

CÁLCULO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS CONTENDO ÓLEOS VEGETAIS + ÁCIDOS GRAXOS + ETANOL + ÁGUA USANDO A EQUAÇÃO MTC

Mateus Issa (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Jacqueline M.O. Bacicheti (Coorientadora), Vladimir Ferreira Cabral (Orientador), E-mail: ra114616@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Tecnologia, Maringá, PR.

Área: Engenharia Química Subárea: Operações Industriais e Equipamentos para Engenharia Química

Palavras-chave: equilíbrio líquido-líquido, equação de estado, óleos vegetais

Resumo

A desacidificação é uma etapa crucial no refino de óleo vegetal bruto, e a extração líquido-líquido é um processo econômico que minimiza as perdas de óleo neutro ao remover ácidos graxos livres. Este estudo buscou calcular o equilíbrio líquido-líquido de sistemas compostos por óleo vegetal, ácidos graxos, etanol e água, a fim de desenvolver uma nova matriz de parâmetros de interação MTC para prever esse equilíbrio. Os dados experimentais da literatura foram usados para ajustar os 72 novos parâmetros, e o desvio global médio entre as composições experimentais e calculadas foi 4,34%, demonstrando o sucesso do procedimento.

Introdução

A desacidificação de óleo vegetal por extração líquido-líquido (ELL) é uma alternativa mais suave em termos de temperatura e pressão em comparação aos métodos tradicionais, visando superar suas desvantagens. Esse processo utiliza a diferença de solubilidade entre ácidos graxos e triacilgliceróis em relação a um solvente para remover os ácidos graxos livres do óleo vegetal bruto. O uso de etanol como solvente, com adição de água, aumenta a seletividade do solvente, minimizando a perda de óleo neutro (RODRIGUES; PEIXOTO; MEIRELLES, 2007). O estudo do ELL e a determinação das propriedades termodinâmicas dos sistemas graxos são essenciais para o desenvolvimento e otimização dos processos de desacidificação de óleos vegetais. Neste contexto, a equação de estado MTC (Mattedi-Tavares-Castier) é empregada, baseada na teoria de van der Waals e no termo estatístico combinatório de Staverman-Guggenheim. Ela funciona como um modelo de contribuição de grupos, simplificando o cálculo do equilíbrio em sistemas multicomponentes, o que é crucial na indústria de alimentos, onde muitos sistemas apresentam essa complexidade. Portanto, este estudo visa usar a equação MTC para calcular o equilíbrio líquido-líquido em sistemas quaternários compostos por óleo de soja, ácidos graxos, etanol e água, a fim de obter novos parâmetros MTC capazes de prever esse equilíbrio em sistemas envolvendo óleo vegetal, ácidos graxos, etanol e água.

Materiais e Métodos

Modelagem Termodinâmica

Os critérios termodinâmicos para o equilíbrio líquido-líquido de um sistema formado por duas fases líquidas (α e β) e N componentes são: (1) uniformidade de T e P entre as fases em equilíbrio e (2) igualdade de potenciais químicos de cada espécie ao longo das duas fases. Empregando o conceito de coeficientes de fugacidade, é possível expressar os critérios de equilíbrio líquido-líquido da seguinte maneira:

$$x_i^\alpha \hat{\phi}_i^\alpha = x_i^\beta \hat{\phi}_i^\beta; \quad (i = 1, 2, \dots, N) \#1$$

Os coeficientes de fugacidade são obtidos a partir da equação de estado MTC (Mattedi-Castier-Tavares), que considera 2 contribuições à energia livre de Helmholtz, uma atérmica e outra residual. Todas as equações do modelo MTC podem ser vistas em (MATTEDI; TAVARES; CASTIER, 1998))

Ajustes de Parâmetros

Foram utilizados pseudocomponentes para representar o óleo de soja e os ácidos graxos comerciais. As estruturas desses pseudocomponentes foram determinadas utilizando-se dos dados experimentais fornecidos por (MOHSEN-NIA; MODARRESS; NABAVI, 2008; RODRIGUES; PEIXOTO; MEIRELLES, 2007; SANAIOTTI et al., 2010). Os subgrupos escolhidos para representar os sistemas estudados foram os seguintes: CH₃, CH₂, CH, CH=CH, COOH, CH₂COO, H₂O e EtOH.

