

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS AVANÇADO DE POÇOS DE CALDAS

CELSO FERREIRA FÉLIX

**ESTUDO DA SOLUBILIDADE DE ÁCIDOS GRAXOS EM SOLVENTES
ORGÂNICOS USANDO O SIMULADOR COMPUTACIONAL DWSIM**

Poços de Caldas/MG

2021

CELSO FERREIRA FÉLIX

**ESTUDO DA SOLUBILIDADE DE ÁCIDOS GRAXOS EM SOLVENTES
ORGÂNICOS USANDO O SIMULADOR COMPUTACIONAL DWSIM**

Dissertação de Mestrado apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Alfenas, *campus* Poços de Caldas.

Área de concentração: Engenharia de Produtos e Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Corrêa Basso

Poços de Caldas/MG

2021

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

Félix, Celso Ferreira.
F316e Estudo da solubilidade de ácidos graxos em solventes orgânicos
usando o simulador computacional DWSIM / Celso Ferreira Félix. –
Poços de Caldas/MG, 2021.

84 f. –

Orientador(a): Rodrigo Corrêa Basso.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade
Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2021.

Bibliografia.

1. Solubilidade. 2. Ácidos Graxos. 3. Extração por solventes. I.
Basso, Rodrigo Corrêa. II. Título.

CDD – 660

Ficha Catalográfica elaborada por Thaís Aparecida de Lima
Bibliotecária-Documentalista CRB6/3032

CELSO FERREIRA FÉLIX

ESTUDO DA SOLUBILIDADE DE ÁCIDOS GRAXOS EM SOLVENTES ORGÂNICOS USANDO O SIMULADOR COMPUTACIONAL DWSIM

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Engenharia Química.

Aprovada em: 10 de novembro de 2021.

Prof. Dr. Rodrigo Corrêa Basso
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Flávio Augusto Dias de Oliveira
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Sergio Andrés Villalba Morales
Instituição: Universidade Federal do Tocantins



Documento assinado eletronicamente por **Sergio Andres Villalba Morales, Usuário Externo**, em 16/11/2021, às 10:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Flávio Augusto Dias de Oliveira, Professor do Magistério Superior**, em 16/11/2021, às 16:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Corrêa Basso, Professor do Magistério Superior**, em 19/11/2021, às 17:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0619766** e o código CRC **C3830552**.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

RESUMO

A desodorização é uma etapa do processo produtivo de óleos vegetais e gera como subproduto o destilado de desodorização de óleo (DDO), uma mistura de componentes de interesse de diversas indústrias, entre eles os ácidos graxos. Diversos modos de extração e purificação desses componentes são reportados na literatura, porém a dissolução fracionada é uma alternativa mais viável e depende do conhecimento da solubilidade destes constituintes do DDO nos solventes. O ajuste de parâmetros de interação a partir de modelos termodinâmicos juntamente com a utilização de simuladores comerciais permite descrever o comportamento da solubilidade em função da temperatura utilizando poucos dados experimentais. Nesse contexto, o presente trabalho objetivou estudar a solubilidade de ácidos graxos em solventes orgânicos usando o simulador computacional DWSIM. Usando dados experimentais de temperatura e fração molar, fez-se o ajuste de parâmetros do modelo NRTL por meio da minimização da função objetivo em planilha eletrônica programada. Após essa etapa, os parâmetros foram adicionados ao DWSIM e então foi realizada as simulações dos sistemas com o propósito de avaliar se os resultados calculados eram próximos aos dados experimentais da literatura, demonstrando esse comportamento em perfis de solubilidade de fração molar por temperatura. Os parâmetros de solubilidade de Hansen foram calculados para auxiliar na explicação das interações soluto-solvente no processo de solubilização dos sistemas. Avaliando a solubilidade dos sistemas binários, obteve-se perfis de solubilidade dos resultados calculados bastante próximos com os dados experimentais, desvios médios menores que 2,5% e maior solubilidade em 2-propanol e menor em etanol. Para os sistemas ternários, também foram obtidos perfis de solubilidade dos resultados calculados que se sobrepuseram aos dados experimentais, redução da solubilidade devido ao efeito antissolvente da água e desvios médios menores que 2,0%. Analisando o sistema ácido láurico + ácido mirístico + etanol, os resultados demonstraram a nítida separação dos ácidos graxos em uma corrente líquida e uma corrente sólida, influenciada pela temperatura e vazão molar de etanol. Comparando a solubilidade entre os ácidos graxos, o ácido láurico é mais solúvel que os ácidos palmítico e esteárico e o aumento da temperatura condiciona a maior interação soluto-solvente na solubilidade dos ácidos graxos no mesmo solvente orgânico. Conclui-se que o ajuste de parâmetros do modelo NRTL e o simulador DWSIM representaram adequadamente a solubilidade dos ácidos graxos nos solventes orgânicos comparando os resultados calculados com os dados experimentais visto a convergência dos perfis de solubilidade obtidos e desvios médios menores que 2,5%.

Palavras-chave: solubilidade; ácidos graxos; simulador DWSIM; modelo NRTL; solventes orgânicos.

ABSTRACT

The deodorization is a step in the production process of vegetable oils and generates as a byproduct the oil deodorization distillate (DDO), a mixture of components of interest to various industries, including fatty acids. Several modes of extraction and purification of these components are reported in the literature, but fractional dissolution is a more viable alternative and depends on the knowledge of the solubility of these DDO constituents in solvents. The adjustment of interaction parameters from thermodynamic models together with the use of commercial simulators allows to describe the behavior of solubility as a function of temperature using few experimental data. In this context, the present work aimed to study the solubility of fatty acids in organic solvents using the computational simulator DWSIM. Using experimental data of temperature and mole fraction, the parameters of the NRTL model were fitted by minimizing the objective function in a programmed spreadsheet. After this step, the parameters were added to DWSIM and then the simulations of the systems were performed in order to evaluate if the calculated results were close to the experimental data in the literature, demonstrating this behavior in solubility profiles of mole fraction by temperature. Hansen solubility parameters were calculated to assist in explaining the solute-solvent interactions in the solubilization process of the systems. Evaluating the solubility of the binary systems, the solubility profiles of the calculated results were very close to the experimental data, with average deviations of less than 2,5% and higher solubility in 2-propanol and lower in ethanol. For the ternary systems, solubility profiles of the calculated results were also obtained that overlapped with the experimental data, reduced solubility due to the antisolvent effect of water and average deviations less than 2,0%. Analyzing the lauric acid + myristic acid + ethanol system, the results showed the clear separation of the fatty acids into a liquid stream and a solid stream, influenced by the temperature and molar flow rate of ethanol. Comparing the solubility between the fatty acids, lauric acid is more soluble than palmitic and stearic acids, and increasing temperature conditions the higher solute-solvent interaction on the solubility of the fatty acids in the same organic solvent. It is concluded that the parameter fitting of the NRTL model and the DWSIM simulator adequately represented the solubility of fatty acids in organic solvents by comparing the calculated results with the experimental data since the convergence of the solubility profiles obtained and average deviations less than 2.5%.

Keywords: solubility; fatty acids; DWSIM simulator; NRTL model; organic solvents.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma de obtenção de DDOs.....	14
Figura 2 - Exemplo de gráfico ternário para parâmetros de solubilidade de Hansen.....	23
Figura 3 - Print de simulação no DWSIM	29
Figura 4 - Tela de entrada do JSON	35
Figura 5 - Tela do Flowsheet dos sistemas binários e ternários	36
Figura 6 - Diagrama de blocos da simulação dos sistemas binários	37
Figura 7 - Diagrama de blocos da simulação dos sistemas ternários.....	38
Figura 8 - Diagrama de blocos para o cálculo da fração volumétrica	39
Figura 9 - Curva de solubilidade (fração molar x temperatura) entre os resultados calculados (representados pelas linhas contínuas) e os dados experimentais do ácido láurico em etanol (■), 1-propanol (●) e 2-propanol (▲).....	42
Figura 10 - Curva de solubilidade (fração molar x temperatura) entre os resultados calculados (representados pelas linhas contínuas) e os dados experimentais do ácido palmítico em etanol (■), 1-propanol (●) e 2-propanol (▲).....	43
Figura 11 - Curva de solubilidade (fração molar x temperatura) entre os resultados calculados (representados pelas linhas contínuas) e os dados experimentais do ácido esteárico em etanol (■) e 2-propanol (▲).....	44
Figura 12 - Curva de solubilidade (fração molar x temperatura) entre os resultados calculados dos sistemas AP+(E10A) [---], AP+(E30A) [---], AP+(2P10A) [- - -], AP+(2P30A) [- - -] e os dados experimentais para os sistemas AP+(E10A) [▲], AP+(E30A) [▲], AP+(2P10A) [●] e AP+(2P30A) [●].....	48
Figura 13 - Curva de solubilidade (fração molar x temperatura) entre os resultados calculados dos sistemas AL+(E10A) [---], AL+(E30A) [---], AL+(2P10A) [- - -], AL+(2P30A) [- - -] e os dados experimentais para os sistemas AL+(E10A) [▲], AL+(E30A) [▲], AL+(2P10A) (●) e AL+(2P30A) (●)	49
Figura 14 - Composição nas correntes de saída em função da vazão molar de etanol na corrente de entrada à 285,5 K para o ácido láurico nas correntes de líquido (●) e de sólido (●) e para o ácido mirístico nas correntes de líquido (■) e de sólido (■), ambas em base livre de etanol	52
Figura 15 - Composição nas correntes de saída em função da vazão molar de etanol na corrente de entrada à 287,5 K para o ácido láurico nas correntes de líquido (●) e de sólido (●) e para o ácido mirístico nas correntes de líquido (■) e de sólido (■), ambas em base livre de etanol	52
Figura 16 - Composição nas correntes de saída em função da vazão molar de etanol na corrente de entrada à 290,5 K para o ácido láurico nas correntes de líquido (●)	

	e de sólido (●) e para o ácido mirístico nas correntes de líquido (■) e de sólido (■), ambas em base livre de etanol	53
Figura 17 -	Composição nas correntes de saída em função da vazão molar de etanol na corrente de entrada à 292,5 K para o ácido láurico nas correntes de líquido (●) e de sólido (●) e para o ácido mirístico nas correntes de líquido (■) e de sólido (■), ambas em base livre de etanol	53
Figura 18 -	Composição nas correntes de saída em função da vazão molar de etanol na corrente de entrada à 295,5 K para o ácido láurico nas correntes de líquido (●) e de sólido (●) e para o ácido mirístico nas correntes de líquido (■) e de sólido (■), ambas em base livre de etanol	54
Figura 19 -	Composição nas correntes de saída em função da vazão molar de etanol na corrente de entrada à 297,5 K para o ácido láurico nas correntes de líquido (●) e de sólido (●) e para o ácido mirístico nas correntes de líquido (■) e de sólido (■), ambas em base livre de etanol	54
Figura 20 -	Desvios entre as temperaturas experimentais e calculadas para os sistemas binários contendo ácido láurico em etanol (●), 1-propanol (●) e 2-propanol (●), ácido palmítico em etanol (▲), 1-propanol (▲) e 2-propanol (▲) e ácido esteárico em etanol (■) e 2-propanol (■)	56
Figura 21 -	Desvios entre as temperaturas experimentais e calculadas para os sistemas ternários contendo AL+(E10A) [●], AL+(E30A) [●], AL+(2P10A) [▲] e AL+(2P30A) [▲]	56
Figura 22 -	Desvios entre as temperaturas experimentais e calculadas para os sistemas ternários contendo AP+(E10A) [●], AP+(E30A) [●], AP+(2P10A) [▲] e AP+(2P30A) [▲]	57
Figura 23 -	Perfil da solubilidade do ácido láurico (●), ácido palmítico (■) e ácido esteárico (▲) em etanol e do ácido láurico (●), ácido palmítico (■) e ácido esteárico (▲) em 2-propanol	59
Figura 24 -	Perfil da solubilidade em etanol do ácido láurico (●) e ácido palmítico (■) e em 2-propanol do ácido láurico (●) e ácido palmítico (■) com 10% de água na mistura de solventes	60
Figura 25 -	Perfil da solubilidade em etanol do ácido láurico (●) e ácido palmítico (■) e em 2-propanol do ácido láurico (●) e ácido palmítico (■) com 30% de água na mistura de solventes	60
Figura 26 -	Distribuição em gráfico ternário das frações de cada contribuição (f_D , f_P , f_H) de todos os compostos estudados neste trabalho	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição dos compostos de DDO em diferentes óleos vegetais (% massa/massa).....	14
Tabela 2 - Composição de ácidos graxos em diferentes óleos vegetais (% massa/massa) .	15
Tabela 3 - Informações gerais de alguns solventes alcoólicos.....	19
Tabela 4 - Informações gerais de alguns ácidos graxos	20
Tabela 5 - Sistemas da literatura utilizados neste trabalho	33
Tabela 6 - Parâmetros de solubilidade de Hansen para os solventes puros	38
Tabela 7 - Valores de contribuição dos grupos de primeira-ordem para os parâmetros de solubilidade de dispersão, polar e ligação de hidrogênio segundo Stefanis e Panayiotou (2012)	39
Tabela 8 - Massa molar e densidade dos solventes a 25°C.....	39
Tabela 9 - Parâmetros ajustados do modelo NRTL para todos os sistemas binários com ácido láurico	40
Tabela 10 - Parâmetros ajustados do modelo NRTL para todos os sistemas binários com ácido palmítico	41
Tabela 11 - Parâmetros ajustados do modelo NRTL para todos os sistemas binários com ácido esteárico	41
Tabela 12 - Desvio médio e desvio relativo máximo entre as temperaturas experimentais e calculadas para os sistemas binários contendo ácido láurico	42
Tabela 13 - Desvio médio e desvio relativo máximo entre as temperaturas experimentais e calculadas para os sistemas binários contendo ácido palmítico	43
Tabela 14 - Desvio médio e desvio relativo máximo entre as temperaturas experimentais e calculadas para os sistemas binários contendo ácido esteárico	44
Tabela 15 - Parâmetros ajustados do modelo NRTL para todos os sistemas ternários com ácido láurico	46
Tabela 16 - Parâmetros ajustados do modelo NRTL para todos os sistemas ternários com ácido palmítico	46
Tabela 17 - Parâmetros ajustados do modelo NRTL para o sistema ternário ácido láurico + ácido mirístico + etanol.....	47
Tabela 18 - Desvio médio e desvio relativo máximo entre as temperaturas experimentais e calculadas para os sistemas ternários ácido palmítico + (etanol + água) e ácido palmítico + (2-propanol + água).....	48
Tabela 19 - Desvio médio e desvio relativo máximo entre as temperaturas experimentais e calculadas para os sistemas ternários ácido láurico + (etanol + água) e ácido láurico + (2-propanol + água)	49

Tabela 20 - Dados de fração molar dos constituintes (etanol, ácido láurico e ácido mirístico) na corrente global de entrada e dos ácidos graxos em ambas as correntes em base livre de etanol	51
Tabela 21 - Relação entre solubilidade e efeito antissolvente da água	59
Tabela 22 - Parâmetros de solubilidade do ácido láurico pelo método de Stefanis e Panayiotou (2012).....	62
Tabela 23 - Parâmetros de solubilidade do ácido mirístico pelo método de Stefanis e Panayiotou (2012).....	63
Tabela 24 - Parâmetros de solubilidade do ácido palmítico pelo método de Stefanis e Panayiotou (2012).....	64
Tabela 25 - Parâmetros de solubilidade do ácido esteárico pelo método de Stefanis e Panayiotou (2012).....	65
Tabela 26 - Dados de fração molar e fração volumétrica das misturas de solventes em ácido láurico	65
Tabela 27 - Dados de fração molar e fração volumétrica das misturas de solventes em ácido palmítico.....	66
Tabela 28 - Parâmetros de solubilidade de Hansen para as misturas de solventes com ácido láurico	66
Tabela 29 - Parâmetros de solubilidade de Hansen para as misturas de solventes com ácido palmítico.....	66
Tabela 30 - Valores das frações de cada contribuição (f_D , f_P , f_H) de todos os compostos estudados neste trabalho	67

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1	DESTILADO DE DESODORIZAÇÃO DE ÓLEO	13
2.2	COMPONENTES DOS DDOs	14
2.3	TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DOS COMPONENTES DOS DDOs	16
2.4	INTERAÇÕES MOLECULARES NO FENÔMENO DA SOLUBILIDADE	18
2.5	PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE HANSEN	20
2.6	ESTUDO DA SOLUBILIDADE DE ÁCIDOS GRAXOS EM SOLVENTES ORGÂNICOS	23
2.7	EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO	25
2.7.1	Princípios termodinâmicos	25
2.7.2	Modelos de coeficiente de atividade	27
2.8	ALGORITMOS DE AJUSTE DE PARÂMETROS DO SOLVER	28
2.9	SIMULADOR DWSIM	29
3	JUSTIFICATIVAS	31
4	OBJETIVOS	32
4.1	OBJETIVO GERAL	32
4.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	32
5	ABORDAGEM METODOLÓGICA	33
5.1	AJUSTE DE PARÂMETROS TERMODINÂMICOS	34
5.2	PROCEDIMENTOS TÉCNICOS DAS SIMULAÇÕES NO DWSIM	35
5.3	ANÁLISE DE SENSIBILIDADE EM SISTEMAS BINÁRIOS E TERNÁRIOS	36
5.3.1	Estudo de sistemas binários	36
5.3.2	Estudo de sistemas ternários	37
5.4	CÁLCULO DOS PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE HANSEN	38
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
6.1	ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA SOLUBILIDADE DE SISTEMAS BINÁRIOS	40
6.2	ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA SOLUBILIDADE DE SISTEMAS TERNÁRIOS	45
6.2.1	Sistemas com dois solventes e um soluto	47
6.2.2	Sistemas com dois solutos e um solvente	50
6.3	COMPORTAMENTO DOS DESVIOS RELATIVOS ENTRE AS TEMPERATURAS	55
6.4	COMPORTAMENTO DA SOLUBILIDADE DOS ÁCIDOS GRAXOS	58
6.5	PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE HANSEN	61
7	CONCLUSÃO	70
	REFERÊNCIAS	72

APÊNDICE A – Comparação entre os dados experimentais e os resultados calculados

77

1 INTRODUÇÃO

O processamento dos óleos vegetais é composto por um conjunto de operações voltadas à remoção de componentes visando a sua comercialização, constituindo o processo de refino (MANDARINO; ROESSING, 2001). A desodorização é uma dessas operações unitárias, gerando como subproduto o destilado de desodorização de óleo (DDO). Este resíduo tem despertado interesse de diversos segmentos químicos industriais em vista da importância econômica e das aplicações que seus componentes possuem, como por exemplo o esqualeno apresentando propriedades anticancerígenas e o uso dos ácidos graxos na produção de sabão (de GREYT; KELLENS, 2005).

