

ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA DESACIDIFICAÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA E DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

1 INTRODUÇÃO

A principal dificuldade da reutilização do óleo de fritura é o alto índice de acidez apresentado pelo óleo residual, que ocorre devido à grande quantidade de ácidos graxos liberados durante as quebras da cadeia lipídica do óleo quando este é aquecido. Matérias-primas contendo acidez maior que 0,5 % de AGL e umidade maior que 0,25 % tornam-se inadequadas para reuso (VIEIRA; SOUSA, 2018). Dessa forma, é necessário desenvolver metodologias e técnicas para a extração da acidez dos óleos residuais, de forma eficaz e economicamente competitiva.

A diferença de solubilidade de ácidos graxos e triacilgliceróis neutros em um solvente apropriado é a base da extração líquido-líquido para a desacidificação do óleo. Informações sobre o equilíbrio de fases e propriedades físicas são necessárias para projetar processos de separação envolvendo sistemas graxos (BATISTA, 2019). Neste presente trabalho, dados de equilíbrio serão relatados usando os sistemas óleo de fritura/etanol/água a 36,5 °C e 34,3 °C. Esses dados experimentais serão correlacionados com a equação de equilíbrio de Margules para a estimação de parâmetros termodinâmicos para esse sistema.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Óleos Vegetais

Como o óleo ou gordura é uma mistura complexa de uma quantidade muito grande de moléculas, é comum expressar a sua composição química em função dos ácidos graxos presentes e não dos compostos químicos efetivamente presentes na mistura.

Outra forma importante de ácidos graxos combinados nos óleos e gorduras são os fosfatídeos. Estes compostos são derivados dos triacilglicerídeos, onde pelo menos um ácido graxo é substituído pelo ácido fosfórico ou um derivado. Deve-se salientar que uma fonte oleaginosa costuma ter mais de 10 ácidos graxos diferentes, os quais se encontram randomicamente ligados à glicerina. Ou seja, nos óleos e gorduras existe uma quantidade muito grande de derivados de ácidos graxos (BATISTA, 2019).

2.2 Caracterização físico-química dos óleos vegetais

A determinação das características físico-químicas dos óleos vegetais é essencial para a determinação de parâmetros, adequações de materiais e modelos termodinâmicos, e estes procedimentos são propostos pelos órgãos fiscalizadores nacionais (ANP, ANVISA) e mundiais (ASTM, AOAC).

As principais características físico-químicas dos óleos vegetais são: massa específica, umidade, índice de saponificação e índice de acidez. A massa específica é uma propriedade que relaciona a massa e o volume ocupado pelo óleo, quanto maior o comprimento da cadeia carbônica maior será a densidade. A umidade, parâmetro que quantifica o percentual de água nos materiais, a elevada quantidade nos óleos vegetais favorece a saponificação, e pode consumir o catalisador na transesterificação alcalina, o índice de acidez é utilizado para determinar o percentual de ácidos graxos livres nas amostras (BATISTA, 2019).

Essas características irão determinar quais procedimentos deverão ser feitos para o melhor aproveitamento dos óleos vegetais. A remoção de ácidos graxos livres (desacidificação) é a etapa mais difícil do processo de purificação do óleo. A desacidificação

de óleos é realizada industrialmente por métodos químicos, físicos ou miscelares (BATISTA, 2019).

2.3 Equilíbrio líquido-líquido

Nos últimos anos, o equilíbrio líquido-líquido (LLE) ganhou grande interesse na tecnologia química. Devido ao custo crescente de energia, novos processos de separação baseados em extração líquido-líquido estão ficando mais atraentes. Também pode ser possível operar processos conhecidos em novas condições, necessitando de verificações para a estabilidade da fase líquida em vários pontos do processo, daí a necessidade de calcular e prever composições que podem ser calculadas usando modelos de energia livre de Gibbs em excesso (BATISTA, 2019).

