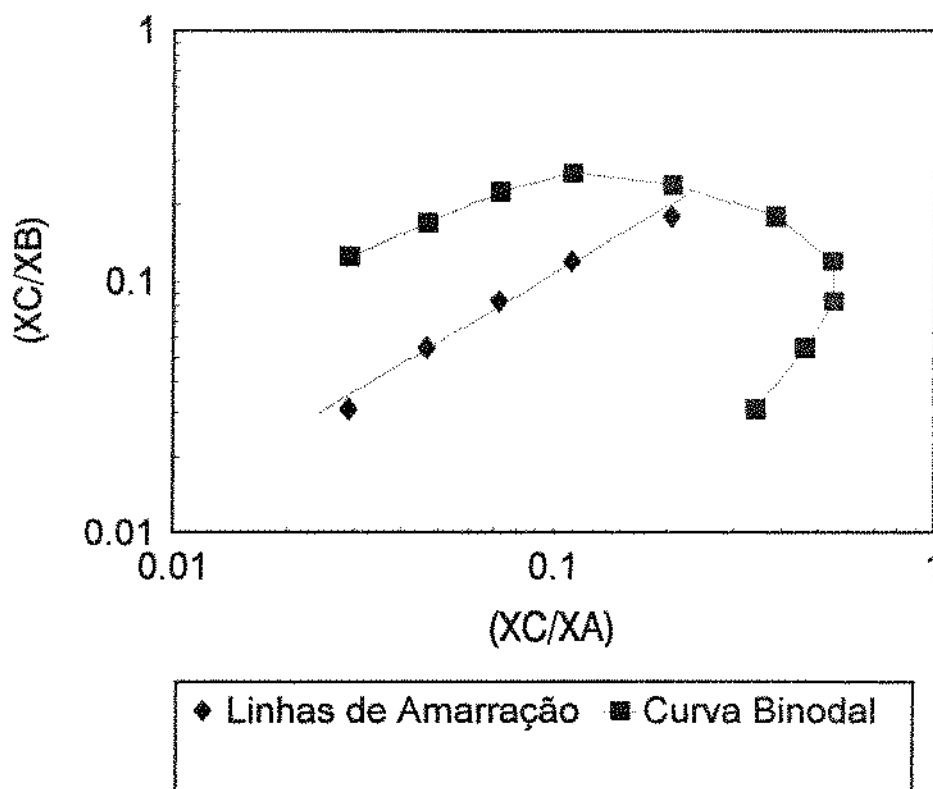


Figura 3.3 - Método de HAND para o sistema Óleo de Canola - Ácido Oleico - Etanol Anidro a 30°C.

Na ausência de modelos termodinâmicos apropriados, o método de Hand pode ser utilizado para interpolar e extropolar linhas de amarração com o objetivo de simular processos de extração. Os parâmetros e os coeficientes de correlação obtidos para todos os sistemas encontram-se no Apêndice B.

3.4. Erros Experimentais

Os erros relativos calculados pelo balanço de massa para os resultados obtidos, segundo a metodologia descrita no item 2.3.4, mostram-se bastante razoáveis.

O gráfico apresentado na figura 3.4 nos permite observar a distribuição do erro percentual para o ácido oleico para os sistemas estudados.

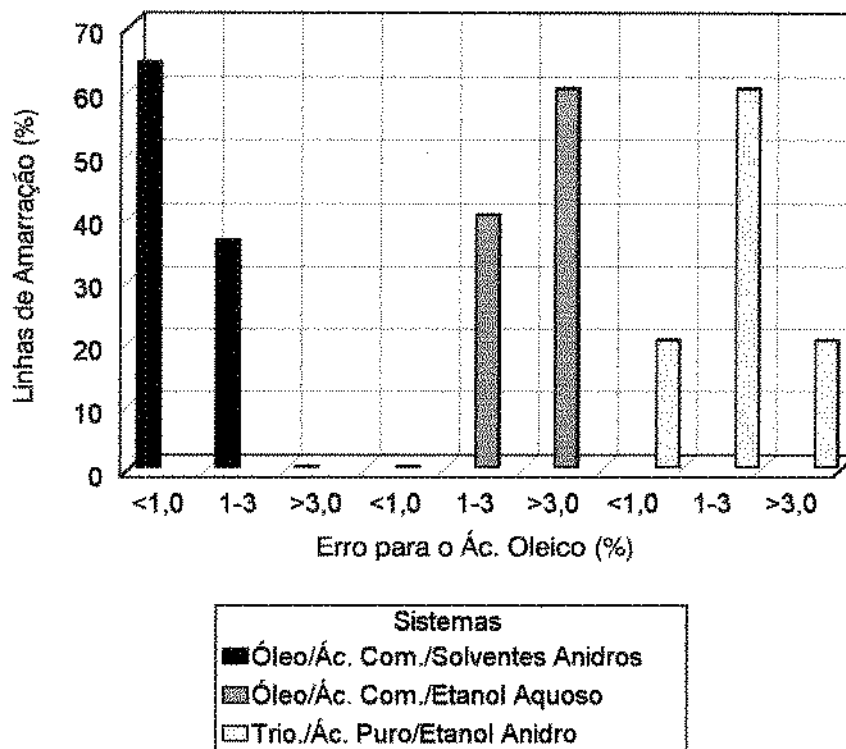


Figura 3.4 - Diagrama comparativo dos Erros Percentuais Obtidos para o Ácido Oleico para os Sistemas Estudados.

Podemos observar que a distribuição dos erros diferem significativamente de um tipo de sistema para o outro. Das 35 linhas de amarração para as quais foi possível o cálculo do erro para o ácido oleico, 49% apresentou em erro menor que 1%, 40% apresentou um erro entre 1 e 3% e 11% apresentou um erro maior que 3 mas menor que 8%. Esses valores são considerados baixos, quando comparados aos observados na literatura para outros tipos de sistemas (SILVA, 1994).

Na tabela 3.6 a seguir, apresenta-se o valor deste erro para duas linhas de amarração em cada um dos sistemas estudados, representando o maior e o menor erro observado em cada caso.

Para o sistema MeOH30, optou-se por apresentar o erro para três linhas de amarração, referentes ao menor erro seguido

pelos dois maiores erros, devido ao valor extremamente baixo do coeficiente de correlação para a linha que apresentou o erro máximo para o ácido oleico.

Uma análise global nos permite concluir que excetuando-se o sistema com etanol hidratado, observa-se erros pequenos, que parecem indicar não só a boa qualidade dos dados como a validade de tratar o sistema multicomponente como um pseudo-ternário. Já que o ácido oleico é o componente presente em menor quantidade no sistema como um todo, é de se esperar que neste balanço os erros relativos a este sejam maiores. Mesmo assim, os valores observados são baixos. No caso do sistema com etanol hidratado, além da determinação do teor de água ter introduzido mais uma determinação experimental, eventualmente responsável pelo aumento do erro observado, é possível que a presença de água contribua para diferenciar mais acentuadamente os triacilgliceróis e principalmente os ácidos graxos entre si, atenuando a validade da hipótese de substituí-los por um pseudo-componente. O erro para o sistema contendo trioleína a 30°C não pode ser calculado devido à ausência de pontos de mistura para este sistema, que foi determinado subsequentemente ao sistema com trioleína a 20°C, sem alimentar novamente a célula de equilíbrio.

Os baixos valores para os erros experimentais, podem ser confirmados pelo bom alinhamento do ponto de mistura e das extremidades das linhas de amarração, em cada caso. Com este objetivo, inclui-se na tabela 3.6 o coeficiente de correlação para as retas obtidas com os três pontos de concentração. Os valores obtidos são em geral elevados, atestando o bom alinhamento.

Tabela 3.6 - Erros apresentados nos experimentos realizados

Sistema	Erro Médio no Balanço de Massa (%)			Coeficiente de Correlação
	Ácido Oleico	Triacil-gliceróis	Água	
MeOH20	0,29	0,03	-	0,9995
	1,02	0,85	-	0,9891
MeOH30	0,10	0,03	-	0,9999
	1,14	0,50	-	0,9941
	1,59	0,92	-	0,4325
EtOH20	0,21	0,04	-	1,0000
	2,13	0,3	-	0,9964
EtOH30	0,12	0,03	-	0,9999
	1,54	0,14	-	0,9978
EtOHaq30	2,30	0,10	2,70	0,7482
	7,05	3,20	1,80	0,5700
Isoprop10	0,57	0,05	-	0,9996
	2,81	0,45	-	0,9088
Trio20	0,68	0,13	-	0,9996
	4,74	0,31	-	0,9885

3.5. Apresentação e Análise de Dados

Os diagramas de equilíbrio obtidos para os diversos sistemas estudados apresentaram um comportamento semelhante. Todos são constituídos por curvas do tipo I, isto é, sistemas caracterizados pela existência de apenas um par (solvente-diluyente) parcialmente miscível, e dois pares completamente miscíveis (soluto-diluyente e soluto-solvente), apresentando portanto uma região de duas fases líquidas em equilíbrio para pequenas concentrações de ácido oleico. O incremento da concentração de ácido aumenta a miscibilidade do par solvente-diluyente, de modo que os três componentes formam uma fase homogênea, desde que haja quantidade suficiente do soluto no sistema. Sistemas do tipo II e III contêm, respectivamente, dois e três pares parcialmente miscíveis, resultando em diagramas diferentes do apresentado na figura 1.1 (item 1.3).

Para todos os diagramas as regiões de separação mostraram-se relativamente simétricas e o posicionamento das linhas de amarração foi relativamente constante ao longo da região bifásica em cada diagrama (coeficiente de distribuição próximo da unidade). Desta forma, optou-se por apresentar e analisar os dados na forma de diagramas comparativos, utilizando os dados de equilíbrio obtidos para o cálculo da seletividade e do coeficiente de distribuição para cada linha de amarração. Entretanto, a título de exemplificação, apresentamos a seguir o diagrama de equilíbrio para o sistema Óleo de Canola - Ácido Oleico - Etanol Anidro a 30°C, apresentado na figura 3.5, cujos pontos experimentais e seus respectivos erros encontram-se nas tabelas 3.7 e 3.8. Os dados completos para todos os sistemas estudados encontram-se no Apêndice C.

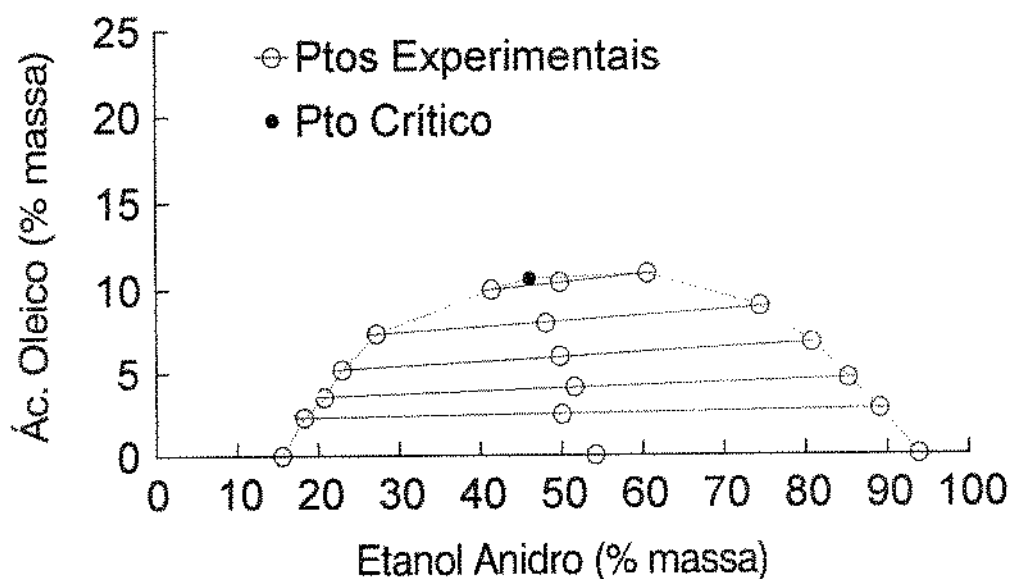


Figura 3.5 - Diagrama de Equilíbrio a 30°C para o sistema Óleo de Canola - Ácido Oleico - Etanol Anidro.