Há diversas técnicas de extração e purificação de componentes dos DDOs reportadas na literatura, citando a aplicação em conjunto da saponificação, esterificação e cristalização em solventes para recuperação de fitoesteróis do óleo de soja (YAN *et al.*, 2012), a extração de esqualeno do destilado de desodorização do óleo de soja modificado utilizando CO₂ supercrítico (WOBETO, 2007) e a aplicação da técnica da destilação molecular para separar ácidos graxos livres do destilado de desodorização de óleo de soja (MARTINS *et al.*, 2005). Entretanto, estas técnicas são complexas, envolvendo muitas etapas e de alto custo, inviabilizando a aplicação em escala industrial. Diante disso, técnicas alternativas que sejam simples e de baixo custo como a dissolução fracionada devem ganhar destaque (SOUZA *et al.*, 2019).

O desenvolvimento de um processo envolvendo a dissolução fracionada parte da obtenção de dados experimentais de solubilidade em função da temperatura dos constituintes desta mistura em diversos solventes. O uso de modelos matemáticos e termodinâmicos em conjunto com o ajuste de parâmetros representam a tendência do comportamento da solubilidade dessas misturas em função da temperatura a partir de uma quantidade reduzida destes dados. Com o ajuste dos parâmetros, estes são usados diretamente em simuladores computacionais, possibilitando estudar a solubilidade de ácidos graxos em uma ampla faixa de temperatura. Os parâmetros de solubilidade de Hansen são uma maneira de avaliar a compatibilidade e solubilidade entre os ácidos graxos e solventes orgânicos (AZEVEDO, 2013).

Em vista disso, o presente trabalho visa estudar o comportamento da solubilidade de ácidos graxos em solventes orgânicos utilizando o simulador de processos químicos DWSIM.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

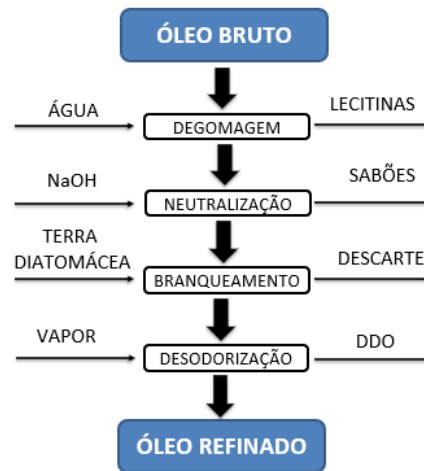
2.1 DESTILADO DE DESODORIZAÇÃO DE ÓLEO

Visando a obtenção de óleos vegetais comestíveis, estes devem passar por diversas operações unitárias de refino, iniciando pela extração do óleo, degomagem com água seguida da neutralização alcalina, branqueamento e desodorização (CERIANI, 2005). Dentre estas operações, destaca-se a desodorização, que consiste em remover as substâncias responsáveis por odores e sabores característicos, como por exemplo cetonas, aldeídos e ácidos graxos livres (BUCZENKO, 2002), que prejudicam a qualidade final do óleo.

O processo de desodorização corresponde a um esgotamento por arraste com vapor a elevadas temperaturas (acima de 200 °C) e pressão menor que 6 mmHg que favorece a volatilização dos componentes e evita a oxidação deles. Buczenko e colaboradores (2002) afirmam que os parâmetros utilizados (temperatura, pressão e tempo) devem ser otimizados com a finalidade de produzir óleos comestíveis com características desejáveis para o consumo. Devido as condições operacionais de processamento, vários compostos são removidos durante o processo de desodorização do óleo, formando quantidades significativas de um subproduto dessa etapa, o destilado de desodorização de óleo (DDO), que representa de 0,1 a 0,4% da composição da massa original (GONDIN, 2019; OLIVEIRA *et al.*, 2005; WOBETO, 2007). Ácidos graxos, fitoesteróis, monoacilgliceróis, tocóis e o esqualeno (de GREYT; KELLENS, 2005) são alguns desses componentes oriundos do DDO.

Vale destacar que a composição dos DDOs depende do óleo utilizado, do tempo de operação e das condições operacionais empregadas. O fluxograma do processo industrial que resulta na obtenção do destilado de desodorização de óleos é ilustrado na Figura 1.

Figura 1 - Fluxograma de obtenção de DDOs



Fonte: Próprio Autor (2020).

2.2 COMPONENTES DOS DDOs

O DDO é formado por uma mistura complexa de compostos, destacando hidrocarbonetos, acilgliceróis, esteróis, tocoferóis e ácidos graxos livres. Segundo Oliveira *et al.* (2005), o DD de óleo de soja é um produto heterogêneo, rico em ácidos graxos (principalmente os ácidos oleico e linoleico), esteróis totais (20%), fitoesteróis (9,13%) e tocoferóis totais (10%). Esta composição varia de acordo com o óleo vegetal utilizado. A Tabela 1 apresenta a composição de alguns componentes dos DDOs de três óleos vegetais.

Tabela 1 - Composição dos compostos de DDO em diferentes óleos vegetais (% massa/massa)

Composto	Óleo de Soja	Óleo de Milho	Semente de Girassol
Esqualeno	0,6	0,2-1,0	1,0
Tocoferóis totais	7,5	1,5-3,4	1,3
Esteróis totais	10,8	3,3-6,1	4,4
Ácidos Graxos	73,8	77-81	70,8

Fonte: Adaptado de De Greyt e Kellens (2005, p. 19).

As indústrias químicas, farmacêuticas, cosméticas e alimentícias têm se interessado pelos DDOs em função da importância de seus componentes. Entre estes, os tocoferóis se destacam por darem origem à vitamina E e por sua propriedade antioxidante (HAULY, 2000). O esqualeno é um hidrocarboneto encontrado em óleos como os de oliva, arroz, palma e germe de trigo, apresentando

propriedades antitumorais, antibacterianas e anticancerígenas (DUNFORD, 2004). Os fitoesteróis têm ganhado importância como substâncias hipocolesterolêmicas, como matéria-prima para a produção de corticóides, contraceptivos, hormônios sexuais, diuréticos e vitamina D e para a formulação de cosméticos para promover melhor elasticidade da pele, maciez e umidade (ITO, 2007). Conforme Fregolente *et al.* (2009), os monoacilgliceróis equivalem a 70% dos emulsificantes utilizados nas indústrias alimentícias, cosméticas e farmacêuticas. Já os ácidos graxos apresentam grande importância na elaboração de diversos produtos da indústria química como detergentes e tintas, ésteres de ácidos graxos, além de desempenharem um papel fundamental em vários outros setores (COSTA, 2004). Na Tabela 2, têm-se resumidamente a distribuição da composição de ácidos graxos em diferentes óleos vegetais, como por exemplo a presença em grande quantidade do ácido láurico no óleo de coco e do ácido palmítico no óleo de palma.

Tabela 2 - Composição de ácidos graxos em diferentes óleos vegetais (% massa/massa)

Ácido Graxo	Algodão	Amendoim	Canola	Coco	Gérmen de Trigo	Palma	Soja
Caprício C6:0	---	---	---	0-0,6	---	---	---
Caprílico C8:0	---	---	---	4,6-9,4	---	---	---
Cáprico C10:0	---	---	---	5,5-7,8	---	---	---
Láurico C12:0	0-0,2	0-0,1	---	45,1- 50,3	---	0,1-1,0	0-0,1
Mirístico C14:0	0,6-1,0	0-0,1	0-0,2	16,8- 20,6	0-0,2	0,9-1,5	0-0,2
Palmítico C16:0	21,4-26,4	8,3-14,0	3,3-6,0	7,7-10,2	12,0-20,0	41,8- 46,8	9,7-13,3
Estearico C18:0	2,1-3,3	1,9-4,4	1,1-2,5	2,3-3,5	0,3-3,0	4,2-5,1	3,0-5,4
Oleico C18:1	14,7-21,7	36,4-67,1	52,0-67,0	5,4-9,9	13,0-23,0	37,3- 40,8	17,7-28,5
Linoleico C18:2	46,7-58,3	14,0-43,0	16,0-25,0	0,8-2,1	50,0-59,0	9,1-11,0	49,8-57,1

Fonte: Adaptado de Ceriani (2005, p. 21).

2.3 TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DOS COMPONENTES DOS DDOs

No que tange a processos de extração e/ou purificação dos componentes dos DDOs, há diversas técnicas reportadas na literatura como a extração supercrítica, destilação molecular, saponificação associada a cristalização, extração com solventes, entre outros.

Martins *et al.* (2005) realizaram a separação de ácidos graxos livres do destilado de desodorização de óleo de soja (DDOS) aplicando a técnica da destilação molecular para determinar a melhor condição operacional para produzir um material que possuísse o mínimo de ácidos graxos livres e com baixa perda de tocoferóis. O estudo experimental consistiu em um evaporador variando a temperatura de 100 a 180°C e uma vazão mássica de alimentação entre 1,5 e 23 g/min, de modo que tanto os ácidos graxos livres quanto os tocoferóis foram monitorados em cada corrente de produto gerada pelo processo de destilação molecular (corrente de destilado e corrente de resíduo). A remoção de ácidos graxos livres da corrente de destilado resultou em concentrações preliminares de tocoferóis, os quais foram posteriormente removidos da corrente de resíduo gerada pelo processo. No experimento conduzido pelos autores, partindo do DDOS composto de 57,8% de ácidos graxos livres e 8,97% de tocoferóis e aplicando uma condição operacional de 160°C e vazão de 10,4 g/min, foi obtido um produto com 6,4% de ácidos graxos livres e 18,3% de tocoferóis, o que representa uma eliminação de 96,16% de ácidos graxos livres e recuperação de 81,23% de tocoferóis.

Araújo *et al.* (2000) estudaram a combinação sequencial de duas extrações a partir do uso de CO₂ supercrítico na concentração de tocoferóis a partir do DD de óleo de soja. A pré-extração ocorreu à temperatura de 80°C e pressão de 76 bar para remoção de substâncias interferentes utilizando como solvente a acetonitrila, enquanto a extração dos tocoferóis ocorreu a 50°C e 197 bar utilizando o hexano como solvente. Os tocoferóis totais foram concentrados de 9,2% para 40,6%, ou seja, um aumento de 4,4 vezes no teor de tocoferóis totais.

Fregolente *et al.* (2009) realizaram a separação de produtos obtidos na glicerólise enzimática do óleo de soja utilizando a técnica de destilação molecular para obter dois materiais: monoacilglicerol, componente com propriedades emulsificantes, e óleo enriquecido de diacilglicerol. A reação foi realizada em uma razão molar de glicerol para triacilglicerol de 8:1 com 2% de lipase. Os acilgliceróis, ácidos graxos livres e glicerol foram separados pelo processo de destilação

molecular. A partir da reação enzimática, foram obtidos 25,06% de triacilgliceróis, 46,63% de diacilglicerol, 21,72% de monoacilglicerol, 5,38% de ácido graxo livre e 1,21% de glicerol. Após destilações consecutivas, obteve-se monoacilgliceróis com 80% de pureza e óleo enriquecido com 54% de diacilglicerol.

Buczenko, Oliveira e von Meien (2003) realizaram a extração de tocoferóis a partir de esteróis do destilado de desodorização de óleo de soja usando o solvente gás liquefeito do petróleo (GLP). No estudo experimental, foram feitos sete testes (quatro usando o GLP e os três restantes com os solventes tradicionais acetona, hexano e etanol) em temperaturas entre -81°C e 25°C e tempo de operação variando entre 10 minutos e 24 horas. Adicionalmente, foram caracterizados dois parâmetros: seletividade (razão entre massa de tocoferol no extrato e massa de tocoferol na amostra) e fator de separação (razão da massa de tocoferol/massa de esterol no extrato pela massa de tocoferol/massa de esterol na amostra). Dos resultados obtidos, observou-se que a capacidade de extração de GLP aumenta com a diminuição na temperatura, ou seja, mesmo em temperaturas baixas (-81°C) tocoferóis permanecem solúveis em GLP, enquanto a solubilidade de esterol diminui. A relação do soluto com o solvente também foi testada, observando que a seletividade para tocoferóis aumenta quando a quantidade de solvente é aumentada de 1:2 para 1:17. Por fim, a capacidade de extração do GLP foi comparada com a de etanol, acetona e hexano e se chegou à conclusão de que nenhum dos últimos três solventes foi capaz de separar tocoferóis de esteróis tão eficientemente quanto GLP. Como conclusão, a extração de tocoferóis foi significativamente melhorada em temperaturas abaixo de 0°C . O melhor resultado foi obtido usando GLP a -81°C , rendendo um fator de separação de 11,6 e seletividade de 2,9. Houve uma diminuição na solubilidade do esterol conforme a temperatura diminuiu, enquanto a solubilidade do tocoferol permaneceu inalterada.

Em vista dos exemplos discutidos acima, estas técnicas de extração e purificação envolvem operações complexas e de alto custo econômico, inviabilizando a aplicação em larga escala industrial. Como rota de alternativa, tem-se a dissolução fracionada, que consiste num processo baseado na diferença de solubilidade de componentes dos DDOs em diversos solventes ou misturas deles. Segundo Peruzzo e Canto (2010), a dissolução fracionada é um método para separar misturas heterogêneas de dois ou mais sólidos, isto é, baseia-se na tendência de os sólidos componentes de uma mistura se dissolverem em determinado solvente. Para ocorrer a separação, um dos sólidos deve se dissolver no solvente aplicado no sistema e

outro não, além de ser um processo de separação física, pois não altera quimicamente as substâncias.

O desenvolvimento deste processo depende do conhecimento da solubilidade de ácidos graxos em diferentes solventes em uma ampla faixa de temperatura, o que pode ser obtido a partir de uma pequena quantidade de dados experimentais por meio de modelagem do comportamento da solubilidade associada a simulação computacional.

2.4 INTERAÇÕES MOLECULARES NO FENÔMENO DA SOLUBILIDADE

O processo de solubilização pode ser definido como a passagem de soluto em solução de um estado sólido para um estado líquido dissolvido em uma determinada quantidade de solvente até que sejam atingidas as condições de equilíbrio. A solubilidade de uma substância orgânica está diretamente relacionada com a estrutura molecular de seus componentes, especialmente a polaridade das ligações (MARTINS; LOPES; ANDRADE, 2013). Geralmente os compostos apolares ou fracamente polares são solúveis em solventes apolares ou de baixa polaridade, enquanto compostos de alta polaridade são solúveis em solventes também polares. Os solventes auxiliam na diluição destes solutos ou mistura deles, sem se alterarem quimicamente nem modificar as substâncias dissolvidas.