Em algumas faixas de composições, muitos pares de espécies químicas, quando misturadas se dividem em duas fases líquidas com composições diferentes. Se cada espécie pura existe como líquido na temperatura do sistema, temos que:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1)$$

Para estimar o coeficiente de atividade no equilíbrio líquido-líquido, é necessário escolher uma expressão analítica termodinamicamente consistente, a qual relaciona o coeficiente de atividade à fração molar (BATISTA, 2019).

2.4 Especificando o critério de equilíbrio

O critério de equilíbrio dos sistemas reativos tem por base a segunda lei da termodinâmica, mais especificamente o princípio do aumento da entropia. Para os sistemas adiabáticos, o equilíbrio químico é estabelecido quando a entropia do sistema reativo atinge um máximo. Entretanto, a maioria dos sistemas reativos encontrados na prática não é adiabática. Portanto, precisamos desenvolver um critério de equilíbrio que se aplique a qualquer sistema reativo (CENGEL, 2007).

Usa-se então, uma combinação da primeira e da segunda leis para desenvolver uma nova propriedade, energia de Gibbs, G . Essa propriedade é útil porque, olhando apenas a energia de Gibbs de cada fase do sistema, podemos determinar se ou a fase é mais estável ou, alternativamente, se as duas fases podem coexistir em equilíbrio (KORETSKY, 2012).

Portanto, uma reação química a uma temperatura e a uma pressão especificadas avança na direção da diminuição da função de Gibbs. A reação para e o equilíbrio químico é estabelecida quando a função de Gibbs atinge um valor mínimo. Portanto, o critério do equilíbrio químico pode ser expresso como (CENGEL, 2007):

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (2)$$

Ao se misturar duas ou mais substâncias, define-se dG_t como a diferença entre a energia livre de Gibbs da solução e a dos compostos puros. Se $dG_t < 0$, forma-se uma solução monofásica estável; porém se $dG_t > 0$, a solução homogênea é instável e o sistema se vê "obrigado" a se dividir em duas ou mais fases, a fim de minimizar a energia livre de Gibbs (BATISTA, B. F, 2019). Assim, se formam sistemas bifásicos ou até multifásicos.

O estado intensivo de um sistema PVT (pressão/volume/temperatura), constituído por N^* espécies químicas e π fases em equilíbrio, é caracterizado pelas variáveis intensivas, temperatura T , pressão P , e por N^*-1 frações molares em cada fase. O número de equações do equilíbrio de fases independentes é $(\pi - 1) (N^*)$. A diferença entre o número de variáveis da regra das fases e o número de equações independentes relacionando-as é

o número de variáveis que podem ser especificadas de forma independente, chamado de grau de liberdade do sistema F , determinado de acordo com a Equação 3.

$$F = 2 - \pi + N^* \quad (3)$$

A energia de Gibbs parcial molar é uma grandeza que recebe a denominação de potencial químico, μ_i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{i \neq 1}} \quad (4)$$

As múltiplas fases nas mesmas T e P estão em equilíbrio de forma que o potencial químico de cada espécie é o mesmo em todas as fases (CENGEL, 2007).

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (5)$$

2.5 Conhecer o coeficiente de atividade

A fim de calcular o coeficiente de atividade da fase líquida, usualmente são empregados modelos derivados de expressões dadas para a energia livre em excesso G^E . Em dada temperatura, a energia livre de Gibbs em excesso é função da composição do sistema, e em menor grau, da pressão, sendo que para pressões baixas e moderadas a dependência da pressão pode ser desprezada.

Por conseguinte, os modelos adotados para representação do coeficiente de atividade da fase líquida ficam em função da temperatura e composição do sistema. Esses modelos levam em conta a energia de interação entre as moléculas, expressa na forma de parâmetros binários, bem como a organização das mesmas na mistura (BATISTA, 2019).