Tabela 3.7 - Dados Ternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema Óleo de Canola - Ácido Oleico Riedel - Etanol Anidro a 30°C

Tie-Line No.	Mistura			Fase Alcoólica			Fase Oleosa		
	EtOH %	Ácido Oleico %	Óleo Canola %	EtOH %	Ácido Oleico %	Óleo Canola %	EtOH %	Ácido Oleico %	Óleo Canola %
1*	54,2048	0,0275	45,7677	93,8965	0,0275	6,0756	15,5642	0,0275	84,4086
2	50,0860	2,4769	47,4371	89,1284	2,7672	8,1044	18,3001	2,3078	79,3921
3	51,6551	4,1274	44,2175	85,2659	4,6384	10,0957	20,8013	3,5360	75,6628
4	49,8188	5,9691	44,2121	80,8374	6,7625	12,4002	22,9811	5,2092	71,8098
5	48,0999	7,9717	43,9284	74,4755	8,9708	16,5538	27,2394	7,3460	65,4147
6	49,8571	10,4107	39,7322	60,6257	10,9252	28,4491	41,4365	9,9854	48,5781

*concentração de ácido estimada

Tabela 3.8 - Valores para os erros de cada componente e para a correlação entre os pontos que compõem cada linha de amarração do sistema Óleo de Canola - Ácido Oleico Riedel - Etanol Anidro a 30°C

"Tie-Line"	Erro Ácido (%)	Erro Óleo (%)	Correlação
1	-	-	-
2	1,49	0,08	0,9958
3	1,54	0,14	0,9978
4	0,66	0,09	0,9996
5	1,15	0,21	0,9979
6	0,12	0,03	0,9999

Para este diagrama, foram determinadas experimentalmente 6 linhas de amarração, sendo que a linha localizada sobre a base do diagrama praticamente não contém ácido oleico (apenas a acidez residual do óleo) e, portanto, representa a solubilidade mútua do óleo de canola refinado e do etanol a 30°C.

A curva binodal foi apresentada através de uma linha tracejada, obtida pela união dos pontos extremos das linhas de amarração.

Os pontos localizados à direita do ponto crítico representam as concentrações obtidas experimentalmente para os componentes da fase alcoólica (rica em álcool) enquanto que os da esquerda representam as da fase oleosa (rica em triacilgliceróis).

Os pontos no centro da região bifásica são os pontos de mistura, obtidos pela concentração mássica global inicial do sistema, pontos de partida para a obtenção do equilíbrio.

As linhas de amarração foram obtidas pela união das concentrações de cada fase com seus respectivos pontos de mistura. A linearidade dos pontos que compõem cada linha é

prova da boa qualidade dos resultados obtidos, segundo o item 2.3.4.

O coeficiente de distribuição, razão entre as concentrações de ácido oleico na fase alcoólica e oleosa, visualizado pela inclinação das "tie-lines", é maior que um, refletindo a boa capacidade de extração do etanol.

3.5.1. Influência do Comprimento da Cadeia Carbônica e Estrutura do Álcool

A solubilidade mútua de vários solventes em óleo vegetal foi apresentada por THOMOPOULOS (1971). Para os sistemas estudados, essa informação está contida na linha de amarração localizada na base de cada diagrama, onde a concentração de ácido oleico é nula para os sistemas com trioleína, e praticamente nula para os sistemas com óleo de canola refinado, já que este último apresenta uma acidez residual de 0,06% em termos de ácido oleico. Através dos dados da tabela 3.9 podemos analisar esse tipo de dado para cada sistema.

Tabela 3.9 - Solubilidade Mútua dos Triacilgliceróis e Alcoois de Cadeia Curta a Diferentes Temperaturas.

Sistema	Solubilidade Mútua (g/g)	
	Triacilgliceróis no Solvente	Solvente nos Triacilgliceróis
MeOH20	0,0051	0,0530
MeOH30	0,0062	0,0636
EtOH20	0,0495	0,1448
EtOH30	0,0650	0,1843
EtOHaq30	0,0140	0,0952
Isoprop10	0,1008	0,2803
Isoprop20	0,1772	0,4441
N-Prop10	0,4762	0,6884
Trio20	0,0336	0,1287
Trio30	0,0447	0,1625

Com relação à influência do comprimento da cadeia do álcool, podemos comparar os dados a uma mesma temperatura presentes na tabela 3.9. Para os solventes anidros testados a 20°C, a solubilidade mútua aumenta com o aumento da cadeia carbônica do álcool, portanto o metanol apresenta a menor solubilidade e o isopropanol a maior.

Esse comportamento pode ser visualizado na figura 3.6, que apresenta as curvas binodais para estes sistemas. A região bifásica é menor quanto maior for a solubilidade mútua do sistema.

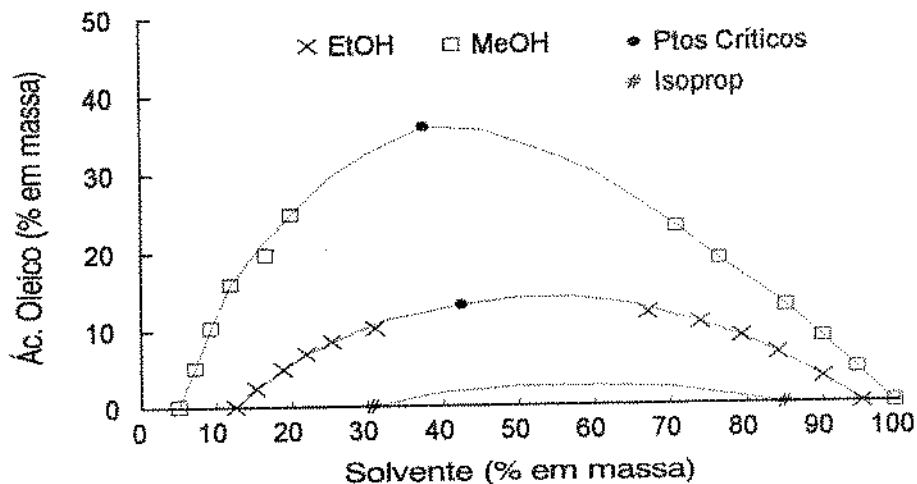


Figura 3.6 - Curvas Binodais a 20°C para os sistemas Óleo de Canola - Ácido Oleico - Metanol Anidro, Óleo de Canola - Ácido Oleico - Etanol Anidro e Óleo de Canola - Ácido Oleico - Isopropanol Anidro.

Adicionalmente, dispendo dos dados para os sistemas MeOH20, EtOH20, que usaram como fonte de triacilgliceróis o óleo de canola e foram realizados a 20°C, podemos comparar o desempenho de cada solvente através do diagrama de distribuição apresentado na figura 3.7 e do diagrama de seletividade apresentado na figura 3.8.

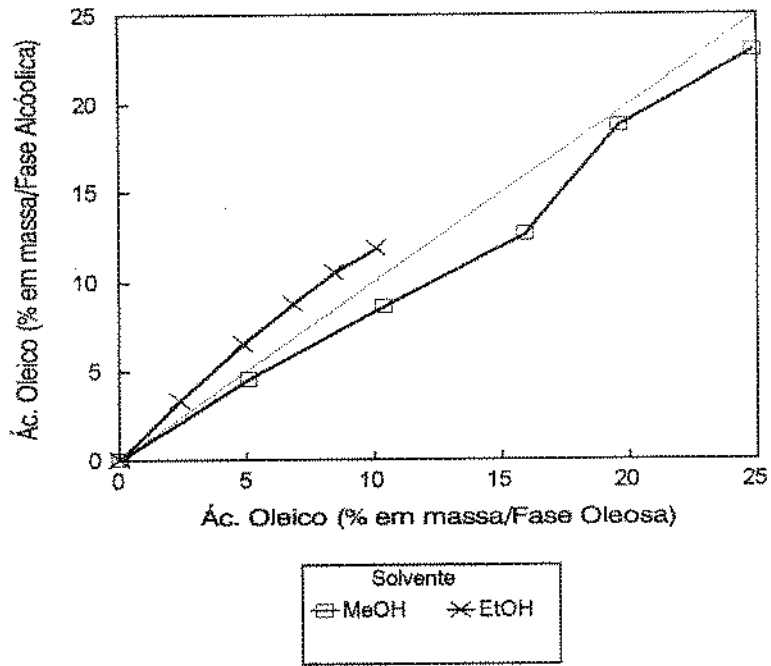


Figura 3.7 - Diagrama de Distribuição a 20°C para os sistemas Óleo de Canola - Ácido Oleico - Metanol Anidro e Óleo de Canola - Ácido Oleico - Etanol Anidro

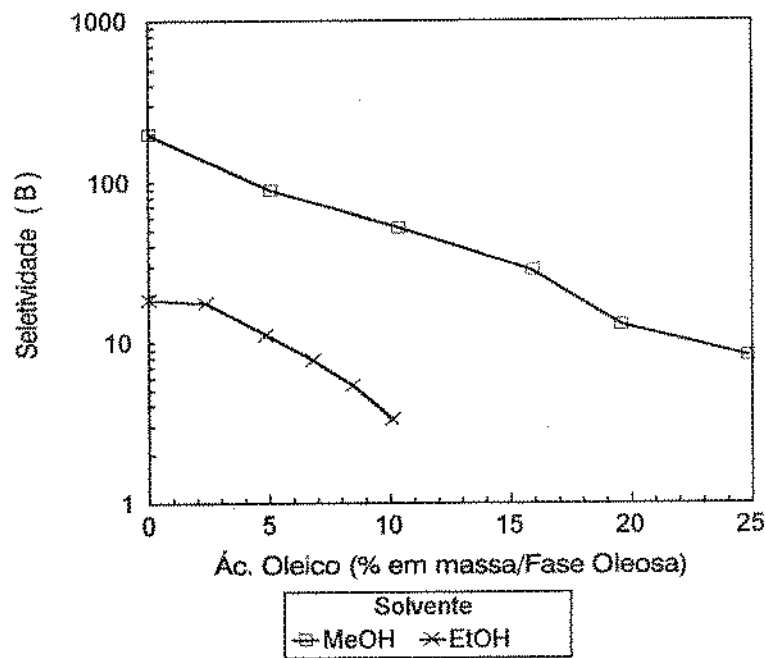


Figura 3.8 - Diagrama de Seletividade a 20°C para os sistemas Óleo de Canola - Ácido Oleico - Metanol Anidro e Óleo de Canola - Ácido Oleico - Etanol Anidro

O diagrama de distribuição a 20°C para os sistemas Óleo de Canola - Ácido Oleico - Metanol anidro e Óleo de Canola - Ácido Oleico - Etanol Anidro, apresentado na figura 3.7, nos permite visualizar que o coeficiente de distribuição do sistema com etanol é maior do que um, enquanto que o do metanol é menor do que um. Esse resultado reflete uma capacidade maior do etanol em extrair os ácidos graxos. O etanol possui uma cadeia carbônica maior que a do metanol, conseqüentemente uma menor polaridade e portanto uma maior afinidade com os ácidos graxos.

O diagrama de seletividade para os mesmos sistemas é apresentado na figura 3.8, na forma de seletividade versus a concentração de soluto na fase pobre em solvente (refinado), pois é usual na literatura sobre o equilíbrio líquido-líquido, o uso desta concentração como indicador da concentração da solução inicial, uma vez que estes valores são estreitamente relacionados (PEREIRA, 1991). Esse diagrama nos permite concluir que a mesma característica responsável pela maior afinidade do etanol com os ácidos graxos (menor polaridade), também é responsável pela maior afinidade deste com os triacilgliceróis, tornando o etanol um solvente menos seletivo que o metanol, já que este último extrai preferencialmente os ácidos graxos, apesar de ter menor capacidade de extração. Podemos ainda observar que a concentração de soluto presente influencia a seletividade do solvente. Para todos os sistemas estudados a seletividade decresce com a concentração de soluto no refinado ou na solução inicial. A seletividade é uma função decrescente da concentração de ácido na mistura de triacilgliceróis, ou seja, quanto maior a acidez inicial do óleo, menor a seletividade do solvente em relação aos ácidos graxos.