As forças intermoleculares são as responsáveis por manter a união das moléculas nos estados sólido e líquido, além de determinarem a maioria das propriedades físicas (ponto de ebulição, ponto de fusão, densidade e solubilidade). As principais interações intermoleculares envolvidas na solubilidade de componente em soluções são: dipolo-induzido (ou dispersão de London), dipolo-dipolo (ou dipolo permanente) e ligação de hidrogênio (JONES; ATKINS, 2012).

A interação dipolo induzido – dipolo induzido (dispersão de London) é um tipo de força que ocorre entre todas as moléculas, sendo a única força que age entre todas as moléculas apolares e a sua energia aumenta com o número de elétrons da molécula. Quando as moléculas estão próximas, as atrações ou repulsões entre seus elétrons podem levar a uma deformação não uniforme de suas nuvens eletrônicas, originando polos positivos e negativos temporários. Dentre as forças intermoleculares, são as mais fracas de intensidade (JONES; ATKINS, 2012).

Já a interação dipolo permanente - dipolo permanente ocorre em moléculas polares devido a distribuição não uniforme de carga ao longo da superfície da molécula, ou seja, há a formação de dois polos: positivo e negativo. É uma força de

atração que se estabelece entre a extremidade negativa do dipolo de uma molécula com a extremidade positiva do dipolo de outra molécula. A intensidade das interações dipolo-dipolo cai rapidamente com a distância, especialmente nas fases líquida e gasosa em que as moléculas estão em rotação (JONES; ATKINS, 2012).

Por fim, a ligação de hidrogênio, a mais intensa das três, é resultado da interação de compostos binários de hidrogênio com os elementos dos grupos 14 (grupo do carbono), 15 (grupo do nitrogênio), grupo 16 (calcogênios) e 17 (halogênios), em especial a amônia, água e fluoreto de hidrogênio. É uma atração intermolecular na qual um átomo de hidrogênio fica entre dois átomos pequenos, fortemente eletronegativos, que têm pares isolados de elétrons, principalmente nitrogênio, oxigênio e flúor. Nas ligações O-H, por exemplo, o átomo de oxigênio, que é eletronegativo, atrai fortemente os elétrons da ligação, deixando o átomo de hidrogênio quase completamente desprotegido. Como este último é pequeno, ele pode se aproximar bastante com sua carga parcial positiva de um dos pares isolados de elétrons do átomo de oxigênio de outra molécula de água. O par isolado de elétrons e a carga parcial positiva se atraem fortemente e formam a ligação de hidrogênio (JONES; ATKINS, 2012).

Devido ao grupo OH, a ligação de hidrogênio é a força intermolecular mais intensa nos solventes alcoólicos, além de apresentarem uma miscibilidade próxima a solutos polares devido a sua polaridade. À medida que se aumenta a cadeia carbônica, a região apolar se torna mais significativa, resultando na diminuição da polaridade deste solvente. Em diversos estudos da literatura, destacam-se os álcoois de cadeia curta, especialmente o etanol e isopropanol, em que utilizam esses solventes na extração de óleos vegetais de inúmeras matérias-primas (BONASSOLI *et al.*, 2019, 2021; CALVO *et al.*, 2009; CEPEDA *et al.*, 2009; GALVÃO *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2014). A Tabela 3 destaca algumas informações acerca dos solventes alcoólicos.

Tabela 3 - Informações gerais de alguns solventes alcoólicos

Solvente Alcoólico	Estrutura Molecular	Temperatura de Ebulição (°C)	Constante Dielétrica
Metanol	CH ₃ OH	65	33
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	79	24,5
Propanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	97	20
Butanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	118	18

Fonte: Próprio Autor (2020).

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos que podem ser divididos em saturados e insaturados. Os saturados (ácidos palmítico, esteárico e láurico, por exemplo) são subdivididos em dois grupos: cadeia média (8 a 12 carbonos) e cadeia longa (acima de 14). Os insaturados (ácidos oleico e linoleico, por exemplo) são classificados de acordo com o número de ligações duplas (SANTOS *et al.*, 2013). Devido ao grupamento carboxila (COOH), apresentam um grupo polar, porém o tamanho relativamente elevado da parte hidrofóbica caracterizam os ácidos graxos a serem apolares ou fracamente polares (COX; NELSON, 2014).

De maneira geral, em ácidos graxos se observa um aumento do ponto de fusão com o aumento da cadeia carbônica. Um segundo aspecto em relação ao ponto de fusão está ligado ao grau de insaturação da cadeia sendo que quanto mais duplas ligações presentes na estrutura, menor o ponto de fusão, uma vez que a dupla ligação causa uma curvatura na cadeia, levando a uma menor desorganização de suas cadeias moleculares e, conseqüentemente, necessitando de menos energia para a fusão, o que reflete também em sua entalpia de fusão (SATHIVEL *et al.*, 2008). Na Tabela 4 são apresentados alguns ácidos graxos com suas respectivas temperaturas e entalpias de fusão.

Tabela 4 - Informações gerais de alguns ácidos graxos

Ácido Graxo	Número de Carbonos	Temperatura de Fusão (°C)	Entalpia de fusão (kJ/mol)
Ácido Láurico ¹	12	43,9	34,7
Ácido Mirístico ²	14	54,1	40,1
Ácido Palmítico ²	16	62,7	54,0
Ácido Esteárico ³	18	69,6	63,2

Fonte: Próprio Autor (2020).

2.5 PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE HANSEN

Hansen (1967) se baseou nos trabalhos de Hildebrand e Scatchard para elaborar a sua teoria sobre os parâmetros de solubilidade. Esses parâmetros foram desenvolvidos como uma forma de predizer se um componente se dissolverá em outro. Segundo a teoria de Hansen, cada molécula pode ser descrita por três parâmetros de solubilidade: δ_D (interações de dispersão que derivam de forças atômicas), δ_p (interações polares que têm a sua origem nas interações dipolo

¹ Misra, Misra, *et al.*, 2007

² Gbabode, Negrier, *et al.*, 2009

³ Moreno, Cordobilla, *et al.*, 2007

permanente-dipolo permanente) e δ_H (a energia de ligação de hidrogênio que tem grande influência nas forças de coesão entre as moléculas). Solutos e solventes com valores de parâmetros de solubilidade semelhantes são miscíveis, enquanto substâncias com valores significativamente diferentes não são compatíveis. Quando os parâmetros de solubilidade de Hansen de um determinado solvente forem semelhantes à de um óleo vegetal, o solvente será um bom candidato para uma dada aplicação (BATISTA, 2014).

A equação que governa a teoria de Hansen é aquela que relaciona a energia total de coesão, E , de um sistema com os três parâmetros discutidos (forças de dispersão atômicas (E_D), forças moleculares de dipolo permanente (E_P) e forças moleculares de ligação de hidrogênio (E_H)):

$$E = E_D + E_P + E_H \quad (1)$$

Dividindo a equação (1) pelo volume molar (ϑ), tem-se a raiz do parâmetro de solubilidade total descrito por Hildebrand. Assim:

$$\frac{E}{\vartheta} = \frac{E_D}{\vartheta} + \frac{E_P}{\vartheta} + \frac{E_H}{\vartheta} \quad (2)$$

$$\delta^2 = \delta_T^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (3)$$

Em que δ_D é o parâmetro de dispersão, δ_P é o parâmetro polar e δ_H é o parâmetro de ligação de hidrogênio. Esses parâmetros são expressos na unidade $MP_a^{1/2}$.

A equação para o cálculo do parâmetro total de Hansen para uma mistura de componentes é dada pela Equação 4:

$$\delta_M = \sum \varphi_n \delta_n \quad (4)$$

Em que φ_n corresponde a fração volumétrica.

O cálculo dos parâmetros de Hansen pode ser feito por meio de métodos de contribuição de grupos. Um dos métodos disponíveis na literatura é o proposto por Stefanis e Panayiotou (2008), que inclui uma grande variedade de grupos de primeira e segunda ordem e são capazes de calcular os parâmetros de solubilidade de Hansen para compostos orgânicos com estruturas complexas, como multi-anéis, heterocíclicos e aromáticos. Esses compostos são de importância significativa para a

indústria química, bioquímica, farmacêutica e alimentícia, bem como na proteção ambiental (BATISTA, 2014). As equações, atualizadas no ano de 2012 pelos autores devido às melhorias significativas nos valores de cada contribuição de grupo, são:

$$\delta_D = \left(\sum N_i C_i + \sum M_j D_j + 959,11 \right)^{0,4126} \quad (5)$$

$$\delta_P = \left(\sum N_i C_i + \sum M_j D_j + 7,6134 \right) \quad (6)$$

$$\delta_H = \left(\sum N_i C_i + \sum M_j D_j + 7,7003 \right) \quad (7)$$

$$\delta_p = \left(\sum N_i C_i + \sum M_j D_j + 2,6560 \right) \quad (8)$$

As Equações 5 a 7 são válidas para compostos que apresentam valores de parâmetros de solubilidade maiores do que $3 MP_a^{1/2}$ e a Equação 8 para compostos que apresentam valores de parâmetros de solubilidade menores do que $3 MP_a^{1/2}$. Além disso, o parâmetro C corresponde a contribuição de primeira ordem (relacionado a radicais da estrutura molecular), o D a contribuição de segunda ordem (relacionado a estruturas cíclicas, aromáticas ou a combinação de duas ou mais funções orgânicas) e N e M são o número de repetições. Para os componentes deste trabalho, desprezou-se a contribuição de segunda ordem.

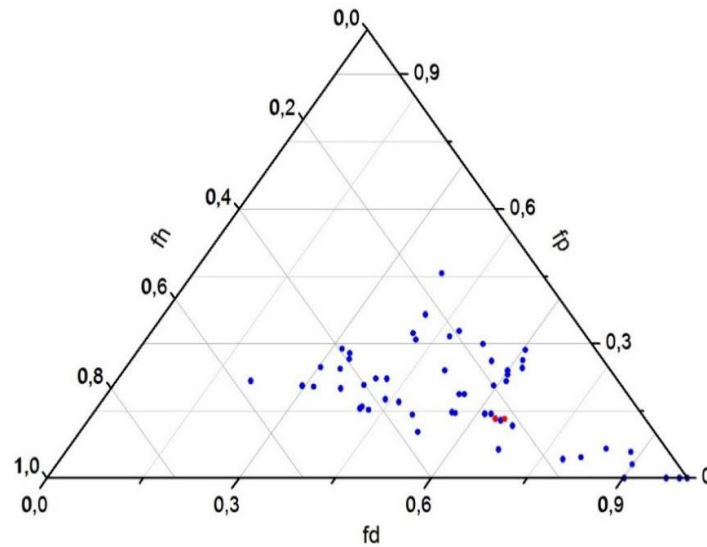
Uma forma de apresentação gráfica dos parâmetros de solubilidade de Hansen foi proposta por Teas (1968). O autor prevê que os parâmetros de solubilidade sejam normalizados por uma soma dos três e plotados com as frações de cada contribuição (f_D , f_P , f_H), como se vê nas Equações 9 a 11. A Figura 2 exemplifica o uso deste tipo de apresentação.

$$f_D = 100 * \frac{\delta_D}{(\delta_D + \delta_P + \delta_H)} \quad (9)$$

$$f_P = 100 * \frac{\delta_P}{(\delta_D + \delta_P + \delta_H)} \quad (10)$$

$$f_H = 100 * \frac{\delta_H}{(\delta_D + \delta_P + \delta_H)} \quad (11)$$

Figura 2 - Exemplo de gráfico ternário para parâmetros de solubilidade de Hansen



Fonte: Souza (2017, p. 41).

2.6 ESTUDO DA SOLUBILIDADE DE ÁCIDOS GRAXOS EM SOLVENTES ORGÂNICOS

Na literatura, encontram-se alguns trabalhos que reportam dados de solubilidade de ácidos graxos em solventes orgânicos. A utilização de modelos descritivos do comportamento de sistemas em equilíbrio possibilita representar a solubilidade em função da temperatura por meio da obtenção de uma quantidade reduzida de dados experimentais, o que favorece diretamente o desenvolvimento de novos processos de extração e simulação. O ajuste de parâmetros de modelos matemáticos, empíricos e/ou termodinâmicos tem resultado em desvios baixos entre os dados experimentais e os valores calculados, o que demonstra a boa capacidade representativa destes modelos.

Ralston e Hoerr (1942) estudaram a solubilidade dos ácidos palmítico e láurico em diferentes solventes, sendo eles, água, etanol, acetona, 2-butanona, benzeno e ácido acético glacial. Obtiveram para o ácido palmítico solubilidades de 0,00083, 23,9, 15,6, 20,6, 34,8 e 8,1 g/100g de solvente e para o ácido láurico solubilidades de 0,0063, 292, 218, 202, 260, 297 g/100g de solvente, respectivamente.

Calvo *et al.* (2009) mediram a solubilidade do ácido palmítico em etanol, 2-propanol, acetona, heptano, hexano e tricloroetileno e nas misturas azeotrópicas dos solventes (etanol-heptano; hexano-etanol; etanol-tricloroetileno; acetona-heptano; heptano-2-propanol; acetona-hexano; hexano-2-propanol e 2-propanol-

tricloroetileno), de 290 a 325 K. Os dados de solubilidade em solventes puros foram usados para o ajuste de parâmetros das equações de Wilson, NRTL e UNIQUAC e os dados de misturas azeotrópicas foram usados para ajustar os parâmetros das Equações NIBS / Redlich-Kister. Para todos os resultados calculados, os desvios médios quadráticos entre as temperaturas calculadas e experimentais de solubilidade variaram de 0,2 a 0,82 K, dependendo da equação utilizada, o que mostra a boa representatividade do equilíbrio sólido-líquido pelos modelos. A solubilidade do ácido palmítico nos solventes puros diminuiu na ordem: tricloroetileno > 2-propanol > hexano > heptano > acetona > etanol, sendo os melhores resultados obtidos por meio da equação UNIQUAC. No estudo da solubilidade do ácido palmítico nas misturas azeotrópicas, os resultados obtidos de solubilidade foram maiores se comparados com os solventes puros, exceto para a mistura de etanol-tricloroetileno em que a solubilidade encontrada foi semelhante à do tricloroetileno puro.

Cepeda *et al.* (2009) estudaram a solubilidade do ácido láurico em seis diferentes solventes orgânicos (n-hexano, acetona, 2-propanol, n-propanol, 1-bromopropano e tricloroetileno) variando a temperatura entre 279 e 315,3 K. Todos os sistemas empregados apresentaram desvios positivos do comportamento ideal, isto é, o coeficiente de atividade foi maior que 1. Por meio do cálculo do desvio médio quadrático entre as temperaturas calculadas e experimentais, o solvente tricloroetileno apresentou o menor desvio médio e o solvente acetona o maior. Empregou-se neste estudo os modelos termodinâmicos de coeficiente de atividade (NRTL, Wilson e UNIQUAC), em que os resultados dos maiores e menores desvios entre as temperaturas calculadas e experimentais foram, respectivamente, de 0,87-0,16 K (NRTL), 0,80-0,16 K (Wilson) e 0,50-0,07 K (UNIQUAC), sendo o modelo UNIQUAC apresentando o melhor desvio quadrático médio entre as temperaturas (0,26 K).

Bonassoli *et al.* (2019) estudaram a solubilidade dos ácidos palmítico, esteárico e láurico em etanol, 2-propanol e n-propanol empregando o método da calorimetria exploratória diferencial. Utilizou-se nesse estudo três modelos termodinâmicos de coeficiente de atividade (Margules, Wilson e NRTL), além do cálculo dos desvios médios e desvios médios quadráticos. Os maiores e menores desvios médios encontrados foram, respectivamente, 0,811-0,309 (Margules), 0,812-0,298 (Wilson) e 0,824-0,313 (NRTL). A solubilidade dos ácidos graxos decresceu na seguinte ordem: 2-propanol, n-propanol e etanol.