O coeficiente de atividade, por definição, é o fator multiplicativo que generaliza a equação de solução ideal para real. Dessa forma (BATISTA, 2019),

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (6)$$

$$G_i^{-E} = RT \ln \gamma_i \quad (7)$$

2.6 Extração líquido-líquido

A extração líquido-líquido para refino de óleo é baseada na diferença de solubilidade de ácidos graxos livres e triacilgliceróis neutros (componentes principais de óleos vegetais) em um solvente apropriado (BATISTA, 2019).

O processo de extração líquido-líquido envolve a transferência de massa de componentes entre duas fases líquidas imiscíveis, sendo que a forma mais simples envolve a transferência de um componente (soluto) entre as fases líquidas. A transferência de um componente dissolvido (soluto) entre as fases pode ser favorecida pela adição de agentes que favoreçam a separação de fases e/ou também pela utilização de reações química entre soluto e solvente (BATISTA, 2019).

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 adequado ao processo o (BATISTA, 2019).

Os álcoois de cadeia curta têm sido os solventes preferencialmente usados para extrair os ácidos graxos presentes nos óleos vegetais em temperaturas próximas a ambiente, pois nessas condições são pouco miscíveis no óleo e têm razoável capacidade de extração. Além disso, devido a grande diferença de pressão de vapor entre esses álcoois e os óleos, o solvente pode ser facilmente recuperado e eliminado através de evaporação (BATISTA, 2019).

O uso da extração por solvente para a desacidificação de óleos vegetais foi proposto pela primeira vez por Bollmann (BOLLMANN, 1921). Nesta patente, o autor sugere o uso de álcool metílico, álcool etílico, álcool amílico, acetona ou éster acético diluído ou não com água.

2.7 Modelos de G^E e coeficientes de atividade

Dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas contendo óleos vegetais e ácidos graxos são relativamente escassos na literatura, mas essa informação é essencial para o estudo a desacidificação de óleos comestíveis por extração com solventes. O presente trabalho relata dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo residual de fritura + ácidos graxos livres + solvente + água. O conjunto de dados experimentais foi usado para ajustar os parâmetros do modelo de Margules para sistemas ternários, tendo como vantagem em relação aos outros modelos a sua simplicidade e a rapidez com que se obtém o resultado, de acordo com a metodologia descrita por (SILVA, 1965).

Modelo de Margules

A generalização das equações de Margules e de van Laar aplicáveis a sistemas ternários são suficientemente apropriadas para correlacionar os dados experimentais. Para o componente 1 as equações de Margules é expressa de acordo com a Equação 8 (SILVA, 1965).

$$\begin{aligned} \log \gamma_1 = & x_2^2 [A_{12} + 2x_1(A_{21} - A_{12}) + x_3^2 [A_{13} + 2x_1(A_{31} - A_{13})]] \\ & + x_2x_3 [A_{21} + A_{13} - A_{32} + 2x_1(A_{31} - A_{13}) + 2x_3(A_{32} - A_{23})] \\ & - C(1 - 2x_1) \end{aligned} \quad (8)$$

A constante C determina-se a partir de dados ternários. Se não dispuser destes dados está constante pode calcular-se pela Equação 9.

$$C = \frac{1}{2} [A_{21} - A_{12} + A_{31} - A_{13} + A_{32} - A_{23}] \quad (9)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Metodologia das análises físico-químicas do óleo

O óleo residual de fritura foi coletado de um vendedor autônomo de batata frita, localizado na Praça da Criança, da cidade de Marabá. Foi usado óleo de soja, da marca ABC e utilizado no processo de fritura por duas noites seguidas. As análises e procedimentos foram realizadas no LADEQ II (Laboratório Didático de Engenharia Química II), e a determinação de umidade realizado na Usina de Engenharia de Minas e Meio Ambiente. Antes da realização de qualquer análise e procedimento, o óleo foi devidamente

filtrado e homogeneizado. A caracterização físico-química foi realizada para o óleo *in natura* e o residual.