Comparando os dados para os sistemas com isopropanol e n-propanol anidro a 10°C, apresentados na tabela 3.9 e figura 3.9, podemos concluir que a estrutura do álcool, neste caso diferenciada pela posição do grupo hidroxila, tem uma forte influência na solubilidade do sistema. O sistema com

CAPÍTULO 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos foram sintetizados na forma de tabelas e gráficos quando possível. Para expressar a composição em ácidos graxos do ácido oleico comercial e do óleo de canola, foi utilizada a simbologia resumida na tabela 3.1 abaixo.

Tabela 3.1 - Abreviatura e peso molecular dos ácidos graxos presentes nos reagentes utilizados.

Símbolo	Ácido Graxo		PM (g/gmol)
M	Mirístico	C14:0	228,38
P	Palmítico	C16:0	256,43
Po	Palmitoleico	C16:1	254,41
S	Estearico	C18:0	284,48
O	Oleico	C18:1	282,47
Li	Linoléico	C18:2	280,45
A	Araquídico	C20:0	312,54
Le	Linolênico	C18:3	278,44
B	Behênico	C22:0	340,59
E	Erúcico	C22:1	338,58

C_x:y → x = número de carbonos, y = número de ligações duplas

3.1. Caracterização do Óleo de Canola

A composição em ácidos graxos do óleo de canola da marca Purilev foi obtida por meio de cromatografia gasosa, segundo a metodologia descrita no item 2.2.1. Desta forma, obteve-se o cromatograma da figura 3.1.

isopropanol apresenta uma solubilidade relativamente baixa, gerando uma região bifásica a 10°C, enquanto que o n-propanol apresenta uma solubilidade maior e uma região bifásica tão pequena que não foi possível a determinação de outras linhas de amarração além da da base.

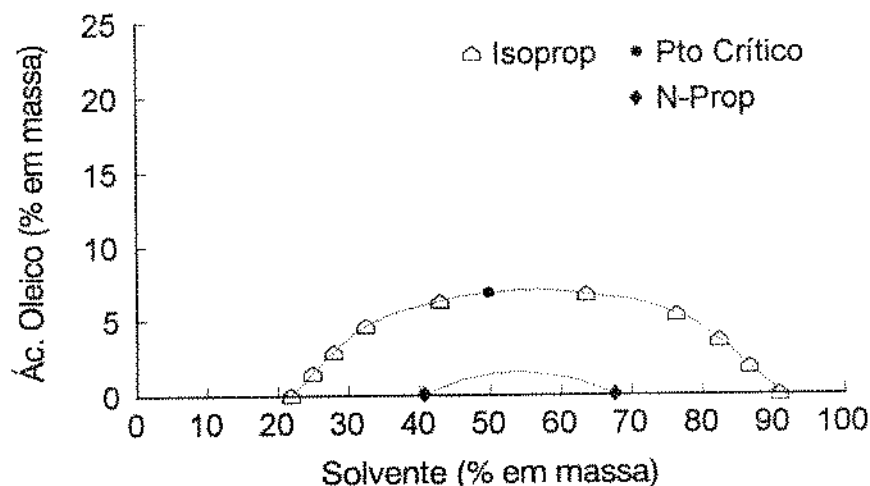


Figura 3.9 - Curvas Binodais a 10°C para os Sistemas Óleo de Canola - Ácido Oleico - Isopropanol Anidro e Óleo de Canola - Ácido Oleico - N-Propanol Anidro.

3.5.2. Influência da Temperatura

De acordo com a tabela 3.9 do item 3.5.1, a solubilidade mútua de todos os sistemas estudados aumenta com o aumento da temperatura. Uma discussão mais detalhada sobre a influência da temperatura pode ser feita com base nos dados obtidos para os sistemas óleo de canola - ácido oleico - metanol anidro, óleo de canola - ácido oleico - Etanol anidro e Trioleína - ácido oleico - Etanol anidro, determinados a 20 e 30°C. Nas figuras 3.10, 3.11 e 3.12 são apresentadas as curvas binodais, nas figuras 3.13, 3.14 e 3.15 estão representados os diagramas de distribuição e nas figuras 3.16, 3.17 e 3.18 são apresentados os diagramas de seletividade.

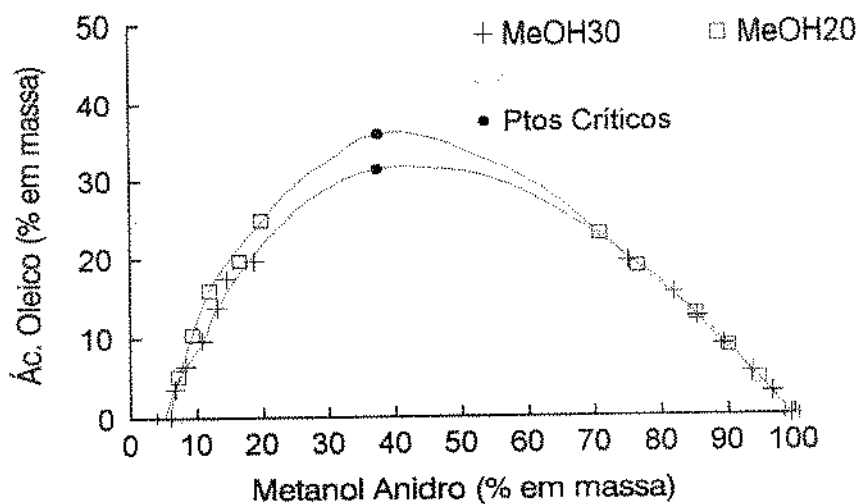


Figura 3.10 - Curvas Binodais a diferentes temperaturas para o sistema Óleo de Canola - Ácido Oleico - Metanol Anidro.

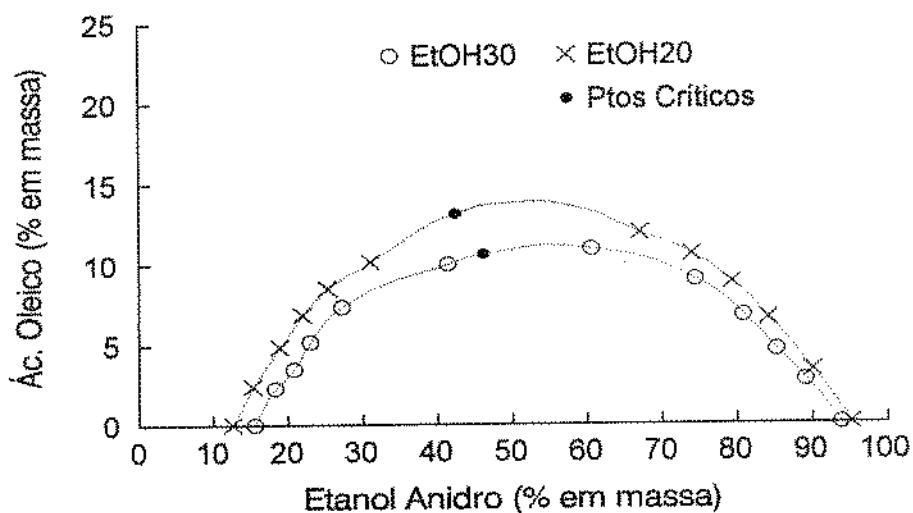


Figura 3.11 - Curvas Binodais a diferentes temperaturas para o sistema Óleo de Canola - Ácido Oleico - Etanol Anidro.

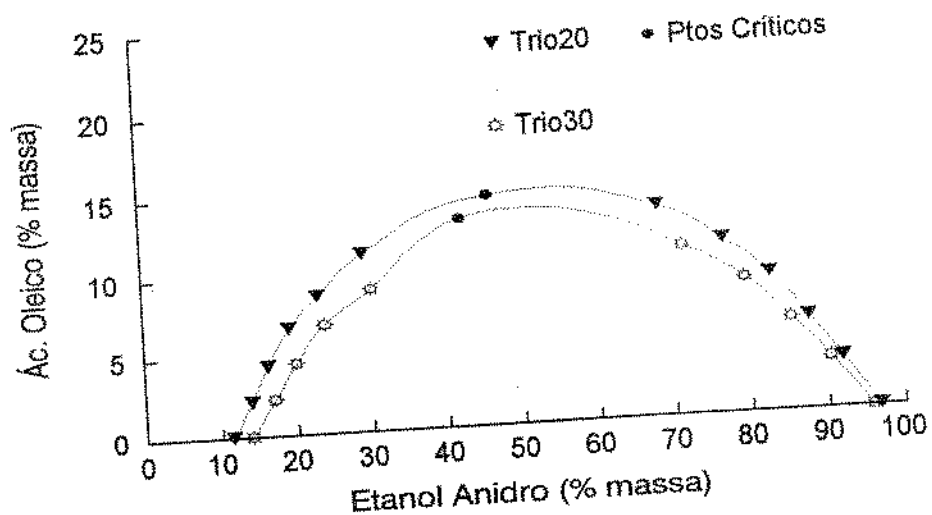


Figura 3.12 - Curvas Binodais a diferentes temperaturas para o sistema Trioleína - Ácido Oleico - Etanol Anidro

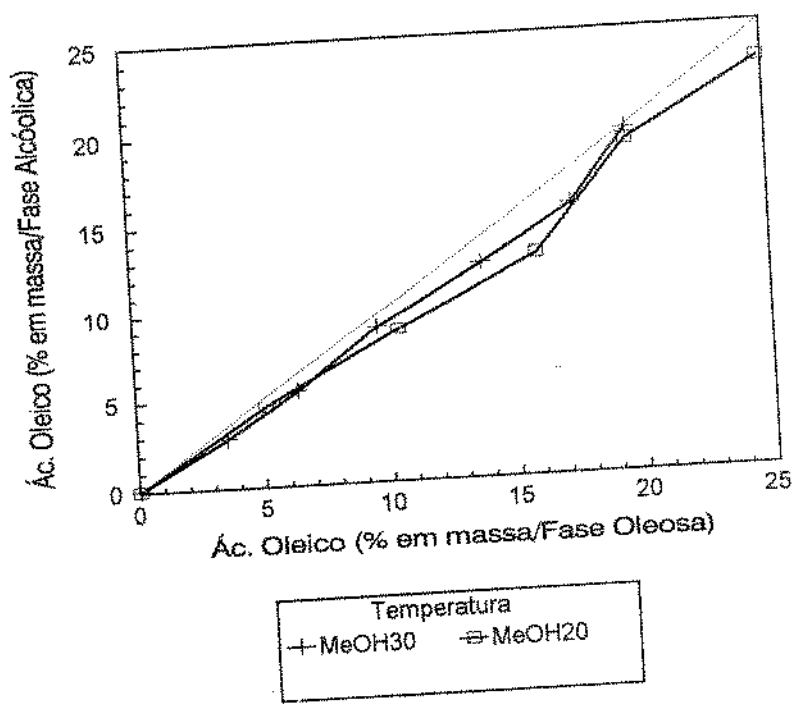


Figura 3.13 - Diagrama de Distribuição a diferentes temperaturas para o sistema Óleo de Canola - Ácido Oleico - Metanol Anidro.