2.7 EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO

2.7.1 Princípios termodinâmicos

A abordagem termodinâmica do equilíbrio sólido-líquido é fundamental para descrever o comportamento de processos em diversos segmentos industriais, em especial os que envolvem processos de separação. O desenvolvimento dos modelos para a representação do equilíbrio de fases parte da igualdade das fugacidades de cada composto presente em cada fase (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007). Segundo Prausnitz *et al.* (1986), o equilíbrio sólido-líquido entre i componentes numa mistura sólido-líquida, a dadas temperatura e pressão, é representada pela igualdade de fugacidades, f , de cada componente em cada uma das fases sólida (s) e líquida (l), conforme a Equação 12:

$$f_1^S = f_1^L \quad (12)$$

A equação 12 pode ser descrita também em função do coeficiente de atividade, γ , através da Equação 13:

$$f_1^S = \gamma_1 x_1 f_1^\circ \quad (13)$$

no qual x_1 é a fração molar do soluto na fase líquida, γ_1 é o coeficiente de atividade e f^S e f° são, respectivamente, a fugacidade do soluto na fase sólida e a fugacidade em uma dada referência arbitrária (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

No estudo de sistemas que não formam soluções sólidas, pode-se assumir que a fase sólida contém somente soluto. Isolando a fração molar da fase líquida, obtém-se a Equação 14:

$$x_1 = \frac{f_1^S}{\gamma_1 f_1^\circ} \quad (14)$$

O estado de referência que é adotado é o líquido puro sub resfriado na mesma temperatura da solução (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007). Considerando as pressões de vapor do sólido puro e do líquido sub resfriado próximas, pode-se substituir as fugacidades pelas pressões parciais na equação acima e, ao se considerar a idealidade do sistema, quando $\gamma = 1$, obtém-se a Equação 15:

$$x_1 = \frac{P_{1,sólido\ puro}^{sat}}{P_{1,líquido\ puro\ subresfriado}^{sat}} \quad (15)$$

Logo, a equação 14 pode ser reescrita de acordo com o estado de referência, obtendo-se a Equação 16:

$$x_1 = \frac{f_1^S}{\gamma_1 f_1^L} \quad (16)$$

Em que f_1^S e f_1^L são, respectivamente, a fugacidade do sólido puro e do líquido puro sub resfriados. A partir das considerações acima, pode-se concluir que a razão entre as fugacidades depende somente das propriedades do soluto (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

A partir da equação 16, considerando o caminho termodinâmico e somando conceitos de fugacidade, energia de Gibbs, entalpia, entropia, coeficiente de atividade, obtém-se uma relação entre a fugacidade do líquido, a temperatura T e algumas outras propriedades, conforme a Equação 17:

$$\ln \frac{f^S}{f^L} = \frac{\Delta H^f}{RT_t} \left(\frac{T_t}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta C_p}{R} \left(\frac{T_t}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \ln \frac{T_t}{T} \quad (17)$$

Em que ΔH^f , T_t , R e ΔC_p são, respectivamente, entalpia de fusão no ponto triplo, temperatura do ponto triplo, constante universal dos gases e a diferença da capacidade calorífica entre os estados sólido e líquido. Normalmente são feitas quatro simplificações na equação 6: a primeira é a utilização da temperatura de fusão ao invés da temperatura de ponto triplo, que para a maioria das substâncias apresenta uma pequena diferença; em segundo lugar, também a diferença entre as entalpias dessas duas temperaturas é desprezível; em terceiro, as capacidades caloríficas nos estados sólido e líquido não se diferem significativamente; a última simplificação vem da diferença de importância entre os três termos apresentados do lado direito da igualdade, sendo que o primeiro deles é predominante entre os demais. Assim, na prática, é possível considerar somente os termos que contêm ΔH^f , sendo que os outros podem ser desconsiderados (ROCHA, 2008). Com isso, simplifica-se a equação 17 por:

$$\ln \left(\frac{x^s \gamma^s}{x^l \gamma^l} \right) = \frac{\Delta H^f}{RT_f} \left(\frac{T_f}{T} - 1 \right) \quad (18)$$

O equilíbrio de fases para ácidos graxos pode ocorrer com a imiscibilidade dos componentes da mistura na fase sólida, ou seja, ocorre a formação de sólidos puros, e a atividade do componente i na fase sólida, no equilíbrio, pode assumir a atividade do componente sólido puro. Desta maneira, a atividade do componente i na fase sólida, representada por $x^s \gamma^s$, pode ser substituída pela atividade de sólido puro $x^s \gamma^s = 1$, simplificando a equação 18 para:

$$\ln\left(\frac{1}{x^l\gamma^l}\right) = \frac{\Delta H^f}{RT_f}\left(\frac{T_f}{T} - 1\right) \quad (19)$$

O equilíbrio sólido-líquido pode ser representado pela equação 19, mas na ocorrência de miscibilidade dos sólidos ou de transições das formações cristalinas essas simplificações podem acarretar desvios significativos (BOROS, 2005).

2.7.2 Modelos de coeficiente de atividade

O coeficiente de atividade de um componente é usado para representar o desvio do comportamento dele na fase considerada em relação ao seu comportamento ideal. Ele se relaciona com a energia de Gibbs em excesso e depende da composição da mistura, temperatura e, em menor proporção para fase condensada, da pressão (COSTA, 2004). Este parâmetro pode ser calculado por modelos termodinâmicos que se utilizam dos parâmetros de interação binários entre as moléculas do sistema.

Renon e Prausnitz (1968) desenvolveram a Equação NRTL (*non-random two liquid*) baseada no conceito de composição local, sendo aplicável a sistemas de miscibilidade parcial. As Equações 20 a 22, representativas de um sistema multicomponente, são:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad (20)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ij}}{RT} = \frac{\Delta g_{ji}}{RT}, \tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{ji}}{RT} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (21)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji}\tau_{ji}) \quad (22)$$

O coeficiente de atividade é definido através da Equação 23:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_r x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (23)$$

O modelo termodinâmico NRTL possui três parâmetros: dois relacionados com os parâmetros de energia característicos das interações (Δg_{ji} e Δg_{ij}) e um relacionado ao parâmetro de não aleatoriedade da mistura ($\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$), que na prática são iguais. O parâmetro de não aleatoriedade significa que os componentes da

mistura não se distribuem aleatoriamente e o seu valor é geralmente entre 0,2 e 0,47, sendo que na ausência de dados é comum utilizar o valor de 0,3. Um valor de α_{ij} igual a zero indica que a mistura é totalmente aleatória, enquanto um valor próximo a unidade indica que os componentes se distribuem uniformemente, seguindo um padrão ditado pela composição local (LEMOS, 2019). O modelo é vantajoso para sistemas fortemente não ideais, pois representa bem os dados experimentais.

2.8 ALGORITMOS DE AJUSTE DE PARÂMETROS DO SOLVER

O ajuste de parâmetros de modelos é realizado através da minimização de uma dada função objetivo, podendo ser aplicada em diversos contextos de otimização de problemas. Para isso, uma das ferramentas disponíveis é o Solver®, um suplemento do Microsoft Excel®. Esta ferramenta é útil para determinar o valor máximo ou mínimo de uma célula com base em alguns parâmetros.

Dentre os métodos matemáticos existentes no Solver®, destacam-se dois para ajuste de funções não lineares: o Generalized Reduced Gradient (GRG) e o Evolutionary Algorithm. O GRG é um dos métodos mais populares para resolver problemas de otimização não linear (CHAPRA; CANALE, 2009), exigindo apenas que a função objetivo seja diferenciável. A ideia principal do GRG é analisar o gradiente ou a inclinação da função objetivo à medida que os valores de entrada mudam, resultando em uma solução ótima. A característica positiva deste método é a rapidez em solucionar o problema, porém a solução obtida com esse algoritmo depende muito das condições iniciais e pode não ser a solução ideal global, parando no valor ótimo mais próximo das condições iniciais.

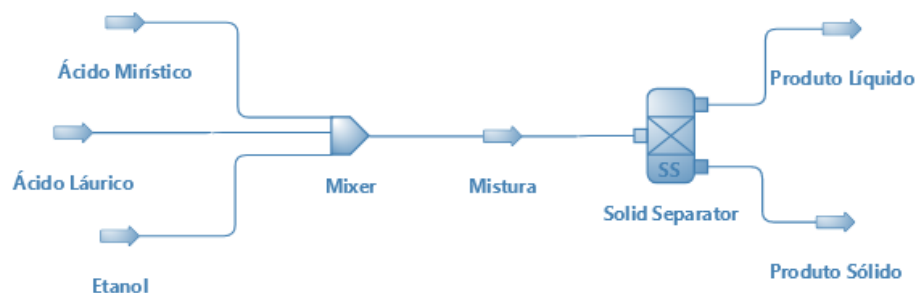
Por outro lado, o método Evolutionary Algorithm gera aleatoriamente um grande conjunto de soluções candidatas e testa seus valores segundo a função objetivo e as restrições solicitadas. Segundo Gomes *et al.* (2017), o método demonstra um bom desempenho quando utilizado para otimização de problemas com múltiplas respostas. Por se tratar de um algoritmo genético, é capaz de encontrar uma boa solução para o modelo e não depende de informações derivadas ou gradientes, informando que uma nova solução candidata é “melhor” do que outras encontradas anteriormente. Entretanto, pode demorar muito tempo para encontrar uma solução final, não funcionando bem em modelos que apresentam muitas restrições.

2.9 SIMULADOR DWSIM

Os simuladores de processos são programas computacionais que relacionam a modelagem de operações industriais e pacotes de informações físico-químicas para modelar e simular processos industriais (BRITO, 2013). As ferramentas de simulação realizam uma ampla variedade de funções, como a geração de balanços de massa e energia, dimensionamento de processos e operações e avaliação dos custos de operação e capital (GOSLING, 2005).

Um dos simuladores disponíveis é o DWSIM, simulador de processos químicos desenvolvido por Daniel Medeiros compatível com CAPE-OPEN (são os padrões uniformes para a interface de componentes de software de modelagem de processos desenvolvidos especificamente para o design e operação de processos químicos) de código aberto. Este simulador possibilita que engenheiros de diversas áreas entendam melhor o comportamento de sistemas químicos através de modelos termodinâmicos e implantação de operações unitárias. Além de criar simulações em estados estacionário e dinâmico, possibilita também fazer análises de dados de regressão, construir moléculas de compostos não presentes nos bancos de dados, análise de sensibilidade, entre outras ferramentas. Os resultados fornecidos pela simulação dependem das propriedades dos componentes do sistema estudado como temperatura, entalpia, vazão mássica, vazão molar, entre outros (DWSIM, 2020).

Figura 3 - Print de simulação no DWSIM



Fonte: Próprio Autor (2021).

Araújo, Machado e Costa (2015) simularam o processo de produção de biodiesel de óleo de palma utilizando dois simuladores: Aspen HYSYS e DWSIM. Apesar de terem empregado as mesmas condições operacionais, foi possível observar que a etapa de purificação e refino dos ésteres produzidos fornece resultados diferentes entre os dois simuladores. A simulação realizada com o Aspen

HYSYS resultou numa corrente de biodiesel composta, em base molar, por éster etílico (96,42%) isenta de etanol e glicerol, com tripalmitina (3,55%) e água (0,03%). Por outro lado, com o DWSIM a corrente resultou na composição (base molar) de éster etílico (93,19%) isenta de água, etanol (0,16%), glicerol (2,02%) e tripalmitina (4,31%). O software DWSIM se mostrou capaz de realizar a simulação proposta, podendo ser uma alternativa para o estudo de processos químicos que envolvam reações orgânicas, bem como processos de separação, embora como esperado, os resultados obtidos com o Aspen HYSYS sejam notadamente superiores, sabida a “robustez” deste simulador.

Tangsriwong *et al.* (2019) realizaram uma simulação de processo químico usando softwares de modelagem Aspen Plus e DWSIM para avaliar o comportamento químico e térmico de sistemas relacionados a produção de petróleo. Baseado em quatro parâmetros (temperatura, pressão, fração mássica e composição química dos produtos gasosos), ambos os simuladores podem modelar processos relacionados a produção petrolífera e produzir resultados de simulação consistentes entre si e em boa concordância com os dados reais da planta. Para o mesmo processo e equipamentos, a discrepância entre os resultados das simulações foi inferior a 5%, demonstrando a eficácia do DWSIM em realizar tarefas semelhantes a softwares comerciais.

3 JUSTIFICATIVAS

O processamento de óleos vegetais envolve diversas etapas de refino com o objetivo de torná-los aptos para o consumo, destacando a desodorização. Essa etapa gera como subproduto o destilado de desodorização de óleo, uma mistura de diversos componentes que possuem propriedades que são de interesse para as indústrias química, farmacêutica e alimentícia, entre eles os ácidos graxos. Entretanto, as operações de extração e purificação desses componentes são caras, complexas e a sua aplicabilidade industrial muitas vezes é inviável economicamente. Uma alternativa a estas operações é a dissolução fracionada, uma técnica simples baseada na tendência de os sólidos componentes de uma mistura se dissolverem em determinado solvente.

Para o desenvolvimento e aplicação de um processo envolvendo a dissolução fracionada, faz-se necessário o conhecimento da solubilidade em função da temperatura dos constituintes desta mistura em diversos solventes, obtendo-a a partir de dados experimentais. O uso de modelos matemáticos e termodinâmicos em conjunto com o ajuste de parâmetros representam a tendência do comportamento da solubilidade dessas misturas em função da temperatura a partir de uma quantidade reduzida destes dados. Com o ajuste dos parâmetros, estes são usados diretamente em simuladores computacionais, possibilitando estudar a solubilidade de ácidos graxos em uma ampla faixa de temperatura, podendo ser uma base para trabalhos futuros de extração e concentração de constituintes dos DDOs.

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o comportamento da solubilidade de ácidos graxos em solventes orgânicos utilizando o simulador computacional DWSIM.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Ajustar parâmetros de interação binária do modelo termodinâmico NRTL para o cálculo do equilíbrio sólido-líquido por meio do uso de planilhas eletrônicas;
- b) Avaliar os resultados da simulação do equilíbrio sólido-líquido utilizando o simulador computacional DWSIM com base em valores da literatura;
- c) Analisar o comportamento da solubilidade de ácidos graxos em solventes orgânicos utilizando o simulador computacional DWSIM;
- d) Analisar o efeito da cadeia carbônica dos ácidos graxos no estudo da solubilidade utilizando o simulador computacional DWSIM;
- e) Avaliar o efeito antissolvente da adição de água na solubilidade dos ácidos graxos nos solventes orgânicos utilizando o simulador computacional DWSIM;
- f) Estudar o efeito da temperatura na solubilidade de ácidos graxos em solventes orgânicos utilizando o simulador computacional DWSIM;
- g) Calcular os parâmetros de solubilidade de Hansen para auxiliar na explicação das interações entre os componentes no processo de solubilização nos sistemas estudados.

5 ABORDAGEM METODOLÓGICA

Em primeiro lugar foi realizada uma pesquisa na literatura para obtenção de dados experimentais de solubilidade em função da temperatura com o propósito de verificar a tendência do comportamento do equilíbrio sólido-líquido a partir do ajuste de parâmetros do modelo termodinâmico NRTL. Na Tabela 5 tem-se as informações resumidas dos sistemas adotados para o desenvolvimento deste trabalho. Destaca-se que foram criados acrônimos para os sistemas ternários com dois solventes e um soluto com o propósito de tornar a leitura de mais fácil entendimento.

Tabela 5 - Sistemas da literatura utilizados neste trabalho

Sistema	Acrônimos	Faixa de Temperatura (K)	Autor(es)
Ácido Láurico + Etanol	-	277,62-317,71	Bonassoli <i>et al.</i> (2019)
Ácido Láurico + 1-Propanol	-	284,96-317,71	Bonassoli <i>et al.</i> (2019)
Ácido Láurico + 2-Propanol	-	276,14-317,71	Bonassoli <i>et al.</i> (2019)
Ácido Palmítico + Etanol	-	307,27-336,13	Bonassoli <i>et al.</i> (2019)
Ácido Palmítico + 1-Propanol	-	306,51-336,13	Bonassoli <i>et al.</i> (2019)
Ácido Palmítico + 2-Propanol	-	305,41-336,13	Bonassoli <i>et al.</i> (2019)
Ácido Esteárico + Etanol	-	315,69-344,08	Bonassoli <i>et al.</i> (2019)
Ácido Esteárico + 2-Propanol	-	320,28-344,08	Bonassoli <i>et al.</i> (2019)
Ácido Palmítico + 89,78% Etanol + 10,22% Água	AP+(E10A)	280,48-317,71	Bonassoli (2016)
Ácido Palmítico + 70,53% Etanol + 29,47% Água	AP+(E30A)	285,29-317,71	Bonassoli (2016)
Ácido Palmítico + 90,68% 2-Propanol + 9,32% Água	AP+(2P10A)	275,89-317,71	Bonassoli (2016)
Ácido Palmítico + 68,28% 2-Propanol + 31,72% Água	AP+(2P30A)	277,88-317,71	Bonassoli (2016)
Ácido Láurico + 87,72% Etanol + 12,28% Água	AL+(E10A)	306,02-336,13	Bonassoli (2016)
Ácido Láurico + 70,45% Etanol + 29,55% Água	AL+(E30A)	310,65-336,13	Bonassoli (2016)
Ácido Láurico + 90,62% 2-Propanol + 9,38% Água	AL+(2P10A)	305,20-336,13	Bonassoli (2016)
Ácido Láurico + 68,46% 2-Propanol + 31,54% Água	AL+(2P30A)	307,12-336,13	Bonassoli (2016)
Ácido Láurico + Ácido Mirístico + Etanol	-	285,10-327,00	Maeda <i>et al.</i> (1999)

Fonte: Próprio Autor (2020).