Densidade à 25°C

A densidade dos óleos *in natura* e residual de fritura foram determinadas segundo o método oficial AOCS Cc 10c-95 em quintuplicata e inicialmente, foi necessário realizar a calibração do picnômetro. A densidade do óleo *in natura* foi realizada em um picnômetro de 10 mL e para o óleo residual de fritura e as fases de equilíbrio foi usado um picnômetro de 5 mL. As massas foram medidas utilizando balança analítica (Even/Modelo EVA-220B-BI, com precisão de 0,0001g) em quintuplicata.

Determinação do índice de acidez

O índice de acidez dos óleos foi determinado segundo o método modificado AOCS Ca 5a-40 em quintuplicata. Para a determinação do índice de acidez titulável foi utilizada uma solução de NaOH 0,1 N padronizada com biftalato de potássio, segundo a metodologia descrita em (A.O.C.S, 2009).

Determinação de umidade

A umidade dos óleos foi determinada a partir do método oficial AOCS Cc 17-95 em quintuplicata.

3.2 Procedimento do estudo de equilíbrio líquido-líquido

Os experimentos de equilíbrio líquido-líquido foram realizados seguindo a mesma metodologia descrita em Gonçalves *et al.* (GONCALVES, 2002), com modificações. O sistema graxo foi misturado ao solvente etanólico, para determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido necessários para ajustar os parâmetros do modelo de Gibbes em excesso de Margules, para sistemas binários e ternários. O óleo de fritura foi misturado com etanol aquoso contendo 8,23 % de água.

Células de equilíbrio semelhantes as descritas por Silva *et al.* (SILVA 1997) foram utilizadas para a determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido. A temperatura da célula foi controlada com um banho termostático (Modelo NT 245, com precisão de 0,1K). E monitorada com termômetros com subdivisões de 0,1 K. A quantidade inicial dos componentes foi determinada pela pesagem em uma balança analítica (Even/Modelo EVA-220B-BI, com precisão de 0,0001g), dessa forma foi possível determinar a composição dos pontos de mistura. A mistura foi agitada vigorosamente em um agitador orbital (Shaker de bancada, modelo NT 712) à 180rpm durante 1 hora e 30 minutos.

Após a agitação, o sistema foi deixado em repouso por pelo menos 20 horas, a temperatura controlada. Após esse tempo, as duas fases líquidas tornaram-se opticamente distinguíveis e com interface bem definida.

Foram retiradas aliquotas de aproximadamente 6 mL de cada fase. Na fase oleica, a concentração de ácidos graxos livres foi determinada utilizando titulação potenciométrica (Método AOCS modificado Ca 5a-40), o solvente foi determinado por evaporação em estufa e a concentração de água foi determinada por balanço de massa. Na fase etanólica, foi determinado a densidade pelo método oficial AOCS Cc 10c-95 e a composição de água, ácidos graxos livres e solvente, através de balanço de massa por componente.

O teste foi realizado na temperatura de 36, 5°C, com as proporções de óleo e etanol descritas na Tabela 1.

Tabela 1 - Volume de óleo e etanol utilizados no procedimento experimental
a temperatura controlada de 36,5°C ±1°C

Amostras	$V_{\text{óleo}}$ (mL)	V_{etanol} (mL)
1	10	90
2	20	80
3	30	70
4	40	60
5	50	50
6	60	40
7	70	30
8	80	20
9	90	10

Fonte: Próprio Autor.

A estimação de parâmetros termodinâmicos para o sistema triglicerídeos/ácidos graxos livres/solvente foi realizada pelo método de minimização de mínimos quadráticos. Este método corresponde a minimização da soma dos quadrados das diferenças (erros) entre os valores reais e os estimados.

Geralmente, dados de um determinado modelo são tratados facilmente quando as relações entre as variáveis são do tipo lineares ou linearizáveis. Quando não há a possibilidade de se recorrer à linearização, a estimativa de parâmetros se inicia com a definição de uma função objetivo adequada. Esta função representa, em última análise, os desvios entre a predição do modelo e os dados experimentais, os quais se deseja que sejam os menores possível (BATISTA, 2019).