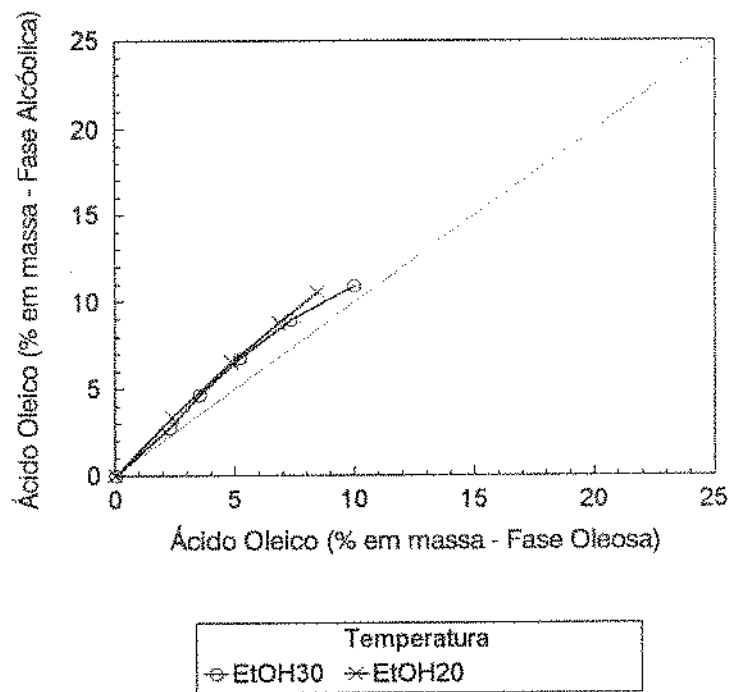


Figura 3.14 - Diagrama de Distribuição a diferentes temperaturas para o sistema Óleo de Canola - Ácido Oleico - Etanol Anidro.

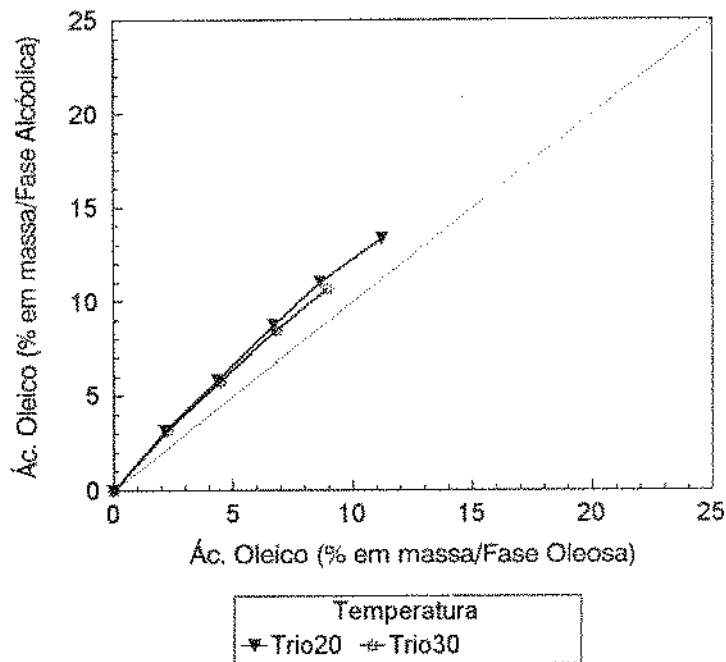


Figura 3.15 - Diagrama de Distribuição a diferentes temperaturas para o sistema Trioleína - Ácido Oleico - Etanol Anidro.

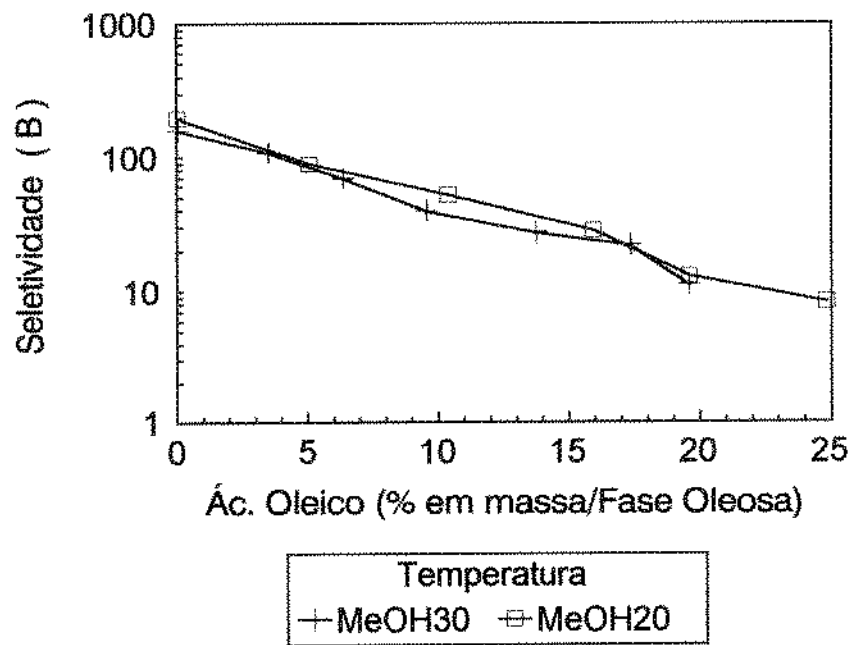


Figura 3.16 - Diagrama de Seletividade a diferentes temperaturas para o sistema Óleo de Canola - Ácido Oleico - Metanol Anidro.

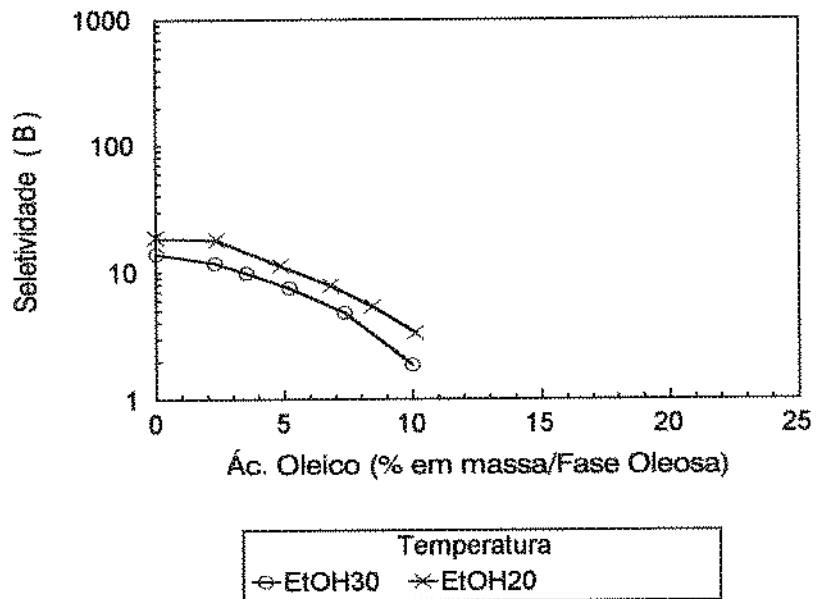


Figura 3.17 - Diagrama de Seletividade a diferentes temperaturas para o sistema Óleo de Canola - Ácido Oleico - Etanol Anidro.

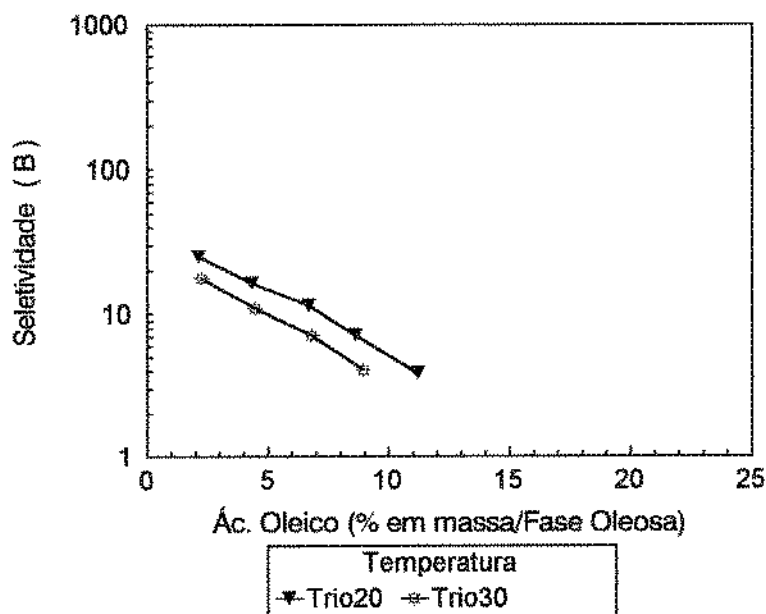


Figura 3.18 - Diagrama de Seletividade a diferentes temperaturas para o sistema Trioleína - Ácido Oleico - Etanol Anidro.

Estas figuras nos permite concluir que o abaixamento da temperatura de 30 para 20°C causa um pequeno aumento na região de separação. Em todos os sistemas não ocorre mudança significativa no diagrama de distribuição. O aumento da região de separação de fases e a pouca alteração nos coeficientes de distribuição indicam uma melhora na seletividade dos solventes com a redução da temperatura, resultado que é mais nítido no caso dos sistemas com etanol anidro.

Uma análise global nos permite concluir que a diferença de 10°C nesta faixa de temperatura não é suficiente para alterar significativamente o comportamento dos sistemas analisados. Temperaturas maiores ou menores poderiam ser testadas. Entretanto, trabalhar em temperaturas superiores a 30°C utilizando solventes tão voláteis seria praticamente impossível do ponto de vista prático. Temperaturas menores que 20°C ocasionam um aumento de viscosidade da fase oleosa que dificultariam a extração líquido-líquido em colunas, tornando

desinteressante do ponto de vista de aplicação prática a obtenção de dados nesta faixa. Por outro lado, para a utilização dos dados de equilíbrio na obtenção de parâmetros com significado físico, para modelos termodinâmicos, a diferença de 20 para 30°C é satisfatória.

As figuras apresentadas neste item para os sistemas EtOH20 e EtOH30, que utilizam óleo de canola como fonte de triacilgliceróis, e Trio20 e Trio30, que utilizam trioleína pura, nos permitem concluir que o óleo tem um comportamento bastante semelhante ao da trioleína, no que diz respeito ao coeficiente de distribuição e à seletividade, apresentando apenas uma maior solubilidade mútua com o solvente, que também pode ser verificada pela tabela 3.9 do item 3.5.1. Essa maior solubilidade provavelmente deve-se à presença de compostos mais insaturados que a trioleína no óleo de canola, que faz parte do grupo dos óleos ricos em ácidos oleico e linoleico, de acordo com a tabela 3.2 do item 3.1.

3.5.3. Influência da Presença de Água

A influência da presença de água no solvente para a desacidificação de óleos vegetais já foi estudada por vários autores, como foi citado na introdução e no item 1.2.3.

Optamos por estudar o desempenho do etanol hidratado, através do sistema óleo de canola - ácido oleico - etanol aquoso (6% H₂O). a 30°C. A quantificação da quantidade exata de água no solvente foi feita através de titulação Karl Fischer, segundo o item 2.3.3.. O efeito da presença da água pode ser constatado pelos diagramas que comparam esse sistema (EtOHaq30), com o similar que contém etanol anidro (EtOH30). Esses diagramas são apresentados nas figuras 3.19, 3.20 e 3.21 a seguir.

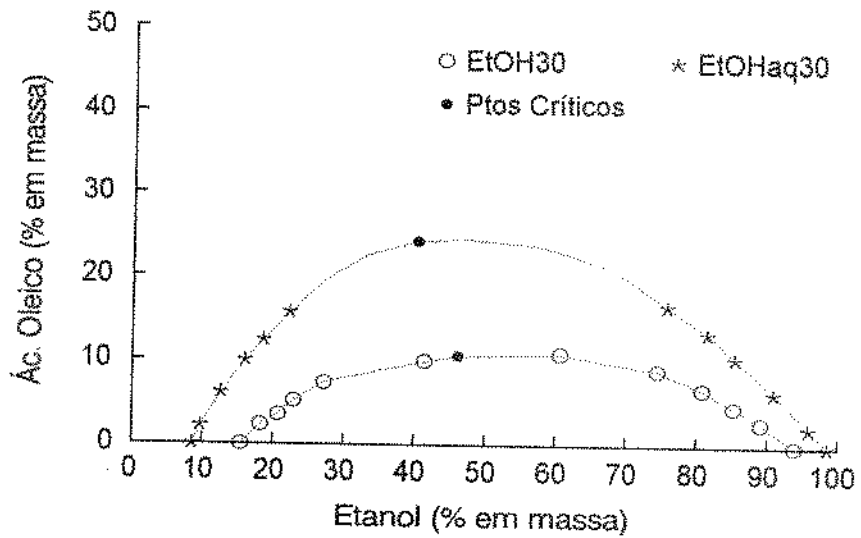


Figura 3.19 - Curvas Binodais a 30°C para os sistemas Óleo de Canola - Ácido Oleico - Etanol Anidro e Óleo de Canola - Ácido Oleico - Etanol Aquoso (6% H₂O).

