

CÁLCULO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS CONTENDO ÓLEOS VEGETAIS USANDO A EQUAÇÃO DE ESTADO MTC.

Leonardo Robles Pereira (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Jacqueline Mansano Ortega Bacicheti (Coorientadora), Vladimir Ferreira Cabral (Orientador). E-mail: vfcabral@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia de Alimentos, Maringá, PR.

Área e subárea do conhecimento: Engenharia de Alimentos, Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Palavras-chave: Ácidos Graxos, Modelagem Termodinâmica, Desacidificação.

RESUMO

O presente estudo avaliou o equilíbrio líquido-líquido (ELL) em sistemas formados por óleo vegetal, ácidos graxos, etanol e água, com o intuito de estabelecer uma nova matriz de parâmetros de interação para a equação de estado Mattedi-Tavares-Castier (MTC). Dados experimentais extraídos da literatura foram empregados no ajuste desses novos parâmetros, resultando em desvios médios entre 0,69% e 1,95% ao comparar as composições calculadas com as experimentais. Esses resultados evidenciam a excelente concordância entre valores previstos e observados, consolidando a eficácia da equação MTC na descrição de sistemas envolvidos no processo de desacidificação de óleos vegetais.

INTRODUÇÃO

O refino de óleos vegetais é um processo essencial para garantir a qualidade e a segurança do produto, pois o óleo vegetal bruto contém impurezas que podem afetar sua estabilidade oxidativa, propriedades sensoriais e valor nutricional. Entre essas impurezas, destacam-se os ácidos graxos livres (AGL), que aumentam a acidez do óleo e, em níveis elevados, podem causar alterações no sabor além de possíveis efeitos sobre a digestão e o metabolismo. A remoção dos AGL é tradicionalmente realizada por processos de neutralização ou desacidificação química ou física, de acordo com o teor de AGL presente no óleo. Como alternativa, a extração líquido-líquido tem sido considerada uma técnica promissora, pois opera sob condições mais brandas de temperatura e pressão, reduzindo a perda de óleo neutro.

Para projetar e otimizar o processo de desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido, é fundamental compreender o equilíbrio líquido-líquido de sistemas que envolvem os óleos vegetais, solventes e ácidos graxos. A utilização de modelagem termodinâmica é importante para correlacionar e prever comportamentos experimentais do sistema, minimizando a realização de medidas

experimentais. A equação de estado Mattedi–Tavares–Castier (MTC) é um modelo de contribuição de grupos que se destaca pela elevada capacidade preditiva, característica essencial para lidar com os sistemas multicomponentes presentes no processo de desacidificação de óleos vegetais (Mattedi, Tavares & Castier, 2002).

Nesse contexto, o presente trabalho tem como principal objetivo utilizar a equação MTC para calcular o equilíbrio líquido-líquido em sistemas quaternários compostos por óleo de soja, ácidos graxos, etanol e água, com o objetivo de obter novos parâmetros MTC que permitam prever esse equilíbrio em sistemas graxos presentes no processo de desacidificação de óleos vegetais.

MATERIAIS E MÉTODOS

Modelagem Termodinâmica

O equilíbrio líquido-líquido foi determinado adotando-se o critério de isofugacidade, fundamentado nos coeficientes de fugacidade, conforme a Equação (1):

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

onde x_i^α e x_i^β representam as frações molares da espécie i nas fases líquidas (α e β), enquanto $\hat{\phi}_i^\alpha$ e $\hat{\phi}_i^\beta$ representam os respectivos coeficientes de fugacidade da espécie i em cada fase em equilíbrio.

Os coeficientes de fugacidade foram calculados utilizando a equação de estado MTC. Para uma descrição mais detalhada do modelo, recomenda-se a consulta a Mattedi, Tavares & Castier (2002).

Ajustes de Parâmetros

Para representar o óleo de soja e os ácidos graxos comerciais neste estudo, foram utilizados pseudocomponentes. Os subgrupos selecionados para compor os sistemas analisados foram: CH₃, CH₂, CH, CH=CH, COOH, CH₂COO, H₂O e EtOH.

A estimativa dos parâmetros foi realizada por meio de cálculos no Microsoft Excel, utilizando a ferramenta Solver e o suplemento XSEOS, com a minimização da função objetivo apresentada na Equação (2):

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

Onde NLa representa o número total de linhas de amarração para cada grupo e NCn o número total de componentes. As variáveis W^{OP} e W^{AP} correspondem, respectivamente, às frações mássicas das fases ricas em óleo (OP) e em álcool (AP), enquanto os sobrescritos exp e $calc$ indicam dados experimentais e calculados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para estimar os parâmetros de interação da equação MTC, foram empregados dados experimentais extraídos de Rodrigues, Filipini & Meirelles (2006), enquanto os estudos de Sanaiotti et al. (2010) e Mohsen-Nia, Modarress & Nabavi (2008) serviram para validar a matriz obtida. Durante o ajuste, observou-se um desvio médio de 0,69% na fração mássica. Nos sistemas de validação, o desvio médio foi de 1,95%.

Os parâmetros de interação MTC, apresentados na Tabela 1, foram obtidos a partir da correlação com dados experimentais. Conforme ilustrado na Figura 1, o modelo descreve de forma satisfatória o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas avaliados, evidenciando sua eficiência na representação de misturas quaternárias compostas por óleos vegetais, ácidos graxos, etanol e água.

Tabela 1. Matriz de interação dos parâmetros.