A função objetivo mais largamente empregada é a dos mínimos quadrados. Os métodos de minimização da soma dos quadrados dos desvios enquadram-se em duas categorias básicas: 1) Procedimento de minimização utilizando derivadas; 2) Procedimento de busca do mínimo (BATISTA, 2019).

A estimação dos parâmetros foi realizada com a utilização do software Microsoft Excel, utilizando o método de determinação coeficientes de atividade descrita por (SILVA, 1965) e o erro foi determinado pela Equação 10.

$$Erro = (X1_{exp}^{\alpha} - X1_{teó}^{\alpha})^2 \quad (10)$$

Onde, $X1_{exp}^{\alpha}$ corresponde a fração molar do componente 1 (triglicerídeos) determinada experimentalmente e $X1_{teó}^{\alpha}$ a fração molar do componente 1 determinado a partir da estimação de parâmetros.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização físico-química do óleo in natura e o residual de fritura

A partir da caracterização físico-química do óleo *in natura* e do óleo residual de fritura, foi possível observar a diferença de cores entre os dois tipos de óleo. O óleo de soja refinado apresentou uma coloração amarelo claro, e o óleo residual de fritura apresentou uma coloração mais escura, em tom marrom. No geral os óleos mais escuros apresentaram maior acidez, devido a degradação do mesmo. Os alimentos com alto teor de água podem aumentar a taxa das reações hidrolíticas, aumentando assim, o índice de acidez além de produzir pigmentos que escurecem os alimentos e podem ser assimilados pelo óleo alterando sua cor (BATISTA, 2019).

A tabela 2 demonstra os valores das características físico-químicas do óleo *in natura* e óleo residual de fritura que foram determinadas pelas metodologias descritas anteriormente.

Tabela 2 - Características físico-químicas dos óleos *in natura* e residual de fritura, densidade em g/cm³, acidez (%) e umidade (%).

Óleo in natura				Óleo residual de fritura			
Densidade	Acidez	IA	Umidade	Densidade	Acidez	IA	Umidade
0,91633	0,05943	0,1183	0,0700	0,922314	1,0117	2,0133	0,1813

Fonte: Próprio Autor.

O nível aceitável de ácidos graxos livres em óleos de fritura é de até 1% (p/p) (A.O.C.S,1993).

A figura 1 identifica as amostras do primeiro teste após a agitação na temperatura de 36,5°C. Após 20 horas no banho maria, foi determinado as composições de cada fase.

Figura 1 – Nove amostras e suas determinadas composições após a agitação na temperatura de 36,5°C±1°C



Fonte: próprio autor.

4.2 Caracterização físico-química das fases oleica e etanólica

As análises foram realizadas em duplicata para cada amostra, de acordo com a Tabela 3, após o equilíbrio líquido-líquido.

Tabela 3 - Determinação de acidez e do teor de solvente/água da fase oleica e densidade e porcentagem de água da fase etanólica.

Fase Oleica				Fase Etanólica	
Amostras	Acidez	IA	Teor solvente (%)	Densidade(g/cm ³)	Água (%)
1	0,7078	1,4084	1,4228	0,8031	7,2647
2	0,4604	0,9162	2,0231	0,8064	7,0094
3	0,4763	0,9477	4,3436	0,8084	8,1035
4	0,8964	1,7839	5,0690	0,8078	7,8847
5	0,7177	1,4282	4,9544	0,8101	8,7235
6	0,6636	1,3206	5,6348	0,8095	8,5047
7	1,1157	2,2203	4,9702	0,8151	10,5470
8	1,009	2,0079	3,6065	0,8204	12,6194
9	0,5748	1,144	3,2447	0,8218	13,1587

Fonte: Próprio Autor.