Após essa busca na literatura, fez-se o ajuste dos parâmetros do modelo NRTL nas planilhas eletrônicas com o auxílio do método matemático *Evolutionary Algorithm* do Solver® para o cálculo da função objetivo. Em seguida, os parâmetros foram adicionados ao DWSIM e então foi realizada as simulações dos sistemas com o propósito de avaliar se os resultados calculados pelo simulador DWSIM eram próximos aos dados experimentais dos trabalhos selecionados por meio da análise de sensibilidade, demonstrando essa tendência de comportamento por meio de perfis de solubilidade de fração molar por temperatura.

5.1 AJUSTE DE PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

O ajuste de parâmetros de interação binária e de aleatoriedade no modelo termodinâmico NRTL se deu a partir do uso do suplemento Solver do Microsoft Excel® usando dados experimentais de solubilidade em função da temperatura para sistemas binários e ternários de trabalhos da literatura reportados na tabela 5. O modelo termodinâmico NRTL foi utilizado para o cálculo do coeficiente de atividade (equação 19).

Foram ajustados os parâmetros de interação Δg_{ij} e Δg_{ji} e o parâmetro de não aleatoriedade $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$. O cálculo dos parâmetros se deu pela minimização da função objetivo, representada na Equação 24, isto é, o quadrado da diferença entre as temperaturas experimentais e as calculadas. A temperatura calculada foi isolada da equação 19, conforme se observa na Equação 25. Foi utilizada nessa etapa o método matemático *Evolutionary Algorithm* do suplemento Solver® para a minimização da função objetivo em uma planilha eletrônica previamente programada para esses cálculos, conforme reportado por Lemos (2019). Os valores de entalpias e temperaturas de fusão utilizados na modelagem foram os apresentados nas tabelas 3 e 4. Os desvios relativos e desvios médios entre as diferenças das temperaturas foram estimados, respectivamente, nas Equações 26 e 27.

$$\text{Função Objetivo} = \sum (T_{\text{experimental}} - T_{\text{calculada}})^2 \quad (24)$$

$$T_{\text{calc}} = \frac{1/(-R * \ln x\gamma)}{\Delta H + 1/T_{\text{fusão}}} \quad (25)$$

$$DR (\%) = 100 * \sum \left(\frac{T_{\text{experimental}} - T_{\text{calculada}}}{T_{\text{experimental}}} \right) \quad (26)$$

$$DM = \sum \left(\frac{T_{\text{experimental}} - T_{\text{calculada}}}{n} \right) \quad (27)$$

5.2 PROCEDIMENTOS TÉCNICOS DAS SIMULAÇÕES NO DWSIM

Para a construção da simulação é necessário que os componentes dos sistemas estudados estejam disponíveis na base de dados do programa. Os ácidos láurico, mirístico e esteárico utilizados no presente trabalho não estavam presentes na base de dados do DWSIM. Deste modo, foram necessários a criação e a inserção destes no DWSIM antes de prosseguir com a simulação, sendo este processo realizado por meio da janela do simulador “*Compound Creator*”, em que inserindo a estrutura molecular e as propriedades termodinâmicas (entalpia e temperatura de fusão), o novo componente é criado e salvo no formato de extensão JSON.

Arquivos com extensão JSON representam dados com base na linguagem de programação Javascript. De maneira geral, esse formato representa um objeto que tem atributos e cada atributo tem o seu respectivo valor. O objeto representa os atributos do composto criado e seus respectivos valores. A Figura 4 mostra a estrutura do arquivo JSON do ácido mirístico e algumas das propriedades correspondentes a esse componente.

Figura 4 - Tela de entrada do JSON

```

1 {
2   "Acentric_Factor": 1.02,
3   "BO_BSM": 0,
4   "BO_GOR": 0,
5   "BO_OilVisc1": 0,
6   "BO_OilVisc2": 0,
7   "BO_OilViscTemp1": 0,
8   "BO_OilViscTemp2": 0,
9   "BO_PNA_A": 0,
10  "BO_PNA_N": 0,
11  "BO_PNA_P": 0,
12  "BO_SGG": 0,
13  "BO_SGO": 0,
14  "CAS_Number": "544-63-8",
15  "Chao_Seader_Acentricity": 1.02,
16  "Chao_Seader_Liquid_Molar_Volume": 308.33,
17  "Chao_Seader_Solubility_Parameter": 7.07,
18  "Charge": 0,
19  "ChemicalStructure": "",
20  "Comments": "",
21  "CompCreatorStudyFile": "",
22  "COSMOBName": null,
23  "Critical_Compressibility": 0.2,
24  "Critical_Pressure": 1635128.04,
25  "Critical_Temperature": 841.89,
26  "Critical_Volume": 0,
27  "CurrentDB": "User",
28  "Dipole_Moment": 0,
29  "Electrolyte_Cp0": 0,
30  "Electrolyte_De1GF": 0,
31  "Electrolyte_De1HF": 0,
32  "EnthalpyOfFusionAtTf": 40.1,
33  "Formula": "C14H28O2",
34  "HVap_A": 307.06537137760875,
35  "HVap_B": 0,
36  "HVap_C": 0,

```

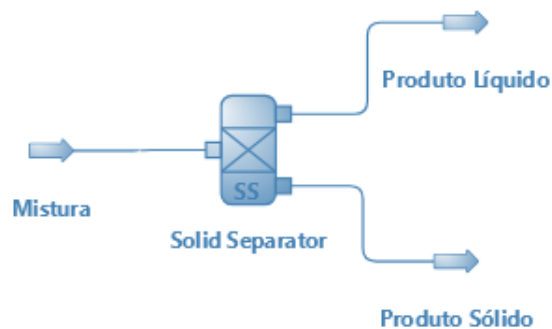
Fonte: Próprio Autor (2020).

Neste trabalho foi adotado o modelo termodinâmico NRTL para os cálculos do equilíbrio sólido-líquido por meio do DWSIM. O NRTL foi associado ao algoritmo para o cálculo do flash termodinâmico previamente embutido no programa. Este algoritmo é o responsável por determinar um conjunto particular de fases em equilíbrio termodinâmico e as suas composições a partir do modelo termodinâmico escolhido. Para as simulações do presente trabalho, escolheu-se o algoritmo “*Nested Loops SVLLE*”, uma vez que permite o cálculo de composições de equilíbrio entre uma fase sólida, uma fase vapor e duas fases líquidas (User Guide DWSIM, 2020).

Uma ferramenta adicional utilizada neste trabalho foi a análise de sensibilidade disponível no simulador. A partir desta ferramenta foram feitos estudos voltados ao entendimento da influência que uma ou duas variáveis independentes causam no processo (KING; PERERA, 2013).

As análises de sensibilidade foram feitas na corrente de entrada “*Mistura*” por meio da modificação de propriedades como a temperatura, fração molar e/ou vazão molar dos constituintes do sistema em estudo. Como consequência, foi possível observar e analisar o impacto dessas alterações na corrente de líquido e na corrente de sólido em termos de composição. Essa forma de análise foi adotada tanto para os sistemas binários quanto para os ternários estudados no presente trabalho. A Figura 5 ilustra a tela do “*Flowsheet*” construída para a análise de sensibilidade no DWSIM.

Figura 5 - Tela do Flowsheet dos sistemas binários e ternários



Fonte: Próprio Autor (2021).

5.3 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE EM SISTEMAS BINÁRIOS E TERNÁRIOS

5.3.1 Estudo de sistemas binários

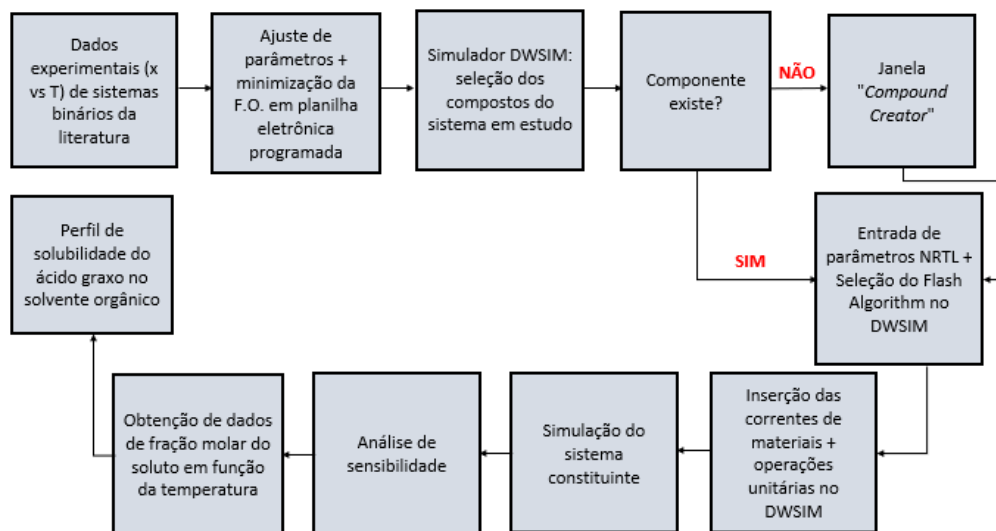
Foram realizadas simulações para oito sistemas binários. Estudou-se o comportamento da solubilidade dos ácidos láurico e palmítico nos solventes etanol,

1-propanol e 2-propanol e do ácido esteárico nos solventes etanol e 2-propanol por meio de análise de sensibilidade.

Nas simulações dos sistemas binários, a análise de sensibilidade foi utilizada para avaliar o efeito da alteração da temperatura e da fração molar dos componentes (variáveis independentes) na corrente “*Mistura*” sobre a fração molar do soluto (variável dependente) nas correntes de saída.

A Figura 6 mostra um diagrama de blocos explicando a metodologia da construção das simulações dos sistemas binários.

Figura 6 - Diagrama de blocos da simulação dos sistemas binários



Fonte: Próprio Autor (2021).

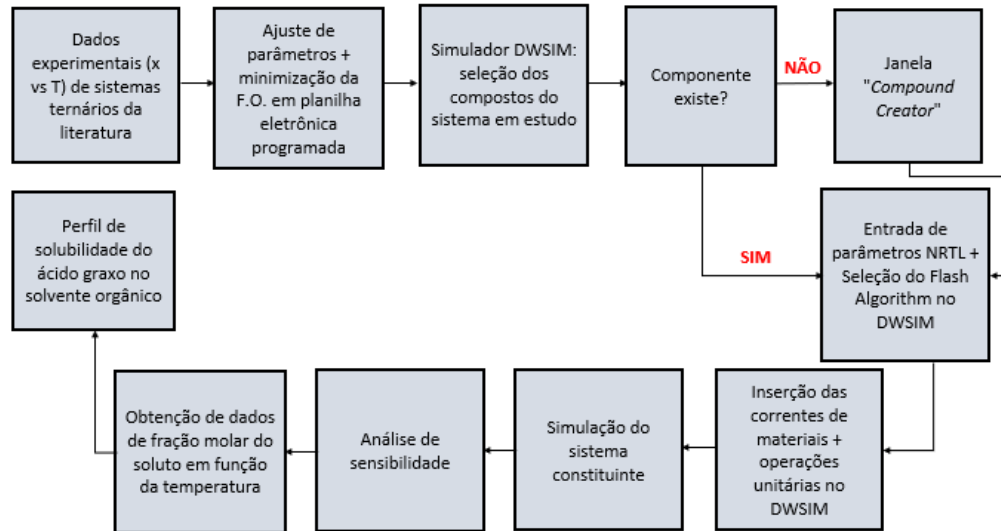
5.3.2 Estudo de sistemas ternários

No estudo dos sistemas ternários, foram realizadas simulações para os sistemas contendo ácido láurico + (etanol + água), ácido láurico + (2-propanol + água), ácido palmítico + (etanol + água) e ácido palmítico + (2-propanol + água), todos com adição de aproximadamente 10% e depois 30% de água em mol/mol e uma simulação para o sistema ácido láurico + ácido mirístico + etanol.

Nos sistemas ternários com dois solventes, a análise de sensibilidade foi a mesma que dos sistemas binários, isto é, alterou-se inicialmente a composição molar e temperatura dos constituintes na corrente de entrada (variáveis independentes) na corrente “*Mistura*” e avaliou-se o impacto na fração molar do soluto (variável dependente) nas correntes de saída.

A Figura 7 mostra um diagrama de blocos explicando a metodologia da construção das simulações dos sistemas ternários.

Figura 7 - Diagrama de blocos da simulação dos sistemas ternários



Fonte: Próprio Autor (2021).

5.4 CÁLCULO DOS PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE HANSEN

É apresentado neste tópico o procedimento para realizar o cálculo dos parâmetros de solubilidade de Hansen de todos os componentes envolvidos neste trabalho. Iniciando com os solventes puros, a Tabela 6 apresenta os valores dos parâmetros de solubilidade parciais e do parâmetro de solubilidade total calculado através da equação 3.

Tabela 6 - Parâmetros de solubilidade de Hansen para os solventes puros

Solvente	$\delta_D (MP_a^{1/2})$	$\delta_P (MP_a^{1/2})$	$\delta_H (MP_a^{1/2})$	$\delta_T (MP_a^{1/2})$
Etanol	15,80	8,80	19,40	26,52
1-Propanol	16,00	6,80	17,40	24,60
2-Propanol	15,80	6,10	16,40	23,58
Água	15,50	16,00	42,30	47,81

Fonte: Batista (2015, p. 83-84).

Para determinar os parâmetros de solubilidade dos solutos (ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico e ácido esteárico) foram utilizadas as equações 5 a 8 do método de contribuição de grupo de Stefanis e Panayiotou (2012). A Tabela 7 apresenta os valores dos parâmetros de solubilidade de dispersão, polar e ligação de hidrogênio dos grupos de primeira ordem. Como os solutos do presente trabalho não possuem estruturas cíclicas ou aromáticas, dispensou-se os grupos de segunda

ordem. A última coluna da Tabela 7 apresenta os valores dos parâmetros menores que $3 MP_a^{1/2}$, conforme a equação 8.

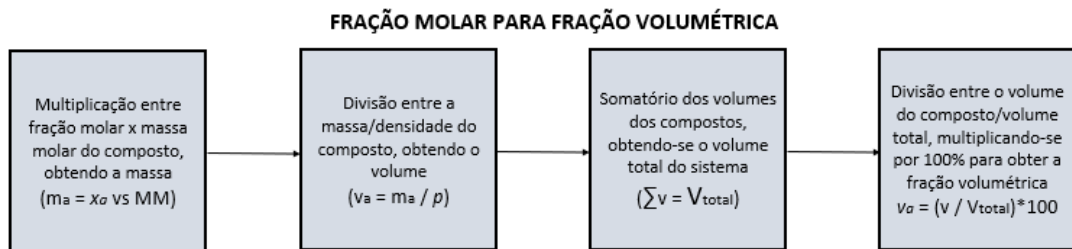
Tabela 7 - Valores de contribuição dos grupos de primeira-ordem para os parâmetros de solubilidade de dispersão, polar e ligação de hidrogênio segundo Stefanis e Panayiotou (2012)

Grupos de primeira ordem	$\delta_D (MP_a^{1/2})$	$\delta_P (MP_a^{1/2})$	$\delta_H (MP_a^{1/2})$	$\delta_P (MP_a^{1/2})$
-CH ₃	-123,01	-1,6444	-0,7458	-0,7107
-CH ₂	1,82	-0,3141	-0,3877	-0,1361
COOH	-38,16	0,7153	3,8422	2,9098

Fonte: Adaptado de Stefanis e Panayiotou (2012, p. 9).

Para os cálculos das misturas de solventes, foi utilizada a equação 4. Como as concentrações das misturas estão em fração molar, o método para se obter a fração volumétrica está mostrado na Figura 8.

Figura 8 - Diagrama de blocos para o cálculo da fração volumétrica



Fonte: Próprio Autor (2021).

Em que m_a , x_a , MM , v_a , ρ , V_{total} e v_a são, respectivamente, massa (g), fração molar, massa molar (g/mol), volume (L), densidade (g/L), volume total (L) e fração volumétrica.

A Tabela 8 apresenta os dados de massa molar e densidade dos constituintes das misturas entre solventes, necessários para o cálculo da fração volumétrica.