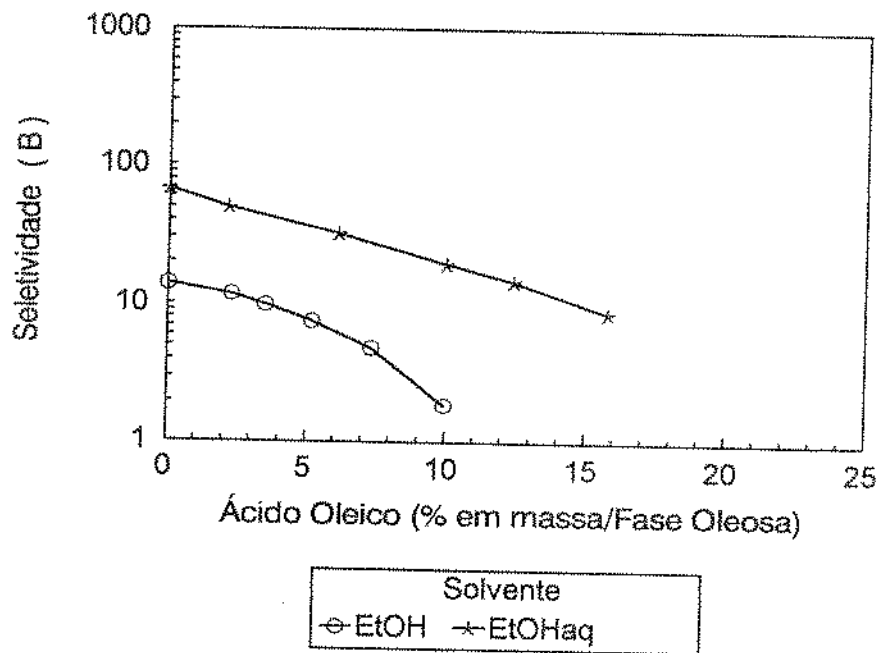


Figura 3.20 - Diagrama de Seletividade a 30°C para os sistemas Óleo de Canola - Ácido Oleico - Etanol Anidro e Óleo de Canola - Ácido Oleico - Etanol Aquoso (6% H₂O).

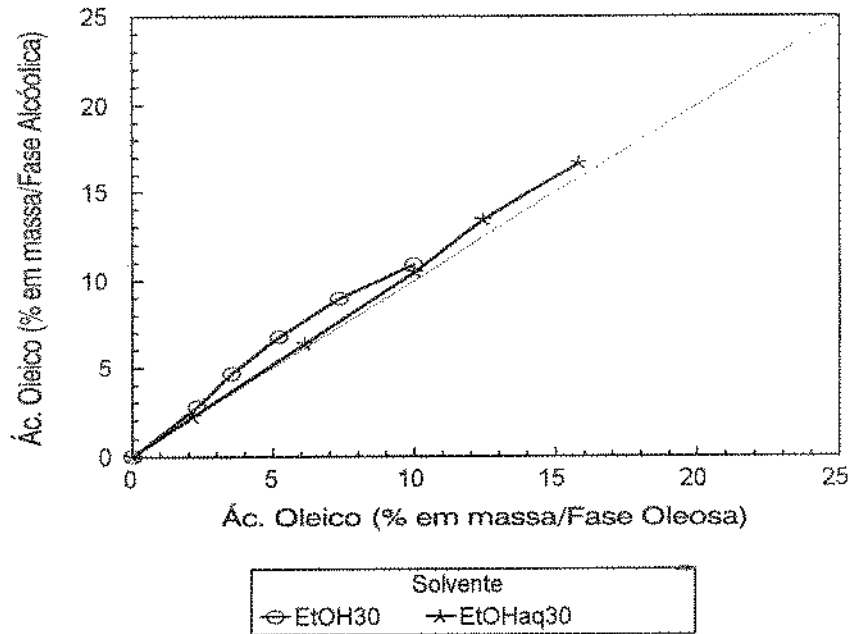


Figura 3.21 - Diagrama de Distribuição a 30°C para os sistemas Óleo de Canola - Ácido Oleico - Etanol Anidro e Óleo de Canola - Ácido Oleico - Etanol Aquoso (6% H₂O).

Comparando os dados para os sistemas EtOH30 e EtOHaq30 apresentados na tabela 3.9 do item 3.5.1 e observando a figura 3.19, podemos constatar que a presença da água causa um aumento da região bifásica, diminuindo a solubilidade do sistema. Esse efeito é desejável em termos de extração líquido-líquido, pois esta é a região de interesse deste processo. Adicionalmente, segundo a figura 3.20, comprovamos que a seletividade do etanol aquoso (6% de água) é maior que a do etanol anidro, já que a água reduz a solubilidade do óleo no solvente. Por outro lado, pela figura 3.21, observamos que a água também reduz, em menor extensão, a capacidade de extração dos ácidos graxos pelo solvente, já que o coeficiente de distribuição do etanol azeotrópico é ligeiramente inferior ao do etanol anidro. De todo modo este último efeito negativo é pouco expressivo, tornando a adição de água ao solvente uma solução tecnológica totalmente justificável neste caso.

CAPÍTULO 4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho nos permite formalizar as seguintes conclusões:

Dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas do tipo triacilgliceróis-ácidos graxos livres-álcoois de cadeia curta podem ser facilmente determinados utilizando a metodologia adotada. A determinação da concentração de ácidos por titulação potenciométrica e a do álcool por evaporação são técnicas simples e que permitem a obtenção de bons resultados.

Os erros experimentais obtidos através do balanço de massa para cada componente se concentraram na faixa de 0 a 3%. Os valores desses erros para o sistema utilizando etanol hidratado foram superiores, provavelmente devido à pouca precisão do titulador Karl Fischer utilizado.

Os pontos críticos para os diagramas obtidos foram determinados de forma satisfatória pelo método de HAND, e sugerem uma inversão da inclinação das linhas de amarração para os sistemas que utilizam metanol como solvente.

Para uma mesma temperatura, constatou-se que o aumento da cadeia carbônica leva à redução da seletividade e ao aumento do coeficiente de distribuição. Dentre os solventes testados, o metanol é o solvente mais seletivo mas que apresenta o menor coeficiente de distribuição (menor que um). O etanol e o isopropanol apresentam coeficientes de distribuição maiores que um, mas o etanol apresenta uma seletividade maior, especialmente se contiver uma pequena quantidade de água.

A estrutura do álcool tem forte influência na solubilidade mútua de triacilgliceróis e álcoois, já que n-propanol e óleo de canola apresentaram solubilidade mútua bastante superior em relação ao par isopropanol-óleo de canola.

A temperatura tem uma relação inversa com o tamanho da região de separação. A redução da temperatura causa um aumento da região bifásica, sendo que os sistemas com etanol apresentaram maior sensibilidade à temperatura que os sistemas com metanol.

A presença de água, testada apenas para o solvente etanol, causa um aumento da região bifásica e da seletividade do solvente, contra uma pequena diminuição do coeficiente de distribuição.

A escolha final do solvente mais apropriado para os sistemas estudados feita segundo os fatores seletividade favorável, pequena solubilidade, toxidez, inflamabilidade, custo e disponibilidade, sugerem o etanol azeotrópico com sendo o melhor solvente.

O óleo de canola utilizado pode ser considerado eventualmente como um representante do grupo dos óleos ricos em ácido oleico e linoleico, como também ser empregado como uma mistura de triacilgliceróis rica em linodioleína, que tem um comportamento bastante semelhante ao da trioleína pura, no que diz respeito ao processo de extração líquido-líquido estudado.

Os dados obtidos, em conjunto com a caracterização química dos componentes dos sistemas, podem ser utilizados para a determinação de parâmetros de modelos termodinâmicos, visando a predição do equilíbrio de fases para sistemas do tipo óleo vegetal-ácidos graxos livres-solvente orgânico.

CAPÍTULO 5. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para futuras investigações, é sugerida a determinação de uma maior quantidade de dados experimentais de equilíbrio, envolvendo sistemas do tipo triacilgliceróis - ácidos graxos - solventes orgânicos.

A determinação de dados para sistemas compostos por componentes puros, utilizando outros triacilgliceróis e ácidos graxos puros, juntamente com os dados experimentais obtidos neste trabalho para os sistemas com trioleína e ácido oleico e com outros existentes na literatura, possibilitaria a estimativa de parâmetros de interação de grupos para os modelos termodinâmicos com uma maior precisão.

Pode-se utilizar outras fontes de triacilgliceróis como azeite de oliva refinado, óleo de milho ou óleo de arroz. Ácidos graxos com maior ou menor número de ligações duplas facilitariam o estudo da influência destas na distribuição dos ácidos graxos entre as fases. Misturas de álcoois de cadeia curta ou outros solventes orgânicos puros como a acetona ou ainda solventes com conteúdo variado de água poderiam ser testados. Os dados obtidos para esses sistemas multicomponentes em conjunto com os parâmetros obtidos para os sistemas compostos por componentes puros, poderiam ser utilizados para testar a viabilidade do uso de modelos termodinâmicos para a correlação e a predição do equilíbrio de fases para sistemas do tipo óleo vegetal - ácidos graxos livres - solvente orgânico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAMS, D. S. & PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquids mixtures: a new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AICHE Journal** 21: 116-128, 1975.
- A.O.C.S. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society. 3.ed. Champaign, 1988. v.1-2.
- ANTONIOSI FILHO, N. R.; MENDES, O. L.; LANÇAS, F. M. Triacylglycerol composition of vegetable oils analysed by HT-CGC on non-polar and polarizable columns, Part 1: Computer determination. **Cromatographia**, 1994. (in press)
- BHATTACHARYYA, A. C.; MAJUMDAR, S.; BHATTACHARYYA, D. K. Refining of high FFA rice bran oil by isopropanol extraction and alcali neutralisation. **Oléagineux** 42 (11): 431-433, 1987.
- BHATTACHARYYA, D. K.; CHAKRABARTY, M. M.; VAIDYANATHAN, R.S.; BHATTACHARYYA, A. C. A critical study of the refining of rice bran oil. **JAACS** 60 (2): 467, 1983.
- BRASIL. Decreto-lei nº 986 de 21 de outubro de 1969. Estabelece padrão de identidade e qualidade para óleos e gorduras comestíveis, destinados à alimentação humana. In: A.B.I.A. **Compêndio da legislação de alimentos** 5.rev. São Paulo, 1992. v.1A (Resolução C.N.N.P.A. Nº 22/77).

DERR, E. L. & DEAL, C. H. Analytical solutions of group: correlation of activity coefficients through structural group parameters. **Ind. Chem. Eng. Symposium Series 32 (3):** 40-51, 1969.

FERRARI, R. A. **Estudo comparativo da composição lipídica do milho híbrido Nutrimaiz com as cultivares genitoras.** Campinas, 1992. 115p. Tese (Mestrado)-FEA/UNICAMP.

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. **AIChE Journal 21 (6):** 1086-1099, 1975.

GUTCHO, M. **Edible oils and fats: recent developments.** New Jersey, Noyes Data Corporation, 1979. 402p.

HAMM, W. Liquid-Liquid extraction in food processing. In: THORNTON, J. D. **Science and practice of liquid-liquid extractions.** Oxford, Clarendon Press, 1992. v. 2. p. 309-326. (Oxford engineering science series 27)

HAMM, W. Liquid-Liquid extraction in the food industry. In: LO, T. C.; BAIRD, M. H. I.; HANSON, C. **Handbook of solvent extraction.** New York, John Wiley, 1983. p. 593-597.

HAND, D. B. Dimeric distribution. **Journal Physical Chemical 34:** 1961-2000, 1930.