4.3 Sistemas de equilíbrio líquido-líquido

Os sistemas foram considerados compostos por um único triacilglicerol, um ácido graxo representativo com a massa molecular do ácido oleico comercial, etanol e água. Esta abordagem supõe que os diferentes triacilgliceróis presentes no óleo residual se comportam de maneira muito semelhante no sistema líquido-líquido em análise, da mesma maneira que foi realizado por Rodrigues e Antoniassi, 2003.

O estudo foi realizado para a previsão dos valores das frações mássicas e molares, utilizando os valores de massa molar de ácidos graxos livre média (282,711g/mol), de triacilglicerídeos (886,665g/mol) de acordo com (ALVES; PACHECO, 2014) e de solvente (32,0426g/mol) de acordo com a média da massa molar de água e etanol, de cada componente em ambas as fases do sistema ternário.

Tabela 3 - Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido Ternário em Frações de Massa para o Sistema Triglicerídeos (1) + Ácidos Graxos Livres (2) + Solvente (3) + Água (4) à 36,5°C

Composição Geral			Fase Oleica			Fase etanólica		
100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w ₄	100w ₂	100w ₃
11,6304	0,1189	88,2507	97,8700	0,7080	1,4228	7,2648	0,0396	92,6956
22,3472	0,2284	77,4244	97,5200	0,4600	2,0232	7,0095	0,0718	92,9186
31,8224	0,3252	67,8523	95,1801	0,476	4,3436	8,1036	0,0677	91,8287
42,8272	0,4377	56,7350	94,0343	0,896	5,0690	7,8848	0,0090	92,1062
52,1849	0,5333	47,2816	94,3279	0,718	4,9544	8,7236	0,03032	91,2461
61,7960	0,6315	37,5724	93,7016	0,664	5,6348	8,5047	0,0394	91,4559
71,4861	0,7306	27,7832	93,9141	1,116	4,9702	10,5470	-0,0201	89,4730
80,9615	0,8274	18,2110	95,3845	1,009	3,6065	12,6194	-0,0041	87,3847
89,9608	0,9194	9,1196	96,1805	0,575	3,2448	13,1587	0,0514	86,7899

Fonte: Próprio Autor.

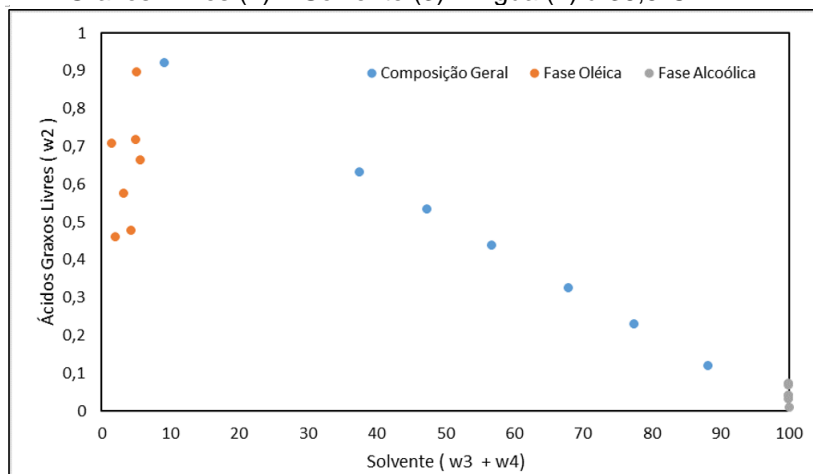
A partir da Tabela 3, pode-se observar que a transferência de ácidos graxos livres para o solvente não foi muito eficaz, porém aceitável em relação ao índice de acidez presente inicialmente na amostra. Isso se deu devido a utilização de um solvente etanólico hidratado, além da quantidade de água presente no óleo residual de fritura, provocando um alto impacto no equilíbrio líquido-líquido, principalmente na diminuição da solubilidade mútua de óleo-álcool, ampliando a faixa de concentração da separação de fases e devido a ineficiência da agitação das amostras (BATISTA, 2019).