Tabela 8 - Massa molar e densidade dos solventes a 25°C

Solvente	Massa Molar (g/mol)	Densidade (g/L)
Etanol	46,07	789
2-Propanol	60,10	786
Água	18,01	997

Fonte: Próprio Autor (2021).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico serão detalhados os resultados provenientes das análises realizadas no simulador DWSIM. Na seção 6.1 serão apresentados os resultados obtidos dos sistemas binários por meio de perfis de solubilidade em função da temperatura e tabelas reportando os desvios obtidos. Na seção 6.2 são apresentados e discutidos os perfis de solubilidade dos sistemas ternários com dois solventes e um soluto com os seus respectivos desvios entre as temperaturas calculadas e experimentais e os sistemas ternários com dois solutos e um solvente. Na seção 6.3 serão apresentados os perfis dos comportamentos dos desvios das temperaturas calculadas em função das temperaturas experimentais para todos os sistemas estudados. É abordada na seção 6.4 a comparação da solubilidade entre os ácidos graxos, tanto em sistemas binários quanto em sistemas ternários, discutindo os mecanismos envolvidos na solubilidade entre eles. Por fim, na seção 6.5 é apresentada o cálculo dos parâmetros de solubilidade de Hansen a fim de investigar como a interação soluto-solvente afeta a solubilidade entre os componentes. Encontra-se no Apêndice a comparação entre todos os dados experimentais e os resultados calculados, expressos em fração molar e temperatura.

6.1 ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA SOLUBILIDADE DE SISTEMAS BINÁRIOS

A seguir serão discutidos os resultados das simulações dos sistemas binários obtidos a partir do simulador DWSIM utilizando o modelo NRTL. Estes resultados são apresentados na forma de perfis de solubilidade dos dados experimentais e dos resultados da simulação em função da temperatura para os sistemas contendo os ácidos láurico, palmítico e esteárico. Adicionalmente, nas Tabelas 9, 10 e 11 são apresentados os valores dos parâmetros de interação binária justados para o modelo NRTL a partir dos dados experimentais.

Tabela 9 - Parâmetros ajustados do modelo NRTL para todos os sistemas binários com ácido láurico

Parâmetros	Ácido Láurico (1) + Etanol (2)	Ácido Láurico (1) + 1-Propanol (2)	Ácido Láurico (1) + 2-Propanol (2)
Δg_{12} (cal/mol)	5986,0111	11941,7244	7197,8100
Δg_{21} (cal/mol)	555,7098	397,9280	342,6593
α_{12}	0,5000	0,5000	0,5000

Fonte: Próprio Autor (2020).

Tabela 10 - Parâmetros ajustados do modelo NRTL para todos os sistemas binários com ácido palmítico

Parâmetros	Ácido Palmítico (1) + + Etanol (2)	Ácido Palmítico (1) + 1-Propanol (2)	Ácido Palmítico (1) + 2-Propanol (2)
Δg_{12} (cal/mol)	5432,7401	5821,2167	6372,4332
Δg_{21} (cal/mol)	562,9259	380,8094	317,8696
α_{12}	0,5000	0,5000	0,5000

Fonte: Próprio Autor (2020).

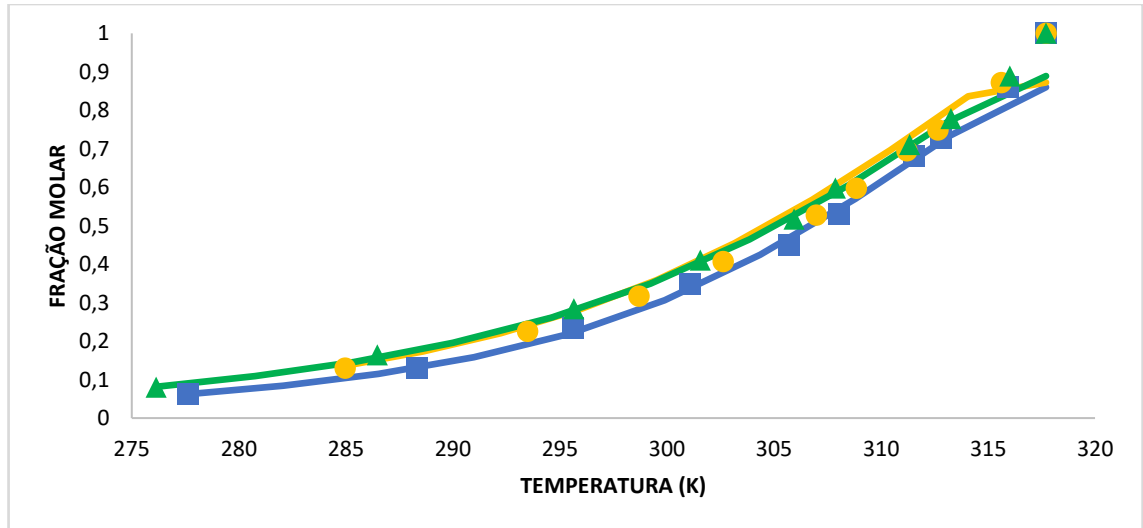
Tabela 11 - Parâmetros ajustados do modelo NRTL para todos os sistemas binários com ácido esteárico

Parâmetros	Ácido Esteárico (1) + Etanol (2)	Ácido Esteárico (1) + 2-Propanol (2)
Δg_{12} (cal/mol)	5356,7396	6835,9470
Δg_{21} (cal/mol)	4476,1259	572,3960
α_{12}	0,5000	0,5000

Fonte: Próprio Autor (2020).

Nas simulações dos sistemas contendo ácido láurico, foram utilizados os dados experimentais obtidos por Bonassoli *et al.* (2019) para as misturas com etanol, 1-propanol e 2-propanol. A Figura 9 mostra os perfis de solubilidade para os dados experimentais e os resultados calculados. Além disso, tem-se na Tabela 12 os valores dos desvios médios e máximos calculados por meio das equações 26 e 27.

Figura 9 - Curva de solubilidade (fração molar x temperatura) entre os resultados calculados (representados pelas linhas contínuas) e os dados experimentais do ácido láurico em etanol (■), 1-propanol (●) e 2-propanol (▲)



Fonte: Próprio Autor (2020).

Tabela 12 - Desvio médio e desvio relativo máximo entre as temperaturas experimentais e calculadas para os sistemas binários contendo ácido láurico

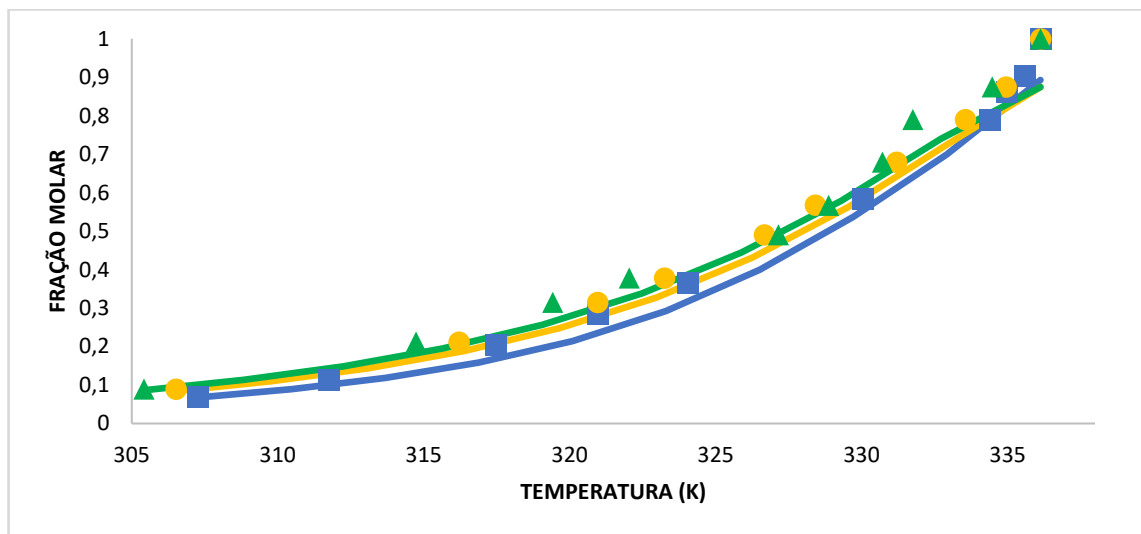
Sistema	DM	DRM (%)
Ácido Láurico + Etanol	1,90	3,36
Ácido Láurico + 1-Propanol	1,29	2,43
Ácido Láurico + 2-Propanol	2,07	3,83

Fonte: Próprio Autor (2020).

Como pode ser observado a partir da figura 9 e da tabela 12, os resultados da simulação para todos os sistemas binários contendo ácido láurico resultaram em baixos desvios médios, atingindo máximo desvio relativo de 3,83% para o sistema ácido láurico + 2 propanol, indicando que o DWSIM utilizando parâmetros previamente ajustados do modelo NRTL foi capaz de representar adequadamente o equilíbrio sólido-líquido do sistema. Além disso, a quase sobreposição entre as curvas obtidas por meio do DWSIM e os valores experimentais (Bonassoli *et al.*, 2019) mostram que a simulação seguiu a mesma tendência dos dados experimentais para toda a faixa de temperatura estudada.

Nas simulações dos sistemas contendo ácido palmítico, foram utilizados também os dados experimentais obtidos por Bonassoli *et al.* (2019) para as misturas com etanol, 1-propanol e 2-propanol. A Figura 10 mostra a curva de solubilidade para os dados experimentais e os resultados calculados e a Tabela 13 se reporta os valores dos desvios médios e máximos calculados por meio das equações 26 e 27.

Figura 10 - Curva de solubilidade (fração molar x temperatura) entre os resultados calculados (representados pelas linhas contínuas) e os dados experimentais do ácido palmítico em etanol (■), 1-propanol (●) e 2-propanol (▲)



Fonte: Próprio Autor (2020).

Tabela 13 - Desvio médio e desvio relativo máximo entre as temperaturas experimentais e calculadas para os sistemas binários contendo ácido palmítico

Sistema	DM	DRM (%)
Ácido Palmítico + Etanol	1,09	2,36
Ácido Palmítico + 1-Propanol	1,37	2,45
Ácido Palmítico + 2-Propanol	1,33	2,47

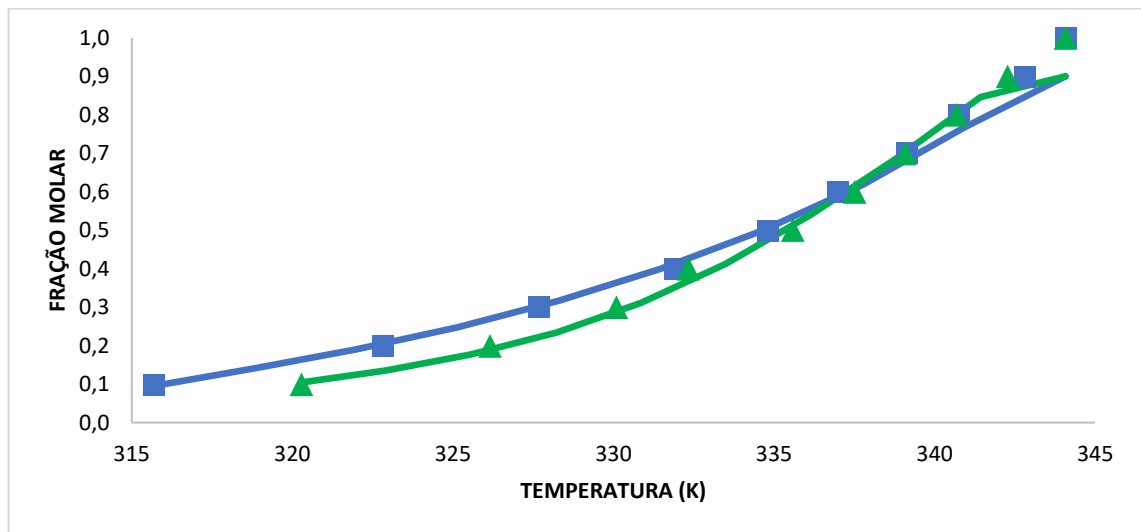
Fonte: Próprio Autor (2020).

Observa-se a partir da figura 10 que as curvas obtidas para os sistemas contendo ácido palmítico também se mostraram próximas dos respectivos dados experimentais de Bonassoli *et al.* (2019) em toda a faixa de temperatura estudada. Destacam-se os baixos desvios médios entre as temperaturas experimentais e as calculadas no DWSIM, com o máximo desvio sendo de 2,47%, como reportado na

tabela 13. Os parâmetros ajustados para o modelo NRTL quando utilizados no algoritmo para cálculos do equilíbrio sólido líquido pelo DWSIM se mostrou adequado, uma vez que os desvios médios foram menores que 1,5%, representando adequadamente os dados experimentais e confirmando uma boa representatividade no comportamento da solubilidade do ácido palmítico nos solventes selecionados.

Por fim, utilizou-se também os dados experimentais obtidos por Bonassoli *et al.* (2019) para realizar as simulações dos sistemas contendo ácido esteárico para as misturas com etanol e 2-propanol. A Figura 11 descreve o perfil da curva de solubilidade entre os dados experimentais e os resultados calculados e a Tabela 14 se reporta os valores dos desvios médio e máximos calculados por meio das equações 26 e 27.

Figura 11 - Curva de solubilidade (fração molar x temperatura) entre os resultados calculados (representados pelas linhas contínuas) e os dados experimentais do ácido esteárico em etanol (■) e 2-propanol (▲)



Fonte: Próprio Autor (2020).

Tabela 14 - Desvio médio e desvio relativo máximo entre as temperaturas experimentais e calculadas para os sistemas binários contendo ácido esteárico

Sistema	DM	DRM (%)
Ácido Esteárico + Etanol	1,13	2,03
Ácido Esteárico + 2-Propanol	0,79	1,41

Fonte: Próprio Autor (2020).

Observa-se a partir da figura 11 que as curvas obtidas para os sistemas contendo ácido esteárico se sobrepõe aos respectivos dados experimentais de Bonassoli *et al.* (2019), confirmando a eficácia da modelagem do equilíbrio sólido líquido entre o ácido esteárico e solventes orgânicos alcoólicos pelo DWSIM utilizando os parâmetros do modelo NRTL previamente ajustados. Vale destacar os baixos desvios médios entre as temperaturas experimentais e as calculadas no DWSIM, com o máximo desvio igual a 2,03%, como reportado na tabela 14.

A partir dos resultados obtidos para os sistemas binários, observa-se que o DWSIM utilizando os parâmetros previamente ajustados do modelo NRTL representou adequadamente o comportamento do equilíbrio sólido-líquido para ácidos graxos com diferentes tamanhos de cadeia carbônica, em diversos solventes para as faixas de temperatura estudadas. O algoritmo “*Nested Loops SVLLE*”, que calcula a composição do líquido saturado em equilíbrio com uma fase sólida, conseguiu descrever de maneira efetiva os dados experimentais para todos os sistemas binários estudados.

No item 6.4 será discutido o comportamento da solubilidade de diferentes solventes orgânicos em um mesmo ácido graxo analisando as curvas de solubilidade dos sistemas binários.

6.2 ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA SOLUBILIDADE DE SISTEMAS TERNÁRIOS

Neste tópico serão discutidos os comportamentos dos perfis de solubilidade de sistemas ternários constituídos por dois solventes e um soluto (dados experimentais de Bonassoli, 2016) e de sistemas ternários compostos por dois solutos e um solvente (dados experimentais de Maeda *et al.*, 1999), obtidos a partir do simulador DWSIM usando parâmetros previamente ajustados para o modelo NRTL. Além disso, tem-se nas Tabelas 15, 16 e 17 reportados os parâmetros ajustados do modelo NRTL de todos os sistemas ternários.

Tabela 15 - Parâmetros ajustados do modelo NRTL para todos os sistemas ternários com ácido láurico

Parâmetros	Ácido Láurico (1) + 87,72% Etanol (2) + 12,28% Água (3)	Ácido Láurico (1) + 70,45% Etanol (2) + 29,55% Água (3)	Ácido Láurico (1) + 90,62% 2-Propanol (2) + 9,38% Água (3)	Ácido Láurico (1) + 68,46% 2- Propanol (2) + 31,54% Água (3)
Δg_{12} (cal/mol)	257,8652	-473,2230	177,4136	82,8609
Δg_{21} (cal/mol)	2388,3449	2387,6444	2388,1506	2388,3449
Δg_{13} (cal/mol)	2388,3449	2344,5281	2388,3449	404,1510
Δg_{31} (cal/mol)	-967,9719	907,7929	-1358,9052	4,7647
Δg_{23} (cal/mol)	-2388,3449	-1282,8101	-2388,3449	-2388,3449
Δg_{32} (cal/mol)	453,7389	-61,6077	467,9317	504,7373
α_{12}	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000
α_{13}	0,1000	0,2551	0,1000	0,1188
α_{23}	0,3459	0,1000	0,4237	0,4870

Fonte: Próprio Autor (2020).