	CH ₃	CH ₂	CH	CH=C H	H ₂ O	COOH	CH ₂ COO	EtOH
	$B^{ma} (K)$							
CH ₃	-45,38	-281,3	-441,5	3,6425	-531,7	341,84	-576,4	-263,7
CH ₂	-281,3	506,91	-688,3	-486,3	292,11	113,23	1000	-100,9
CH	-441,5	-688,3	148,08	-106,9	-2,396	86,448	100,1	4382,2
CH=CH	3,6425	-486,3	-106,9	5000	260,06	1191,2	-51,87	397,07
H ₂ O	-531,7	292,11	-2,396	260,06	601,2	-848,4	-982	1505,2
COOH	341,84	113,23	86,448	1191,2	-848,4	52,293	110,06	14,14
CH ₂ COO	-576,4	1000	100,1	-51,87	-982	110,06	33,913	211,8
EtOH	-263,7	-100,9	4382,2	397,07	1505,2	14,14	211,8	-26,27
	$u_0^{ma} (K)$							
CH ₃	361,38	646,23	972,66	349,6	-572,7	737,9	-1496	3294,4
CH ₂	646,23	-22,53	639,52	455,55	-297,1	427259	2000	-736,8
CH	972,66	639,52	-537,5	-42,52	21,414	-289,2	2000	125,31
CH=CH	349,6	455,55	-42,52	5000	-528,7	50107	965,3	-741
H ₂ O	-572,7	-297,1	21,414	-528,7	-904	-660,2	-870,9	-258,6
COOH	737,9	427259	-289,2	50107	-660,2	132560	417,25	9990,6
CH ₂ COO	-1496	2000	2000	965,3	-870,9	417,25	2006,8	1291,2
EtOH	3294,4	-736,8	125,31	-741	-258,6	9990,6	1291,2	-2160

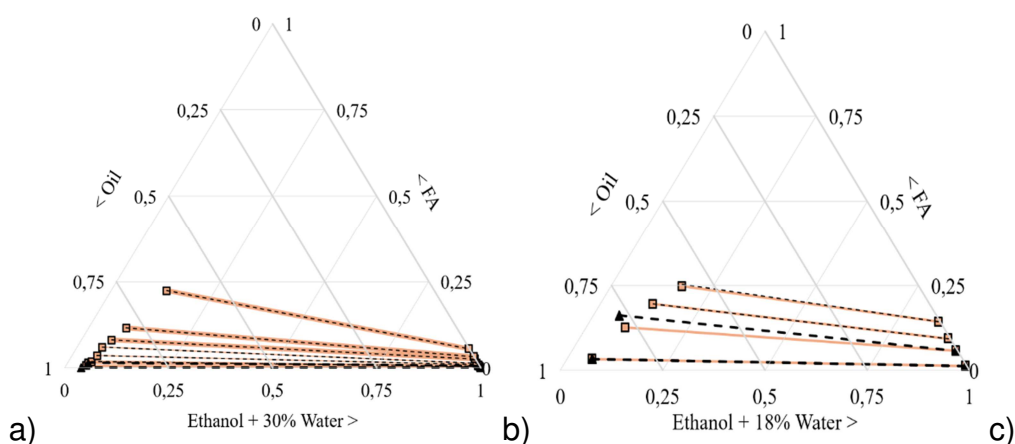


Figura 1: Cálculo do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de soja + ácido linoleico + solvente (etanol + água) a 298,2 K (a) e para o sistema óleo de soja + ácido oleico + solvente (etanol + água) a 303,2 K (b). As composições são apresentadas em fração mássica. Linhas tracejadas: dados experimentais; linhas laranjas: dados calculados. Dados experimentais de Rodrigues, Filipini & Meirelles (2006) em (a) e de Mohsen-Nia, Modarress & Nabavi (2008) em (b).

CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo demonstraram que os parâmetros ajustados para equação de estado MTC representam bem o equilíbrio líquido-líquido de sistemas quaternários composto por óleo de soja, ácidos graxos, etanol e água. O desvio médio reduzido entre os valores experimentais e calculados comprova a sua utilidade no projeto e otimização de processos de desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

- MATTEDI, S.; TAVARES, F.W.; CASTIER, M. High pressure phase equilibrium calculations for hydrocarbon systems using an equation of state based on the lattice fluid theory. **Fluid Ph. Equilib.**, Amsterdã, v. 194/197, n. 1, p. 599–607, mar. 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00678-1](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00678-1). Acesso em: 29 ago. 2025.
- MOHSEN-NIA, M.; MODARRESS, H.; NABAVI, H.R. Measuring and modeling liquid–liquid equilibria for a soybean oil, oleic acid, ethanol, and water system. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Hoboken, v. 85, n. 10, p. 973–978, ago. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11746-008-1288-9>. Acesso em: 29 ago. 2025.
- RODRIGUES, C. E. C.; FILIPINI, A.; MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibrium for systems composed by high unsaturated vegetable oils + linoleic acid + ethanol + water at 298.2 K. **J. Chem. Eng. Data**, Washington, v. 51, n. 1, p. 15–21, nov 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/je0495841>. Acesso em: 29 ago. 2025.
- SANAIOTTI, G.; RODRIGUES, C. E. C.; MEIRELLES, A. J. A. Densities, viscosities, interfacial tensions, and liquid–liquid equilibrium data for systems composed of soybean oil + commercial linoleic acid + ethanol + water at 298.2 K. **J. Chem. Eng. Data**, Washington, v. 55, n. 11, p. 5237–5245, out. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/je100824f>. Acesso em: 29 ago. 2025.