- HARTMAN, L. & ESTEVES, W. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais**. São Paulo, Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, 1982. 169p. (Série Tecnologia Agroindustrial, 13)
- HARTMAN, L.; ESTEVES, W.; OLIVEIRA, A. M. S. Méthode rapide de détermination des indices de saponification des huiles et graisses. **Oleagineux** 37 (11): 525-527, 1982.
- HARTMAN, L. & LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, 22 (8): 475-476, 1973.
- HARTMAN, L. **Tecnologia moderna da indústria de óleos vegetais**. Campinas, Fundação Centro Tropical de Pesquisas e Tecnologia de Alimentos, 1971. 330p.
- INGLATERRA. Pat. 1 444551 A. M. Parsons Unilever Limited **Solvent extraction of glyceride oils**. 1972.
- JAMIESON, G. S. **Vegetable fats and oils**. 2.ed. New York, Reinhold, 1943. 508p.
- KANG, C. H. & SANDLER, S. I. A thermodynamic model for two-phase aqueous polymer systems. **Biotechnology and Bioengineering** 32 (9): 1158-1164, 1988.

KIM, S. K.; KIM, C. J.; CHEIGH, H. S.; YOON, S. H. Effect of caustic refining, solvent refining and steam refining on the deacidification and color of rice bran oil. **JAACS** 62 (10): 1492-1495, 1985.

MAGNUSSEN, P. & FREDENSLUND, A. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.** 20 (2): 331-339, 1981.

MAZA, A.; ORMSBEE, R. A.; STRECLER, L.R. Effects of deodorization and steam, refining parameters on finished oil quality. **JAACS** 69 (10): 1003-1008, 1992.

NORRIS, F. A. Refining and bleaching. In: MATTIL, K. F.; NORRIS, F. A.; STIRTON, A. J.; SWERN, D. **Bailey's industrial oil and fat products**. 3.ed. New York, John Wiley, 1964. p. 719-768.

PEREIRA, A. J. G. **Purificação do ácido láctico através de extração líquido-líquido**. Campinas, 1991. 294p. Tese (Doutorado)-FEA/UNICAMP.

RALEV, N. & DOBRUDJALIEV, D. Prediction of vapor-liquid equilibrium of saturated high fatty acid using ASOG group-contribution method. **Fluid Phase Equilibria** 65: 159-165, 1991.

RENON, H. & PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AIChE Journal**.14 (1): 135-144, 1968.

RIGAMONTI, R. & DUZZI, A. Sistemi ternari tra acido oleico, trioleina ed alcoli. Applicazione alla disacidazione degli oli vegetali. **La Chimica e L'Industria** 33 (10): 619-623, 1951.

RÍUS, A. & CRESPI, M. A. Desacidificación de aceites vegetales por extracción con disolventes. **Anales de Física Y Química: série B** 47 (4): 243-256, 1951.

RÍUS, A. & MORENO, J. M. M. Diagramas de solubilidad para la desacidificación con disolventes del aceite de oliva. **Anales de La Real Sociedad Española de Física Y Química** 42: 123-148, 1947.

SHAH, K. J. & VENKATESAN, T.K. Aqueous isopropyl alcohol for extraction of free fatty acids from oils. **JAACS** 66 (6): 783-787, 1989.

SILVA, L. H. M. **Equilíbrio de fases em sistemas aquosos PEG/fosfato de potássio**. Campinas, 1994. 87p. Tese (Mestrado)-FEA/UNICAMP.

SORENSEN, J. M.; MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Liquid-Liquid equilibrium data: their retrieval, correlation and prediction, part III: Prediction. **Fluid Phase Equilibria** 4: 151-163, 1980.

STRAGEVITCH, L. **Equilíbrio líquido-líquido em extração de aromáticos**. Campinas, 1992. 72p. Tese (Mestrado)-FEQ/UNICAMP.

- SWERN, D. Composition and characteristics of individual fats and oils. In: MATTIL, K. F.; NORRIS, F. A.; STIRTON, A. J.; **Bailey's industrial oil and fat products**. 3.ed. New York, John Wiley, 1964. p. 165-247.
- THOMOPOULOS, C. Méthode de desacidification des huiles par solvant sélectif. **Revue Française des Corps Gras** 18 (3): 143-150, 1971.
- TREYBAL, R. E. **Mass transfer operations**. 3.ed. New York, McGraw-Hill, 1980. 784p.
- TRUJILLO QUIJANO, J. A. **Produção de extratos concentrados de carotenóides a partir do óleo de dendê**. Campinas, 1988. Tese (Mestrado)-FEA/UNICAMP. 153p.
- TRUJILLO QUIJANO, J. A. & ESTEVES, W. Refinação física do óleo de dendê. **Alimentos e Tecnologia** 2 (10): 22-24, 1986.
- XU, S. R.; MATSUO, T.; DANNO, G.; WAKIVCHI, N.; FUJII, S. Fate of minor free amino acids and phospholipids in crude tallow during steam splitting. **JAACS** 69 (10): 1043-1045, 1992.
- ZHANG, Z. & HILL, G. A. Ternary liquid-liquid equilibria of water, ethanol, and oleic acid. **J. Chem. Eng. Data** 36 (4): 453-459, 1991.

APÉNDICE A

Testes preliminares para testar a metodologia de análise.

Mistura Nº 1'	Etanol	Ácido Oleico	Óleo de Canola
Composição Real	6,0058	10,9654	83,0288
Composição Obtida	5,9295	10,9917	83,0788
Erro Médio (%)	-1,27	0,24	0,06

Mistura Nº 2'	Etanol	Ácido Oleico	Óleo de Canola
Composição Real	14,7554	24,6570	60,5876
Composição Obtida	14,7113	24,6629	60,6258
Erro Médio (%)	-0,30	0,30	0,06

Mistura Nº 3'	Etanol	Ácido Oleico	Óleo de Canola
Composição Real	77,1898	17,1734	5,6368
Composição Obtida	77,0749	17,1969	5,7282
Erro Médio (%)	-0,15	0,23	1,62

Mistura Nº 4'	Etanol	Ácido Oleico	Óleo de Canola
Composição Real	86,0074	10,4361	3,5565
Composição Obtida	85,9017	10,7268	3,3715
Erro Médio (%)	-0,12	2,78	-5,20

APÊNDICE B

Método de HAND (1930)

$$\left(\frac{x_C}{x_B}\right)_B = K \left(\frac{x_C}{x_A}\right)_A^a$$

Na equação acima, A é relativo ao diluente, B ao solvente e C ao soluto. Portanto o lado direito da equação é a razão das concentrações de soluto e solvente na fase rica em solvente e o lado esquerdo é a razão das concentrações de soluto e triacilgliceróis na fase rica em triacilgliceróis.

K e a são os parâmetros do método de Hand e os seus valores para os sistemas estudados assim como a correlação obtida encontram-se na tabela abaixo. Para todos os sistemas, os dados da linha de amarração próxima à base do diagrama não foram utilizados, já que neste caso a concentração de ácido foi apenas estimada.

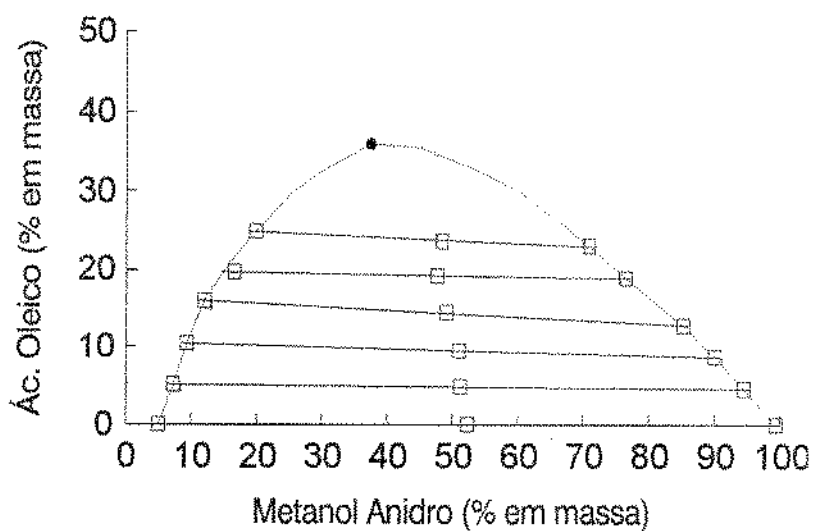
Sistema	a	K	Correlação
MeOH20	0,9466	0,6882	0,9955
MeOH30	1,0223	0,8093	0,9986
EtOH20	0,9811	1,0306	0,9972
EtOH30	0,8961	0,8103	0,9926
EtOHaq30	0,9680	0,8453	0,9998
Isoprop10	0,8872	0,6989	0,9984
Trio20	0,9928	1,0290	0,9977
Trio30	0,9601	1,0228	0,9994

APÊNDICE C

Dados Ternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema Óleo de Canola - Ácido Oleico Riedel - Metanol Anidro a 20°C

Tie-Line No.	Mistura			Fase Alcoólica			Fase Oleosa		
	MeOH %	Ácido Oleico %	Óleo Canola %	MeOH %	Ácido Oleico %	Óleo Canola %	MeOH %	Ácido Oleico %	Óleo Canola %
1*	52,4101	0,0286	47,5613	99,4919	0,0286	0,4795	5,0324	0,0286	94,9390
2	51,1980	4,8386	43,9635	94,5481	4,5679	0,8840	7,2399	5,0849	87,6752
3	51,0334	9,4215	39,5451	90,0755	8,6438	1,2807	9,3355	10,3903	80,2742
4	49,1462	14,4334	36,4204	85,2476	12,7165	2,0359	11,9755	15,9292	72,0953
5	47,6547	19,1372	33,2081	76,4447	18,8187	4,7366	16,5799	19,6014	63,8187
6	48,2758	23,5722	28,1521	70,8342	22,9968	6,1699	19,9058	24,8403	55,2377

*concentração de ácido estimada

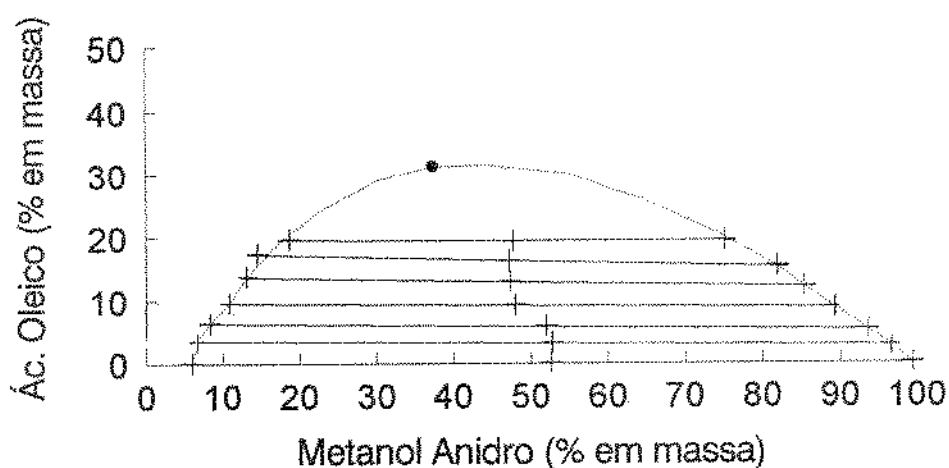


Tie-Line	Erro Ácido	Erro Óleo	Correlação
1	-	-	-
2	0,29	0,03	0,9995
3	0,71	0,17	0,9990
4	0,93	0,37	0,9988
5	0,30	0,17	0,9964
6	1,02	0,85	0,9891

Dados Ternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema Óleo de Canola - Ácido Oleico Riedel - Metanol Anidro a 30°C