Tabela 16 - Parâmetros ajustados do modelo NRTL para todos os sistemas ternários com ácido palmítico

Parâmetros	Ácido Palmítico (1) + 89,78% Etanol (2) + 10,22% Água (3)	Ácido Palmítico (1) + 70,53% Etanol (2) + 29,47% Água (3)	Ácido Palmítico (1) + 90,68% 2- Propanol (2) + 9,32% Água (3)	Ácido Palmítico (1) + 68,28% 2- Propanol (2) + 31,72% Água (3)
Δg_{12} (cal/mol)	300,5753	-631,6736	164,4716	31,2026
Δg_{21} (cal/mol)	1690,7386	2388,3449	226,7596	2380,8405
Δg_{13} (cal/mol)	-2388,3449	2387,2053	770,4853	2388,3449
Δg_{31} (cal/mol)	-314,0083	2388,3449	-801,5108	-62,9269
Δg_{23} (cal/mol)	-440,0237	-2388,3449	-709,6906	-1843,0967
Δg_{32} (cal/mol)	490,2231	2388,3449	515,8684	294,2428
α_{12}	0,5000	0,4992	0,1000	0,4964
α_{13}	0,1186	0,1435	0,1401	0,5000
α_{23}	0,1119	0,1634	0,1120	0,1389

Fonte: Próprio Autor (2020).

Tabela 17 - Parâmetros ajustados do modelo NRTL para o sistema ternário ácido láurico + ácido mirístico + etanol

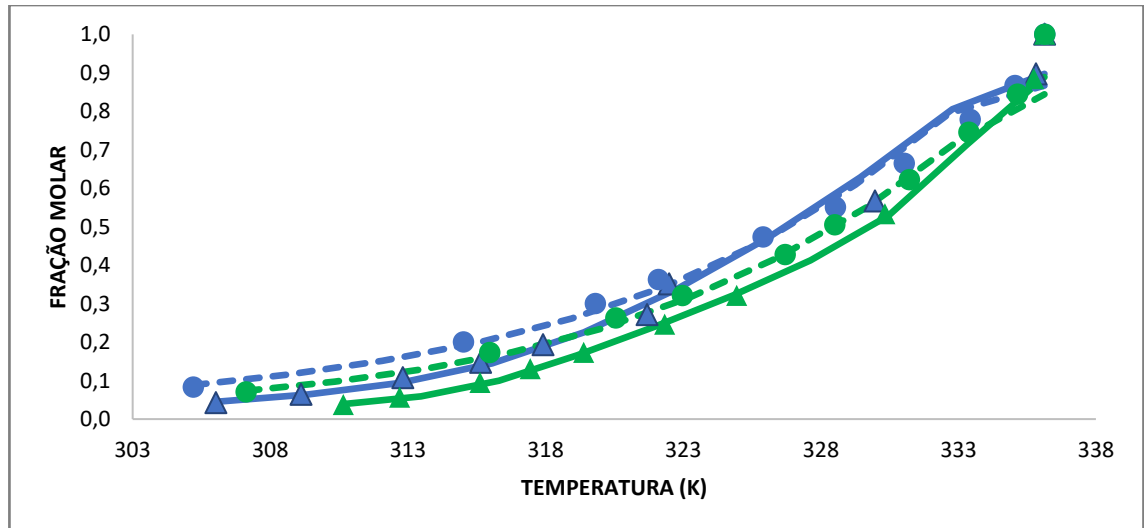
Parâmetros	Ácido Mirístico (1) + Ácido Láurico (2) + Etanol (3)
Δg_{12} (cal/mol)	-552,4820
Δg_{21} (cal/mol)	458,1260
Δg_{13} (cal/mol)	414,2179
Δg_{31} (cal/mol)	237,7431
Δg_{23} (cal/mol)	882,2432
Δg_{32} (cal/mol)	-434,2710
α_{12}	0,5000
α_{13}	0,5000
α_{23}	0,1000

Fonte: Próprio Autor (2020).

6.2.1 Sistemas com dois solventes e um soluto

A comparação dos perfis de solubilidade entre os valores obtidos com o simulador DWSIM e os dados experimentais reportados por Bonassoli (2016), ambos em função da temperatura, dos sistemas ácido palmítico + (etanol + água) e ácido palmítico + (2-propanol + água) está representada na Figura 12. Tem-se na Tabela 18 os valores dos desvios médios e máximos calculados entre as temperaturas experimentais e as temperaturas calculadas por meio do DWSIM.

Figura 12 - Curva de solubilidade (fração molar x temperatura) entre os resultados calculados dos sistemas AP+(E10A) [---], AP+(E30A) [---], AP+(2P10A) [- - -], AP+(2P30A) [- - -] e os dados experimentais para os sistemas AP+(E10A) [▲], AP+(E30A) [▲], AP+(2P10A) [●] e AP+(2P30A) [●]



Fonte: Próprio Autor (2020).

Tabela 18 - Desvio médio e desvio relativo máximo entre as temperaturas experimentais e calculadas para os sistemas ternários ácido palmítico + (etanol + água) e ácido palmítico + (2-propanol + água)

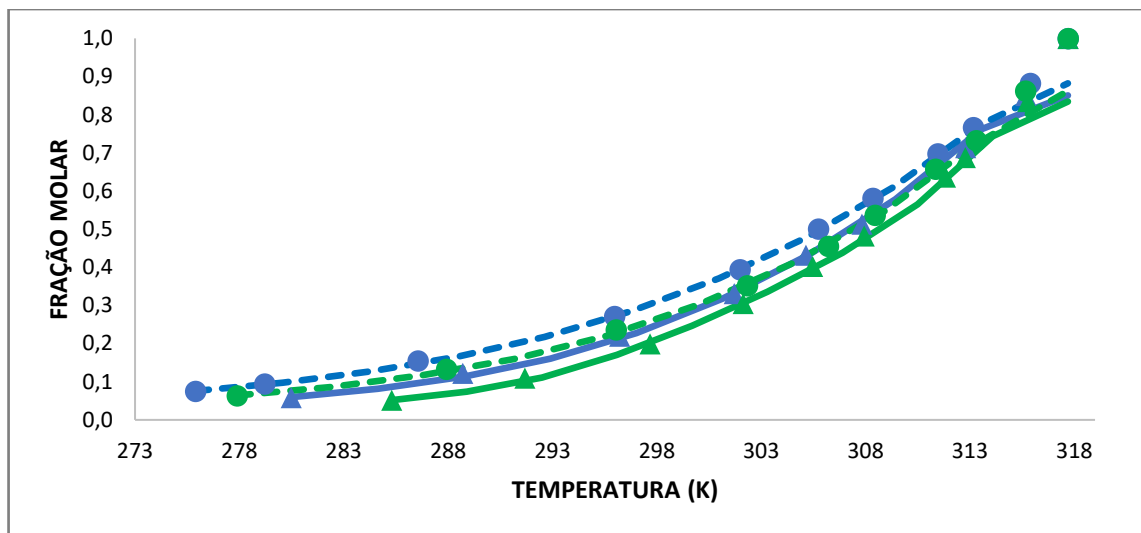
Sistema	DM	DRM (%)
AP+(E10A)	0,32	1,12
AP+(E30A)	0,42	0,83
AP+(2P10A)	1,40	2,42
AP+(2P30A)	1,27	2,18

Fonte: Próprio Autor (2020).

Analisando a figura 12, pode-se concluir que a curva de solubilidade dos valores calculados a partir da análise dos resultados obtidos no DWSIM para os sistemas ácido palmítico + (etanol + água) e ácido palmítico + (2-propanol + água) em função da temperatura foi bastante similar aos perfis obtidos por Bonassoli (2016), o que pode ser confirmado pelos baixos desvios entre as temperaturas experimentais e as calculadas, sendo o desvio relativo máximo igual a 2,42%, como é mostrado na tabela 18. Os desvios médios entre os resultados calculados e os dados experimentais foram superiores para os sistemas contendo 2-propanol em relação aos sistemas contendo etanol.

Da mesma maneira com os sistemas ternários envolvendo ácido palmítico, está ilustrada na Figura 13 a comparação do perfil de solubilidade entre os dados experimentais de Bonassoli (2016) e os valores calculados obtidos pelo DWSIM nos sistemas ácido láurico + (etanol + água) e ácido láurico + (2-propanol + água). Tem-se na Tabela 19 os valores dos desvios médios e máximos calculados entre as temperaturas experimentais e as temperaturas calculadas por meio do DWSIM.

Figura 13 - Curva de solubilidade (fração molar x temperatura) entre os resultados calculados dos sistemas AL+(E10A) [---], AL+(E30A) [---], AL+(2P10A) [- - -], AL+(2P30A) [- - -] e os dados experimentais para os sistemas AL+(E10A) [▲], AL+(E30A) [▲], AL+(2P10A) (●) e AL+(2P30A) (●)



Fonte: Próprio Autor (2020).

Tabela 19 - Desvio médio e desvio relativo máximo entre as temperaturas experimentais e calculadas para os sistemas ternários ácido láurico + (etanol + água) e ácido láurico + (2-propanol + água)

Sistema	DM	DRM (%)
AL+(E10A)	1,54	2,92
AL+(E30A)	1,09	2,00
AL+(2P10A)	1,46	3,10
AL+(2P30A)	1,94	3,69

Fonte: Próprio Autor (2020).

A partir da figura 13 é possível observar a similaridade entre os resultados experimentais de Bonassoli (2016) e os valores calculados por meio do DWSIM, dada pela sobreposição entre esses resultados e comprovada através dos baixos

desvios relativos da tabela 19. Os desvios para estes sistemas foram superiores aos obtidos para os sistemas contendo ácido palmítico, mas ainda inferiores a 2%.

A partir dos resultados obtidos para os sistemas ternários com dois solventes e um soluto, observa-se que o DWSIM utilizando os parâmetros previamente ajustados do modelo NRTL representou adequadamente a diminuição da solubilidade dos ácidos graxos com o aumento do teor de água no solvente, como se observa tanto com os dados experimentais quanto com os valores calculados por meio do DWSIM. Destaca-se também a efetividade do algoritmo “*Nested Loops SVLLE*” em descrever os dados experimentais para todos os sistemas ternários com dois solventes e um soluto, como também reportado nos sistemas binários.

No item 6.4 serão discutidos com auxílio das figuras 12 e 13 o efeito da cadeia carbônica dos ácidos graxos no estudo da solubilidade e o efeito antissolvente da adição de água na solubilidade dos ácidos graxos nos solventes orgânicos.

6.2.2 Sistemas com dois solutos e um solvente

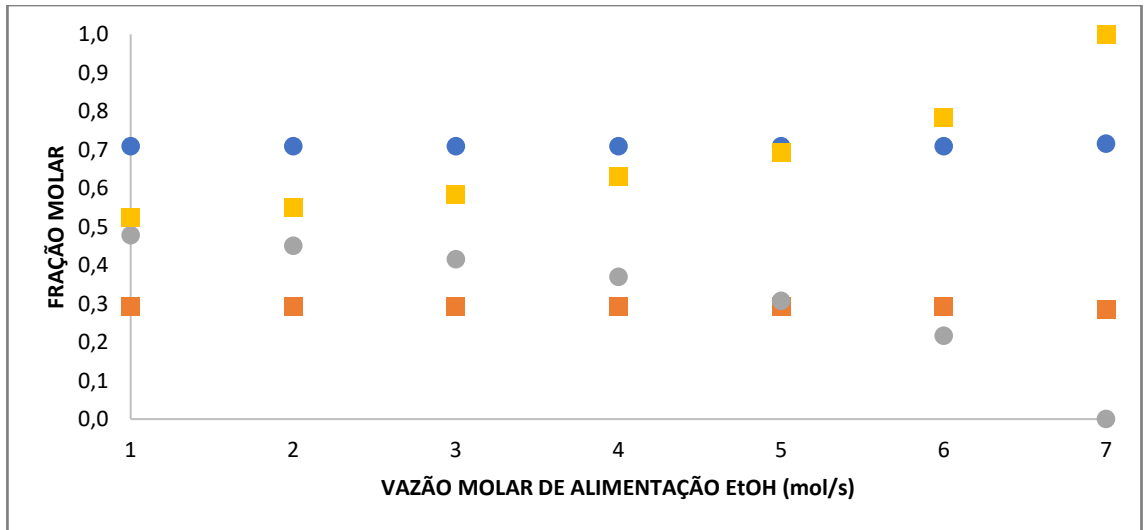
De modo a estudar a descrição do comportamento da solubilidade de dois ácidos graxos em um único solvente pelo DWSIM, estudou-se o sistema ácido láurico + ácido mirístico + etanol (MAEDA, 1999). Neste estudo, por meio de análise de sensibilidade realizada no DWSIM, avaliou-se os efeitos da vazão molar de etanol (de 1 a 7 mol/s) e da temperatura (285,5-297,5 K) na separação dos ácidos graxos em duas correntes: corrente de líquido e corrente de sólido. As Figuras 14 a 19 e a Tabela 20 detalham os perfis dos ácidos nas correntes, em base livre de solvente. Para melhor entendimento, foram criados acrônimos para os constituintes deste sistema, caracterizando-os com base em fração molar (x_{AL} , x_{AM} e x_{EtOH} representam, respectivamente, as frações molares de ácido láurico, ácido mirístico e etanol).

Tabela 20 - Dados de fração molar dos constituintes (etanol, ácido láurico e ácido mirístico) na corrente global de entrada e dos ácidos graxos em ambas as correntes em base livre de etanol

Temperatura (K)	Vazão molar EtOH (mol/s)	Corrente de Entrada			Corrente de Líquido		Corrente de Sólido	
		x_{AL}	x_{AM}	x_{EtOH}	x_{AL}	x_{AM}	x_{AL}	x_{AM}
285,5	1	0,375	0,375	0,250	0,709	0,291	0,478	0,522
	4	0,214	0,214	0,571	0,709	0,291	0,370	0,630
	7	0,150	0,150	0,700	0,709	0,291	0,000	1,000
287,5	1	0,375	0,375	0,250	0,701	0,299	0,472	0,528
	4	0,214	0,214	0,571	0,701	0,299	0,310	0,690
	7	0,150	0,150	0,700	0,679	0,321	0,000	1,000
290,5	1	0,375	0,375	0,250	0,691	0,309	0,464	0,536
	4	0,214	0,214	0,571	0,691	0,309	0,000	1,000
	7	0,150	0,150	0,700	0,640	0,360	0,000	1,000
292,5	1	0,375	0,375	0,250	0,680	0,320	0,450	0,550
	4	0,214	0,214	0,571	0,666	0,334	0,000	1,000
	7	0,150	0,150	0,700	0,599	0,401	0,000	1,000
295,5	1	0,375	0,375	0,250	0,667	0,333	0,422	0,578
	4	0,214	0,214	0,571	0,625	0,375	0,000	1,000
	7	0,150	0,150	0,700	0,556	0,444	0,000	1,000
297,5	1	0,375	0,375	0,250	0,652	0,348	0,000	1,000
	4	0,214	0,214	0,571	0,581	0,419	0,000	1,000
	7	0,150	0,150	0,700	0,510	0,490	0,000	1,000

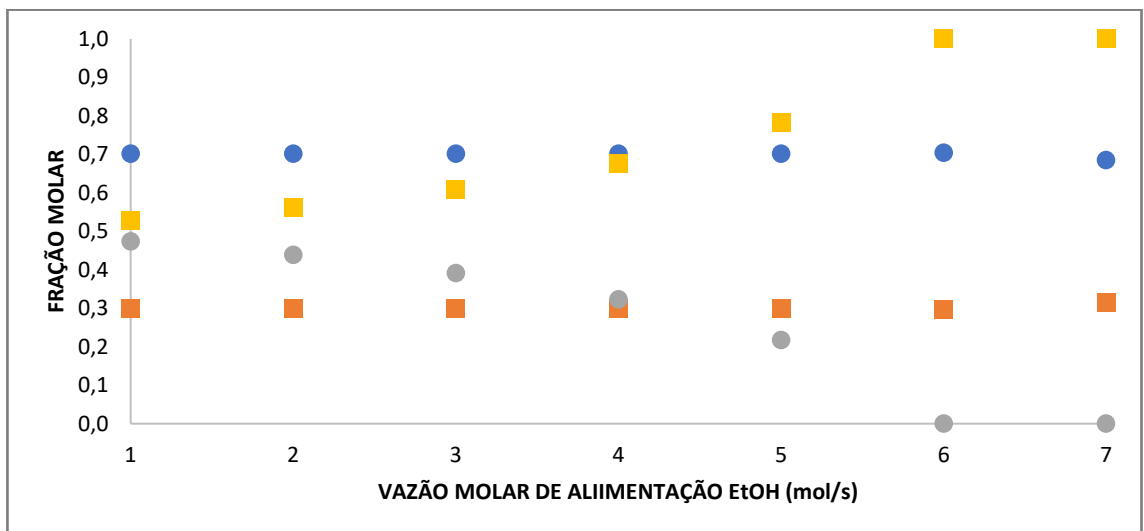
Fonte: Próprio Autor (2021).