Os cálculos para estimação de parâmetros foram realizados no Microsoft Excel, utilizando a ferramenta numérica Solver e o suplemento XSEOS através da minimização da seguinte função objetivo:

$$\text{FOBJ} = \sum_n^{NLa} \sum_i^{NCn} \left[(W_{i,n}^{OP \text{ exp}} - W_{i,n}^{OP \text{ calc}})^2 + (W_{i,n}^{AP \text{ exp}} - W_{i,n}^{AP \text{ calc}})^2 \right] + \left[(\rho_{i,n}^{OP \text{ exp}} - \rho_{i,n}^{OP \text{ calc}})^2 + (\rho_{i,n}^{AP \text{ exp}} - \rho_{i,n}^{AP \text{ calc}})^2 \right] \#2$$

onde NLa é o número total de linhas de amarração de cada grupo; NCn é o número total de componentes n ; $W_{i,n}$ denota as frações mássicas; $\rho_{i,n}$ denota as densidades; os sobrescritos OP e AP denotam as fases rica em óleo e a fase rica em álcool, respectivamente; os sobrescritos exp e $calc$ denotam dados experimentais e dados calculados, respectivamente. Durante o procedimento de ajuste de parâmetros também foi calculado a raiz quadrada do erro quadrático médio (RMSE) entre as frações mássicas e as densidades experimentais e calculados, usando das equações (Eq.3) e (Eq.4):

$$\text{RMSE\%} = 100. \sqrt{\frac{\sum_n^{NLa} \sum_i^{NCn} \left[(W_{i,n}^{OP \text{ exp}} - W_{i,n}^{OP \text{ calc}})^2 + (W_{i,n}^{AP \text{ exp}} - W_{i,n}^{AP \text{ calc}})^2 \right]}{2NLa \cdot NCn}} \#3$$

$$\text{RMSE}\rho\% = 100. \sqrt{\frac{\sum_n^{NLa} \sum_i^{NCn} \left[(\rho_{i,n}^{OP \text{ exp}} - \rho_{i,n}^{OP \text{ calc}})^2 + (\rho_{i,n}^{AP \text{ exp}} - \rho_{i,n}^{AP \text{ calc}})^2 \right]}{2NLa \cdot NCn}} \#4$$

Resultados e Discussões

Para a estimação dos parâmetros de interação B^{ma} e u_0^{ma} da equação MTC foram utilizados dados experimentais de (SANAIOTTI et al., 2010) e de (RODRIGUES; PEIXOTO; MEIRELLES, 2007), que apresentaram um desvio da fração mássica de 2,88% e 5,8%, respectivamente. Já no sistema de validação com dados experimentais de (MOHSEN-NIA; MODARRESS; NABAVI, 2008), composto por óleo de soja e ácido linoleico comercial, o desvio da fração mássica foi de 0,98%.

Na Tabela 1 estão dispostos os 72 parâmetros de interação MTC (36 parâmetros B^{ma} e 36 parâmetros u_0^{ma}) calculados neste trabalho a partir da correlação de 40 tie-lines de dados experimentais.

Tabela 1. Matriz dos parâmetros de interação da equação MTC.

	CH ₃	CH ₂	CH	CH=CH	H ₂ O	COOH	CH ₂ COO	EtOH
$B^{ma}(K)$								
CH ₃	7,8	3,2	-53,4	5,0	5000	-5000	2274,1	5000
CH ₂	3,2	-3,4	2280,2	4591,8	-3,1	1141,8	4772,5	282,0
CH	-53,4	2280,2	-7,8	10,7	102,1	-2910,4	4163,7	511,6
CH=CH	5,0	4591,8	10,7	195,2	131,7	3055,2	1579,9	438,5
H ₂ O	5000	-3,1	102,0	131,7	-41,2	2,9	210,2	-2,5
COOH	-5000	1147,8	-2910,4	3055,3	2,9	49,2	-0,8	713,3
CH ₂ COO	2274,1	4772,5	4163,7	1579,9	210,2	-0,8	154,8	19,6
EtOH	5000	282,0	511,6	438,5	-2,5	713,3	19,6	-0,6
$u_0^{ma}(K)$								
CH ₃	-225,4	-246,6	-369,3	7000	1393,9	-824,2	2713,6	3507,3
CH ₂	-246,6	-285,1	4563,9	2235,7	7000	5381,1	1262,4	4554,7
CH	-369,3	4563,9	-225,4	7000	-6984,8	-2060,5	3619,2	-3130,9
CH=CH	7000	2235,6	7000	6961	6999,9	5381,1	5381,1	3909,6
H ₂ O	1393,9	7000	-6984,7	7000	6277,4	7000	-1351,0	7000
COOH	-824,2	5381,1	-2060,5	5381,2	7000	7000	7000	6992,4
CH ₂ COO	2713,6	1262,4	3619,2	5381,1	-1351,0	7000	6997,0	7000
EtOH	3507,3	4554,7	-3130,9	3909,6	7000	6992,4	7000	7000

A investigação do equilíbrio líquido-líquido (ELL) no sistema contendo óleo de soja, ácidos graxos livres comerciais, etanol e água resultou em resultados promissores, com correlações e previsões precisas, conforme demonstrado nos Diagramas 1(a). Além disso, a baixa discrepância entre os valores previstos e experimentais validou eficazmente os parâmetros como evidenciado no Diagrama 1(b), resultado do procedimento de validação.