Tie-Line No.	Mistura			Fase Alcoólica			Fase Oleosa		
	MeOH %	Ácido Oleico %	Óleo Canola %	MeOH %	Ácido Oleico %	Óleo Canola %	MeOH %	Ácido Oleico %	Óleo Canola %
1*	52,5846	0,0284	47,3870	99,3810	0,0284	0,5906	5,9812	0,0284	93,9904
2	52,7229	3,1579	44,1192	96,5653	2,7769	0,6578	6,6959	3,5059	89,7982
3	51,9694	5,8820	42,1486	93,6307	5,3285	1,0408	8,3135	6,3503	85,3362
4	47,9462	9,2766	42,7772	89,3128	8,8212	1,8660	10,8454	9,5630	79,5916
5	47,2974	13,0285	39,6741	85,3298	12,2650	2,4052	13,0970	13,7406	73,1624
6	47,1569	16,2178	36,6253	81,8452	15,3998	2,7550	14,5364	17,3445	68,1191
7	47,6673	19,1892	33,1434	75,0660	19,4151	5,5189	18,6650	19,5783	61,7567

*concentração de ácido estimada

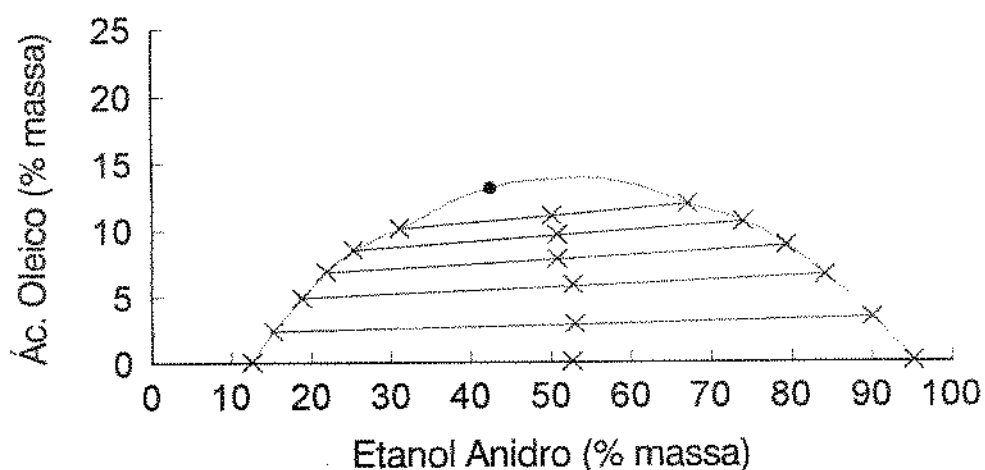


Tie-Line	Erro Ácido	Erro Óleo	Correlação
1	-	-	-
2	0,80	0,06	0,9992
3	0,93	0,13	0,9981
4	0,69	0,15	0,9951
5	0,10	0,03	0,9999
6	1,14	0,50	0,9941
7	1,59	0,92	0,4325

Dados Ternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema Óleo de Canola - Ácido Oleico Riedel - Etanol Anidro a 20°C

Tie-Line No.	Mistura			Fase Alcoolica			Fase Oleosa		
	EiOH %	Ácido Oleico %	Óleo Canola %	EiOH %	Ácido Oleico %	Óleo Canola %	EiOH %	Acido Oleico %	Óleo Canola %
1*	52,7289	0,0284	47,2427	95,2840	0,0284	64,6876	12,6465	0,0284	87,3251
2	53,0625	2,9018	44,0358	90,1249	3,3707	6,5044	15,3239	2,3961	82,2800
3	52,7972	5,8728	41,3300	84,2300	6,5572	9,2128	18,9292	4,8756	76,1952
4	50,8391	7,7970	41,3640	79,4268	8,7793	11,7939	21,9765	6,8382	71,1853
5	50,8382	9,6093	39,5526	74,0457	10,5532	15,4011	25,3822	8,4660	66,1518
6	50,1647	11,0509	38,7844	67,1420	11,9015	20,9565	31,1097	10,1106	58,7797

*concentração de ácido estimada

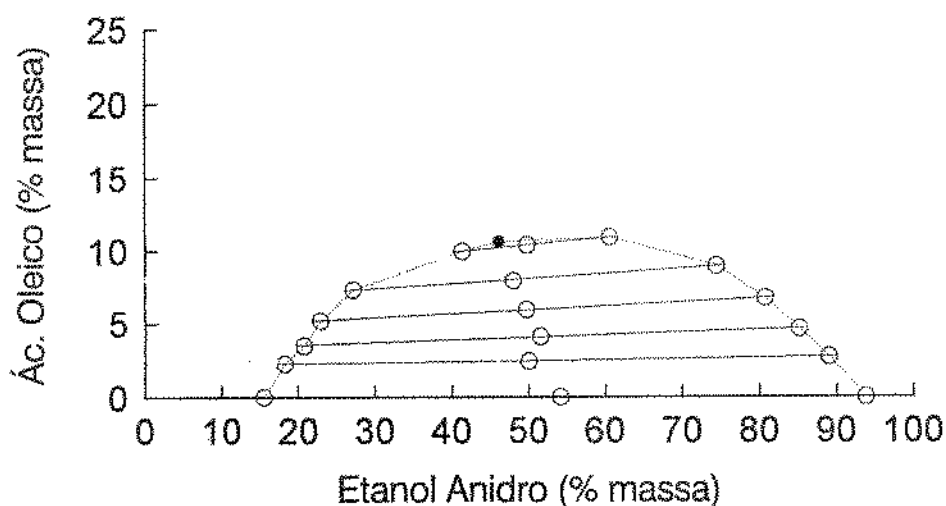


Tie-Line	Erro Ácido	Erro Óleo	Correlação
1	-	-	-
2	0,48	0,03	0,9999
3	2,13	0,30	0,9964
4	0,21	0,04	1,0000
5	0,53	0,13	0,9996
6	0,06	0,02	0,9397

Dados Ternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema Óleo de Canola - Ácido Oleico Riedel - Etanol Anidro a 30°C

Tie-Line No.	Mistura			Fase Alcoólica			Fase Oleosa		
	EtOH %	Ácido Oleico %	Óleo Canola %	EtOH %	Ácido Oleico %	Óleo Canola %	EtOH %	Ácido Oleico %	Óleo Canola %
1*	54,2048	0,0275	45,7677	93,8965	0,0275	6,0756	15,5642	0,0275	84,4086
2	50,0860	2,4769	47,4371	89,1284	2,7672	8,1044	18,3001	2,3078	79,3921
3	51,6551	4,1274	44,2175	85,2659	4,6384	10,0957	20,8013	3,5360	75,6628
4	49,8188	5,9691	44,2121	80,8374	6,7625	12,4002	22,9811	5,2092	71,8098
5	48,0999	7,9717	43,9284	74,4755	8,9708	16,5538	27,2394	7,3460	65,4147
6	49,8571	10,4107	39,7322	60,6257	10,9252	28,4491	41,4365	9,9854	48,5781

*concentração de ácido estimada

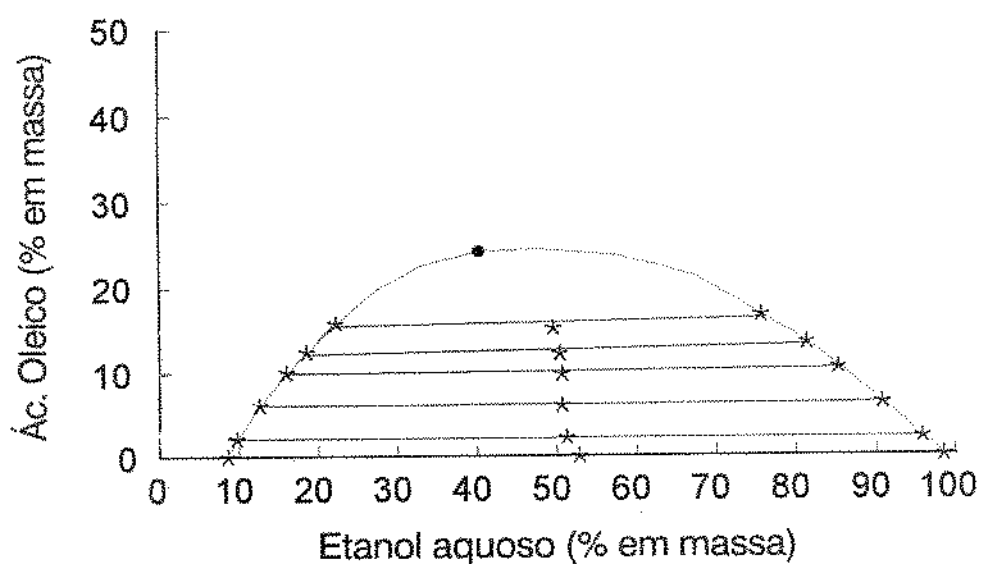


Tie-Line	Erro Ácido	Erro Óleo	Correlação
1	-	-	-
2	1,49	0,08	0,9958
3	1,54	0,14	0,9978
4	0,66	0,09	0,9996
5	1,15	0,21	0,9979
6	0,12	0,03	0,9999

Dados Ternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema Óleo de Canola - Ácido Oleico Riedel - Etanol Aquoso a 30°C

Tie-Line	Mistura			Fase Alcoólica			Fase Oleosa		
	No.	EtOHaq %	Ácido %	Óleo %	EtOHaq %	Ácido %	Óleo %	EtOHaq %	Ácido %
1*	52,9958	0,0282	46,9760	98,6178	0,0282	1,3540	8,6969	0,0282	91,2749
2	51,4145	2,2466	46,3389	95,9244	2,2301	1,8455	9,8364	2,1608	88,0028
3	50,8394	6,0785	43,0821	90,9764	6,3690	2,6546	12,7243	6,1306	81,1451
4	50,8428	9,8277	39,3295	85,4634	10,5227	4,0139	16,1293	10,0252	73,8455
5	50,5544	12,1920	37,2536	81,5031	13,4235	5,0735	18,6701	12,4450	68,8849
6	49,7042	15,2013	35,0945	75,7886	16,6987	7,5127	22,3758	15,8246	61,7996

*concentração de ácido estimada



Tie-Line	Correlação
1	-
2	0,7482
3	0,7790
4	0,6940
5	0,7465
6	0,5700

Dados Ternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema:
Óleo de Canola - Ácido Oleico Riedel - Etanol Aquoso a 30°C

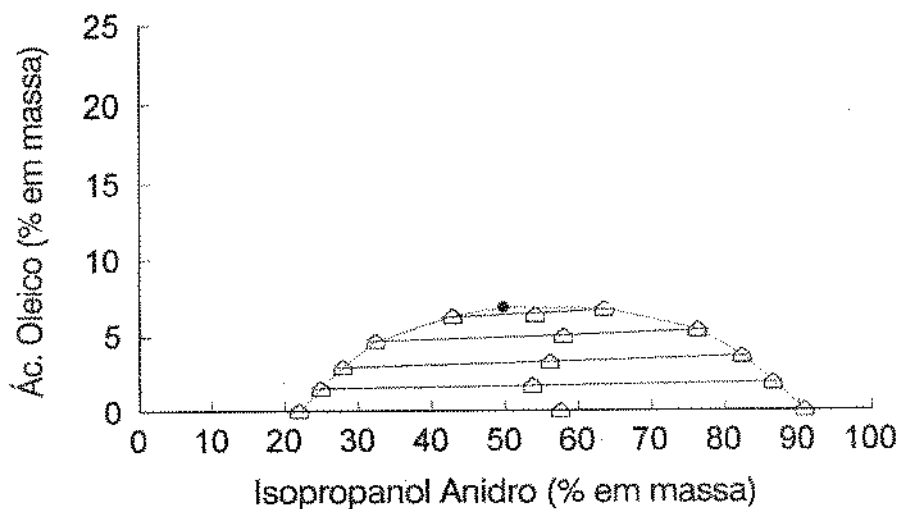
Tie-Line	Mistura						Fase Alcoólica						Fase Oleosa						
	N o.	EtOH %	Ácido %	Óleo %	Água %	Tie-Line	EtOH %	Ácido %	Óleo %	Água %	Tie-Line	EtOH %	Ácido %	Óleo %	Água %	Tie-Line	EtOH %	Ácido %	Óleo %
1	49.6534	0.0282	46.9760	3.3424	92.1260	0.0282	1.3540	6.4918	8.4032	0.0282	91.2749	0.2937							
2	48.1697	2.2466	46.3389	3.2448	89.4314	2.2301	1.8455	6.4930	9.4707	2.1608	88.0028	0.3657							
3	47.6297	6.0785	43.0821	3.2097	84.8100	6.3690	2.6546	6.1664	12.1970	6.1306	81.1451	0.5273							
4	47.6327	9.8277	39.3295	3.2101	79.6458	10.5227	4.0139	5.8176	15.4438	10.0252	73.8455	0.6855							
5	47.3619	12.1920	37.2536	3.1925	76.0154	13.4235	5.0735	5.4877	17.8174	12.4450	68.8849	0.8527							
6	46.5640	15.2013	35.0945	3.1402	70.5942	16.6987	7.5127	5.1944	21.2801	15.8246	61.7996	1.0957							