De acordo com a Figura 2, nota-se em azul, os pontos de mistura do sistema, os alaranjados e cinzas, a fase oleica e fase etanólica, respectivamente. Devido aos baixos valores de transferências e composições dos ácidos graxos livres, não se pode observar de maneira adequada o alinhamento entre as fases.

A determinação de parâmetros termodinâmicos foi realizada transformando as frações mássicas em frações molares, da fase oleica (alpha) e fase etanólica (beta) e obteve-se os valores de coeficiente de atividade do componente 1 (triacilglicerídeo) na fase alpha e beta de acordo com a Tabela 4 e os parâmetros de Margules de acordo com a Tabela 5.

Em relação ao teste, foram retirados os resultados das amostras 7 e 8, devido a ineficácia da extração da acidez, porém a implementação do método de margules para o sistema ternário nas demais amostras foi satisfatório, observando a proximidade dos valores reais e teóricos da composição do componente 1, tendo como melhores resultados as amostras 1, 3, 6 e 9 verificando pequenos valores de erro.

Figura 2 – Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido Ternário em Frações de Massa para o Sistema Triglicerídeos (1) + Ácidos Graxos Livres (2) + Solvente (3) + Água (4) à 36,5°C.



Fonte: Próprio Autor.

Tabela 4 - Dados calculados para o triacilglicerídeo junto a dado experimental à 36,5°C.

Amostras	γ_1^α	γ_1^β	$X1_{exp}^\alpha$	$X1_{teó}^\alpha$	Erro
1	0,1753	2790,9	0,7018	0,7152	0,00018
2	0,4331	2789,3	0,6293	0,5251	0,01087
3	0,4760	2789,5	0,4388	0,4498	0,00012
4	0,1004	2792,4	0,3965	0,2843	0,01261
5	0,2089	2791,4	0,3959	0,4591	0,00399
6	0,3166	2790,9	0,3722	0,3936	0,00045
9	0,2839	2790,4	0,5122	0,5728	0,00367
				Somatório	0,03190

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 5 - Parâmetros estimados do sistema ternário em frações molares para o componente 1 (triacilglicerídeo) a 36,5°C.

A12	A21	A13	A31	A32	A23	C
-1991,9	-911,079	-149,990	-21083,8	9,83318	3,44605	-9923,3

Fonte: Próprio Autor.

A Tabela 5 exemplifica os melhores resultados para os parâmetros termodinâmicos do método de margules, apesar dos valores serem pequenos, demonstraram ser mais eficazes para a aproximação do valor de $X1_{exp}^\alpha$ e $X1_{teó}^\alpha$ e consequentemente determinando o menor erro.

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho indica que a desacidificação do óleo por extração com solventes é um processo viável do ponto de vista técnico. A escolha de um solvente apropriado, em particular o etanol hidratado, mesmo com uma certa quantidade de água, não interferiu na capacidade de extração de ácidos graxos livres.

A determinação de parâmetros termodinâmicos utilizando o modelo de Margules para sistemas ternários foi satisfatória, onde os valores de composição teóricos e

experimentais mostraram uma margem de erro pequena. Nota-se a necessidade de se analisar o sistema em maiores temperaturas, aumentando a solubilidade parcial dos compostos e a determinação de parâmetros por outros métodos mais complexos como NRTL e UNIQUAC.

REFERÊNCIAS

A.O.C.S Official Method Cc 17-95 Soap in Oil, Titrimetric Method, 2009.

A.O.C.S. American oil chemist's society official method cc 10c-95, 1997.

A.O.C.S. American oil chemists society official method ca 5a-40, 2009.

A.O.C.S. Official methods and recommended practices of the american oil chemists society. Champaign, 1993.