Conclusões

Este estudo alcançou uma correlação e previsão bem-sucedidas do equilíbrio líquido-líquido em um sistema quaternário envolvendo óleo de soja, ácidos graxos, etanol e água. O baixo desvio médio entre os valores previstos e experimentais destaca a confiabilidade dos parâmetros da equação de estado MTC obtidos. Essa pesquisa contribui com informações valiosas sobre o comportamento termodinâmico

de sistemas multicomponentes complexos, abrindo portas para futuros estudos e aplicações em diversas indústrias.

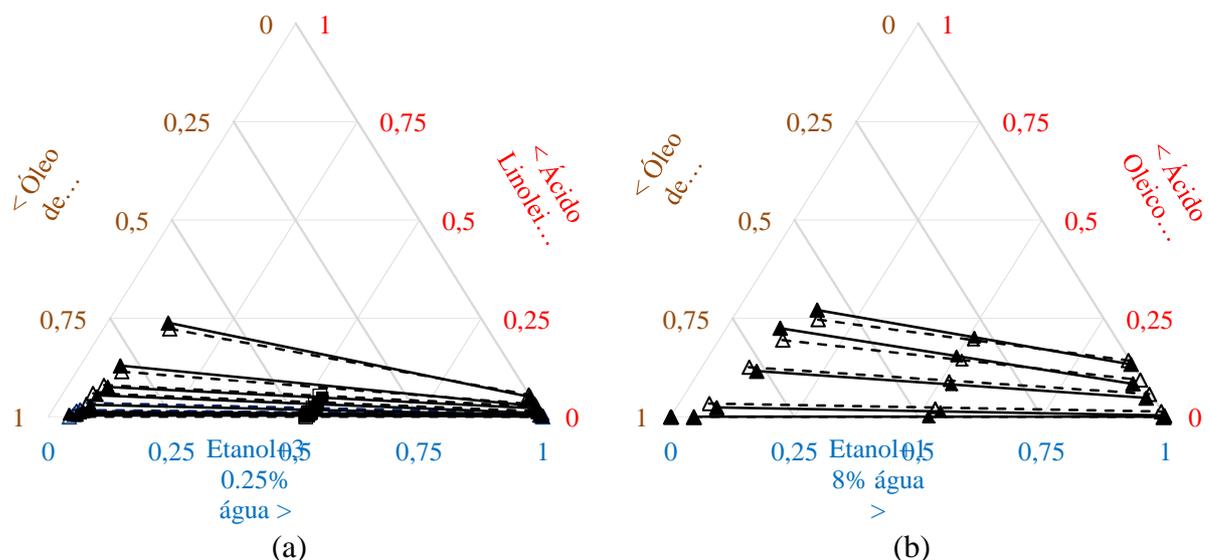


Figura 1: Diagramas ternários com dados experimentais (a) (RODRIGUES; PEIXOTO; MEIRELLES, 2007); (b) (MOHSEN-NIA; MODARRESS; NABAVI, 2008) e tie-lines calculadas; (Linhas tracejadas: dados experimentais; Linhas contínuas: dados calculados neste trabalho)

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq e Fundação Araucária pelo apoio financeiro ao desenvolvimento da pesquisa.

Referências

MATTEDI, S.; TAVARES, F. W.; CASTIER, M. Group contribution equation of state based on the lattice fluid theory: Alkane–alkanol systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 142, n. 1–2, p. 33–54, jan. 1998.

MOHSEN-NIA, M.; MODARRESS, H.; NABAVI, H. R. Measuring and Modeling Liquid–Liquid Equilibria for a Soybean Oil, Oleic Acid, Ethanol, and Water System. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 85, n. 10, p. 973–978, 2008.

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

SANAIOTTI, G. et al. Densities, Viscosities, Interfacial Tensions, and Liquid–Liquid Equilibrium Data for Systems Composed of Soybean Oil + Commercial Linoleic Acid + Ethanol + Water at 298.2 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 11, p. 5237–5245, 11 nov. 2010.