Tie-Line	Erro Ácido (%)	Erro Óleo (%)	Erro Água (%)
1	-	-	-
2	2.3	0.1	2.7
3	2.8	0.6	2.2
4	4.5	1.3	1.7
5	6.2	2.1	0.4
6	7.1	3.2	1.8

Dados Ternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema Óleo de Canola - Ácido Oleico Riedel - Isopropanol Anidro a 10°C

Tie-Line	Mistura			Fase Alcoólica			Fase Oleosa		
	No.	Isoprop %	Ácido Oleico %	Óleo Canola %	Isoprop %	Ácido Oleico %	Óleo Canola %	Isoprop %	Ácido Oleico %
1*	57,6492	0,0254	42,3254	90,8430	0,0254	9,1316	21,8890	0,0254	78,0856
2	53,8105	1,6752	44,5143	86,5917	1,8451	11,5632	24,9200	1,4946	73,5854
3	56,2228	3,2469	40,5303	82,3502	3,6081	14,0417	27,9020	2,8935	69,2045
4	58,0816	4,9528	36,9656	76,3314	5,3659	18,3027	32,4351	4,6339	62,9310
5	54,2147	6,3424	39,4429	63,6090	6,7288	29,6622	42,9291	6,2707	50,8002

*concentração de ácido estimada

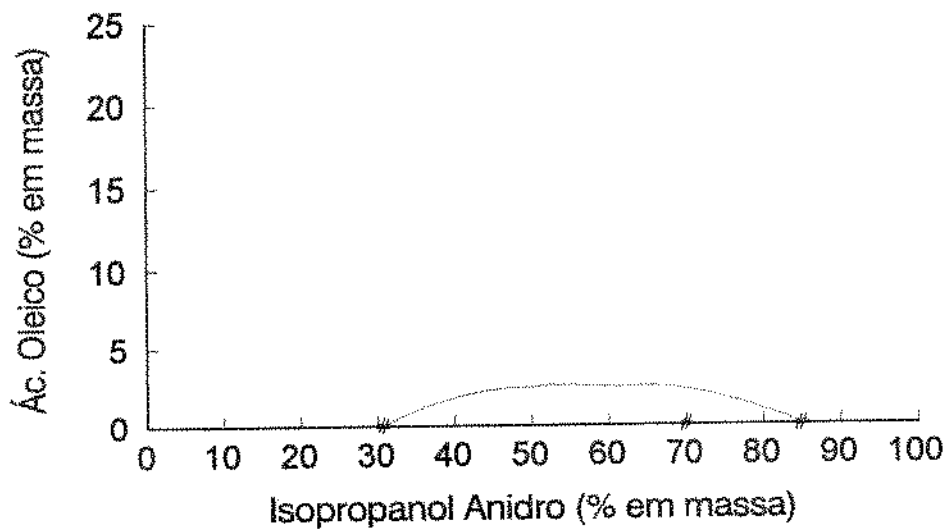


Tie-Line	Erro Ácido	Erro Óleo	Correlação
1	-	-	-
2	0,97	0,04	0,9985
3	0,57	0,05	0,9996
4	2,19	0,29	0,9854
5	2,81	0,45	0,9088

Dados Ternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema Óleo de Canola - Ácido Oleico Riedel - Isopropanol Anidro a 20°C

Tie-Line	Mistura			Fase Alcoólica			Fase Oleosa		
No.	Isoprop %	Ácido Oleico %	Óleo Canola %	Isoprop %	Ácido Oleico %	Óleo Canola %	Isoprop %	Ácido Oleico %	Óleo Canola %
1*	70,0443	0,0180	29,9377	84,9494	0,0180	15,0326	30,7551	0,0180	69,2269

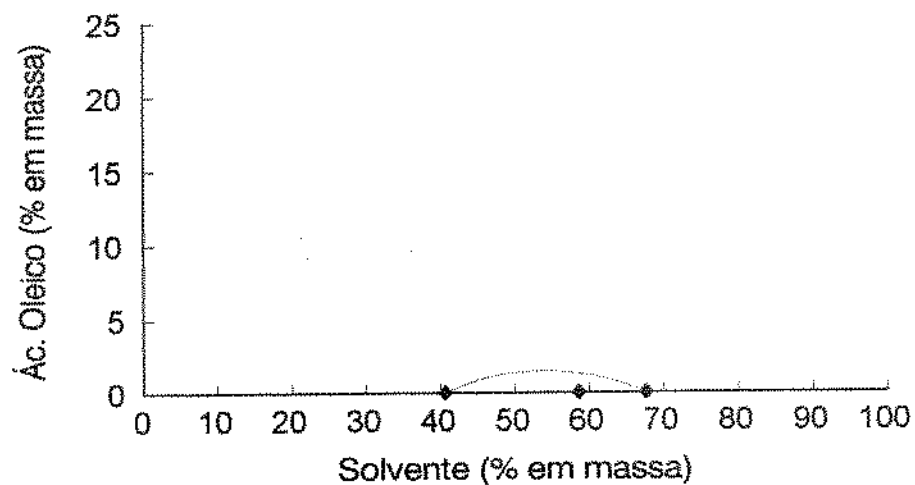
*concentração de ácido estimada



Dados Ternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema Óleo de Canola - Ácido Oleico Riedel - N-Propanol Anidro a 10°C

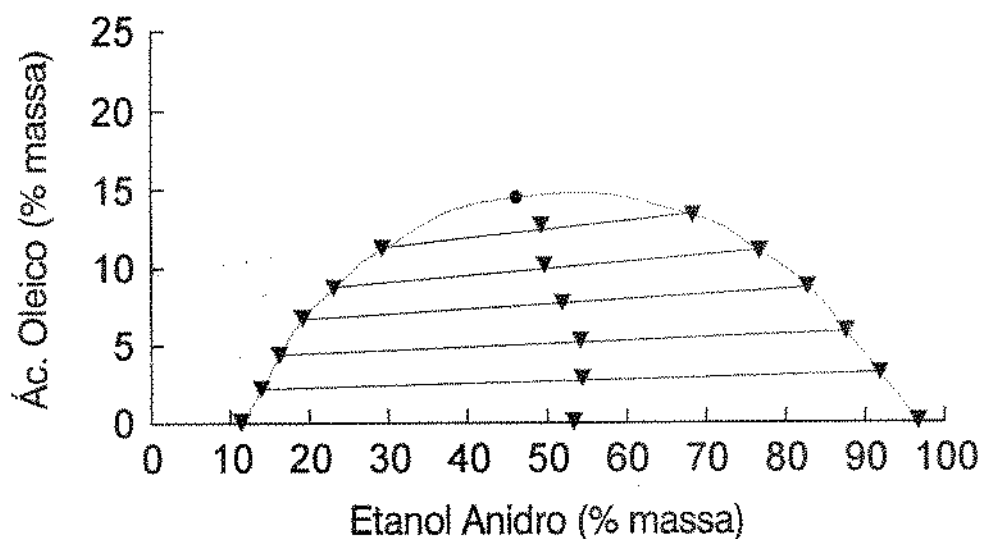
Tie-Line	Mistura			Fase Alcoólica			Fase Oleosa		
	No.	N-prop %	Ácido Oleico %	Óleo Canola %	N-prop %	Ácido Oleico %	Óleo Canola %	N-Prop %	Ácido Oleico %
1*	58,7313	0,0248	41,2439	67,7401	0,0248	32,2351	40,7718	0,0248	59,2034

*concentração de ácido estimada



Dados Ternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema Trioleína Sigma 99%- Ácido Oleico Sigma 99% - Etanol Anidro a 20°C

Tie-Line	Mistura			Fase Alcoolica			Fase Oleosa		
	No.	Etanol %	Ácido Oleico %	Trioleína %	Etanol %	Ácido Oleico %	Trioleína %	Etanol %	Ácido Oleico %
1	53,4226	0	46,5774	96,7512	0	3,2488	11,4051	0	88,5949
2	54,5096	2,8011	42,6893	91,9595	3,1484	4,8921	13,9728	2,1484	83,8788
3	54,2792	5,2401	40,4807	87,6966	5,8219	6,4815	16,2855	4,3483	79,3662
4	52,0273	7,6828	40,2899	82,8583	8,7180	8,4237	19,2356	6,6897	74,0747
5	49,7333	10,1285	40,1383	76,8123	11,0315	12,1562	23,1574	8,6434	68,1992
6	49,3068	12,6798	38,0134	68,3948	13,3388	18,2664	29,2494	11,2230	59,5276

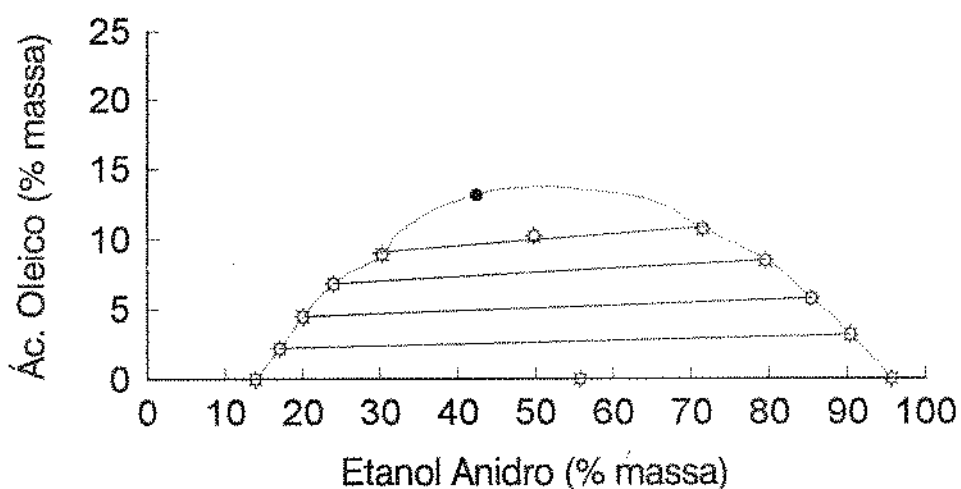


Tie-Line	Erro Ácido	Erro Óleo	Correlação
1	-	-	-
2	4,74	0,31	0,9885
3	2,06	0,27	0,9965
4	0,68	0,13	0,9996
5	2,98	0,75	0,9895
6	2,94	0,98	0,9801

Dados Ternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema Trioleína Sigma 99%- Ácido Oleico Sigma 99% - Etanol Anidro a 30°C

Tie-Line	Mistura			Fase Alcoolica			Fase Oleosa			
	No.	Etanol. %	Ácido Oleico %	Triolei. %	Etanol %	Ácido Oleico %	Triolei. %	Etanol %	Ácido Oleico %	Triolei. %
1*		55,7996	0	44,2004	95,7212	0	4,2788	13,9748	0	86,0252
2		-	-	-	90,4027	3,1903	6,4070	17,1062	2,2564	80,6374
3		-	-	-	85,4232	5,7463	8,8305	20,0944	4,4669	75,4387
4		-	-	-	79,5018	8,4606	12,0376	24,0399	6,8139	69,1462
5*		49,7964	10,2086	39,9950	71,5247	10,7085	17,7668	30,2743	8,9487	60,7770

*Ponto de mistura estimado



Tie-Line	Erro Ácido	Erro Óleo	Correlação
1	-	-	-
2	-	-	-
3	-	-	-
4	-	-	-
5*	4,18	1,07	0,9624

*erro estimado