ALVES, A. A.; PACHECO, B. T. G. Síntese do biodiesel a partir de óleo residual através da esterificação homogênea dos ácidos graxos livres e transesterificação alcalina. 2014. Monografia (Bacharel em Engenharia Química), Universidade de Alfenas, Poços de Caldas-MG, Brasil. Disponível em: <https://www.unifal-mg.edu.br/engenhariaquimica/system/files/imce/TCC_2014_1/Andressa%20e%20Barbara.pdf>. Acesso em: 18 abr 2021.

BATISTA, B. F. Estudo do Equilíbrio Líquido-Líquido do Sistema Óleo de fritura/Etanol/Água e Determinação de Parâmetros Termodinâmicos: Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia Química. Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá – PA, jul, 2019.

Bollmann, H.: US19211371342 (1921).

BOURAYOU E. N., M. A. H. G. A. Modeling of liquid liquid equilibrium data and estimation of new binary interaction parameters for nrtl model for the quaternary system water/ethanol/1- butanol / kcl at 298.15k. Journal of Polytechnic, v. 1, n. 1, 2016. Acesso em: 18 abr 2021.

CENGEL, M. A. B. Y. A. Thermodynamics. 7. ed. [S.l.]: McGraw-Hill Science/bookman, 2007. Acesso em: 18 abr 2021.

GONCALVES C.B.; BATISTA, E. M. A. Liquid-liquid equilibrium data for the system corn oil + oleic acid + ethanol + water at 298.15 k. Journal of Chemical Engineering, v. 47, n. 416-420, 2002. Acesso em: 17 abr 2021.

KORETSKY, M. D. Engineering and Chemical Thermodynamics. 2. ed. Wiley, 2012. ISBN 0470259612, 9780470259610. Disponível em: <<http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=fd4b38bd0495d784b4e56e3062336cc7>>. Acesso em: 18 abr 2021.

RODRIGUES C.E. C.; ANTONIASSI, R. M. A. Equilibrium data for the system rice bran oil + fatty acids + ethanol + water at 298.2 k. American Chemical Society, v. 1, n. 1, 2003. Acesso em: 17 abr 2021.

SILVA L. H. M.; COIMBRA, J. S. M. A. J. A. Equilibrium phase behavior of poly(ethyleneglycol) + potassium phosphate+ water two phase systems at various ph and temperatures. J. Chem. Eng., v. 1, n. 398-401, 1997. Acesso em: 17 abr 2021.

SILVA, A. Equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários e ternários- métodos de correlação e previsão de dados. Rev. Port.Quím., v. 7, n. 17, 1965.

VIEIRA J.S.C.; SOUSA, T. R. L. L. A. R. C. M. C. Esterificação e transesterificação homogênea de Óleos vegetais contendo alto teor de Ácidos graxos livres. Química Nova, v. 1, n. 1, 2018.

STUDY OF LIQUID-LIQUID BALANCE FOR DEACIDIFYING RESIDUAL FRYING OIL AND DETERMINING THERMODYNAMIC PARAMETERS

Abstract: *The need to seek alternative means of energy generation has provided studies on the use of renewable resources, in addition to recycling waste materials. Vegetable oils can be de-acidified through conventional processes such as physical and chemical refining. The present work sought to study the de-acidification of residual frying oil through liquid-liquid extraction, in addition to the analysis of liquid-liquid balance between the phases of the triglycerides / free fatty acids / solvent / water system, carried out with a test of nine samples, each with a known composition of residual frying oil and hydrated ethanol at a controlled temperature of 36.5°C. The densities of the samples were performed by the official AOCS Cc 10c-95 method, the acidity index by the modified AOCS Ca 5a-40 method and moisture by the official AOCS Cc 17-95 method. Deacidification proved to be efficient in relation to the amount of free fatty acids present in the residual frying oil. The determination of parameters by the Margules method for ternary systems was also efficient, but the need to implement more complex methods for the determination of thermodynamic parameters for the system is evaluated.*

Keywords: Deacidification. Residual oil. Liquid-liquid balance.