Figura 14 - Composição nas correntes de saída em função da vazão molar de etanol na corrente de entrada à 285,5 K para o ácido láurico nas correntes de líquido (●) e de sólido (●) e para o ácido mirístico nas correntes de líquido (■) e de sólido (■), ambas em base livre de etanol



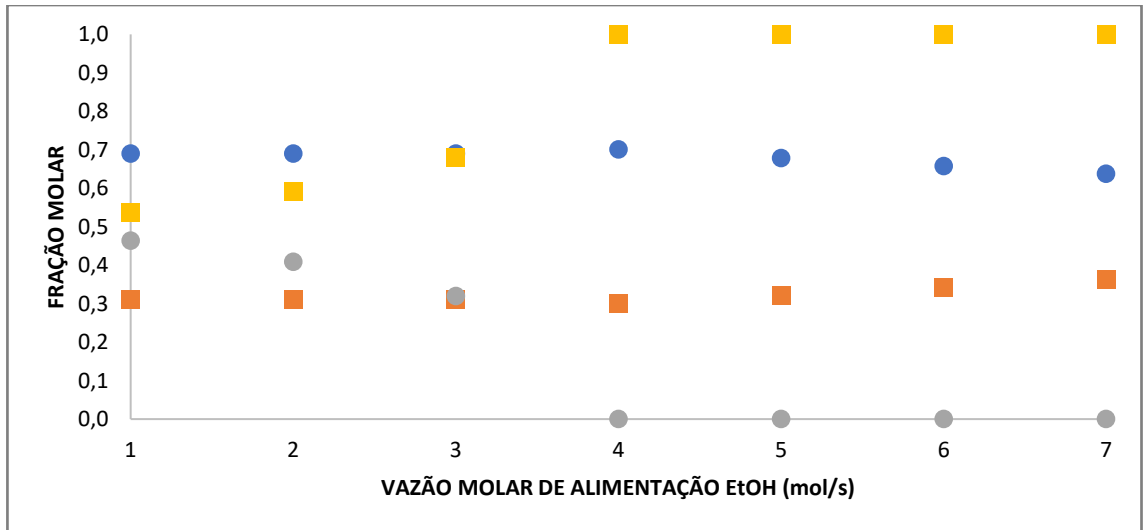
Fonte: Próprio Autor (2021).

Figura 15 - Composição nas correntes de saída em função da vazão molar de etanol na corrente de entrada à 287,5 K para o ácido láurico nas correntes de líquido (●) e de sólido (●) e para o ácido mirístico nas correntes de líquido (■) e de sólido (■), ambas em base livre de etanol



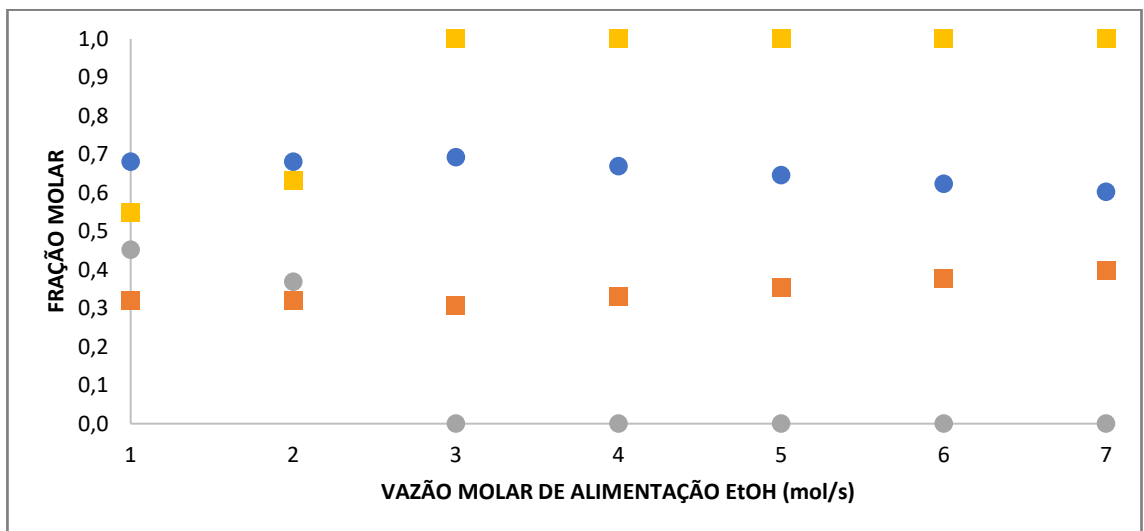
Fonte: Próprio Autor (2021).

Figura 16 - Composição nas correntes de saída em função da vazão molar de etanol na corrente de entrada à 290,5 K para o ácido láurico nas correntes de líquido (●) e de sólido (●) e para o ácido mirístico nas correntes de líquido (■) e de sólido (■), ambas em base livre de etanol



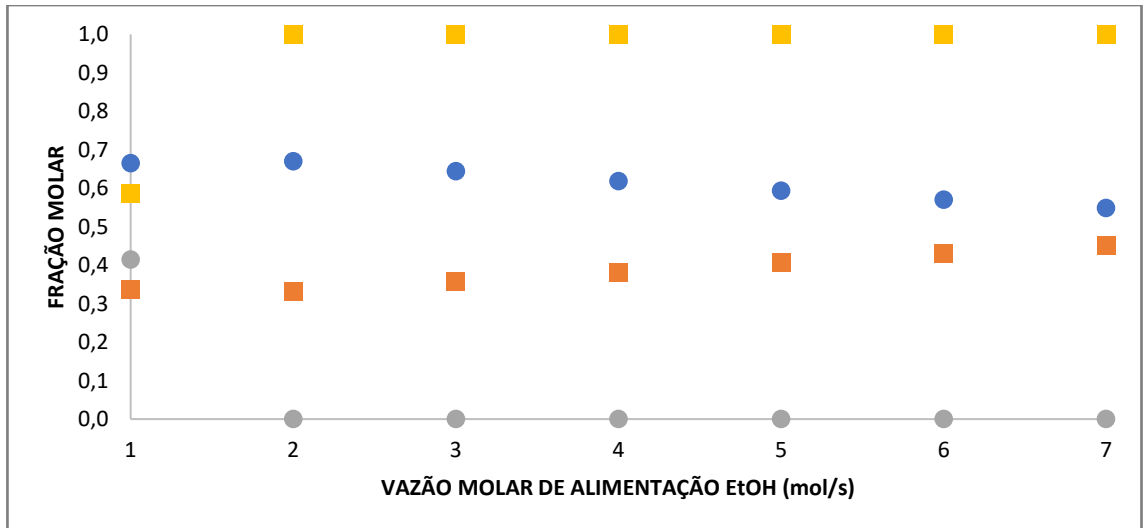
Fonte: Próprio Autor (2021).

Figura 17 - Composição nas correntes de saída em função da vazão molar de etanol na corrente de entrada à 292,5 K para o ácido láurico nas correntes de líquido (●) e de sólido (●) e para o ácido mirístico nas correntes de líquido (■) e de sólido (■), ambas em base livre de etanol



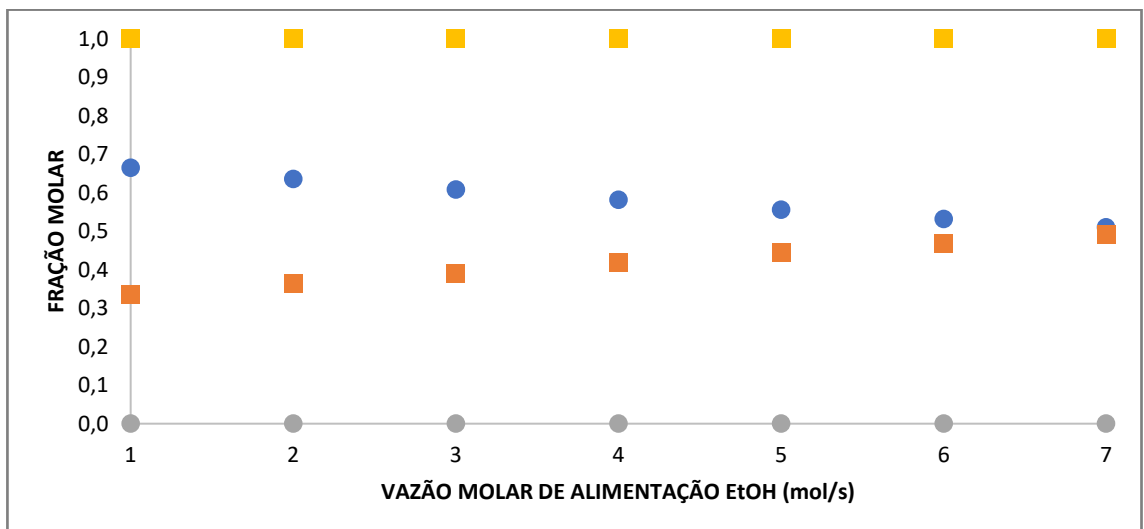
Fonte: Próprio Autor (2021).

Figura 18 - Composição nas correntes de saída em função da vazão molar de etanol na corrente de entrada à 295,5 K para o ácido láurico nas correntes de líquido (●) e de sólido (●) e para o ácido mirístico nas correntes de líquido (■) e de sólido (■), ambas em base livre de etanol



Fonte: Próprio Autor (2021).

Figura 19 - Composição nas correntes de saída em função da vazão molar de etanol na corrente de entrada à 297,5 K para o ácido láurico nas correntes de líquido (●) e de sólido (●) e para o ácido mirístico nas correntes de líquido (■) e de sólido (■), ambas em base livre de etanol



Fonte: Próprio Autor (2021).

Analisando as figuras 14 a 19 e os dados da tabela 20, é possível observar que na corrente de líquido mais ácido láurico se solubiliza em comparação com o

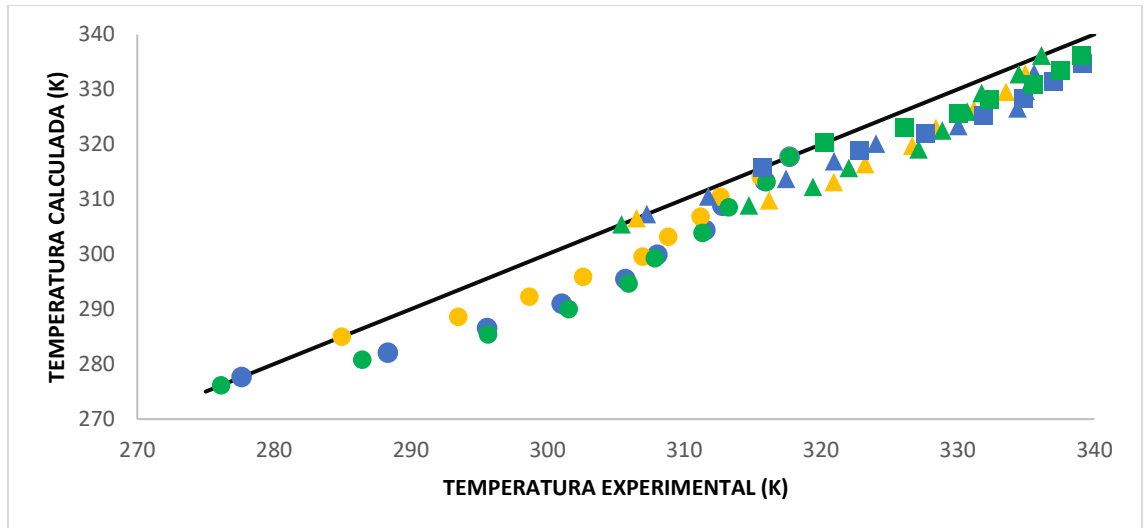
ácido mirístico, pois possui menor cadeia carbônica, o que faz com que este ácido tenha maior solubilidade em solvente polar como etanol. O aumento da vazão molar de etanol associado ao aumento da temperatura faz com que todo o ácido láurico seja solubilizado para a fase líquida. Ao mesmo tempo a elevação de ambos os parâmetros provoca maior solubilização do ácido mirístico, o que aumenta sua concentração na fase líquida, e a presença de maior quantidade deste componente leva a uma diminuição da fração molar do ácido láurico para esta mesma corrente.

Analisando a composição da corrente de sólidos, quanto maior a temperatura, mais evidente é a separação entre os ácidos graxos entre as correntes de sólido e líquido, com o ácido mirístico apresentando uma composição de 100% na corrente de sólido a partir de uma vazão de etanol de 7 mols/s para uma temperatura de 285,5 K, tendo em vista que é um ácido graxo de maior ponto de fusão e mais apolar, isto é, a parte hidrofóbica da cadeia carbônica é mais significativa. Em temperaturas menores ou iguais a 295,5 K, o aumento da vazão de etanol na alimentação, concomitantemente a diminuição da temperatura, é necessário para a completa solubilização do ácido láurico de forma que se atinja 100% de composição de ácido mirístico na corrente sólida. Em temperaturas acima de 295,5 K foi atingida uma fração molar de 100 % de ácido mirístico na corrente de sólido para qualquer vazão de etanol uma vez que todo o ácido láurico encontra-se na corrente líquida devido ao efeito da temperatura. Portanto, essa análise comprova a tendência de separação dos ácidos graxos nas duas correntes em função do correto ajuste dos parâmetros de vazão de etanol na alimentação e temperatura.

6.3 COMPORTAMENTO DOS DESVIOS RELATIVOS ENTRE AS TEMPERATURAS

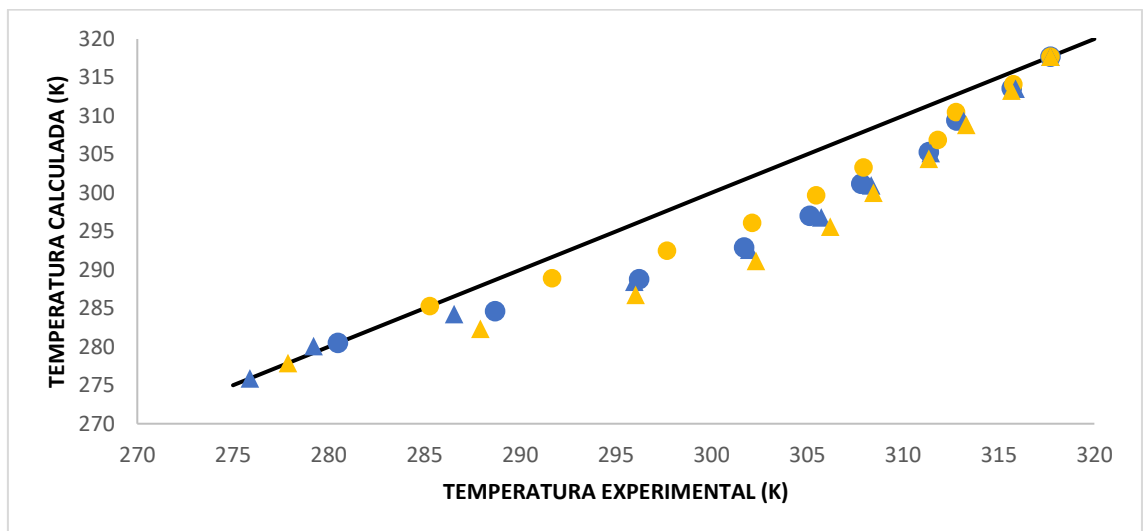
De forma a avaliar o comportamento dos desvios relativos entre as diferenças das temperaturas, foram construídos os perfis das temperaturas calculadas no DWSIM versus as temperaturas experimentais para todos os sistemas estudados, sendo ilustrados nas Figuras 20, 21 e 22. Em ambas as figuras, a linha contínua preta representa a igualdade entre os dados experimentais e os valores calculados de temperatura.

Figura 20 - Desvios entre as temperaturas experimentais e calculadas para os sistemas binários contendo ácido láurico em etanol (●), 1-propanol (●) e 2-propanol (●), ácido palmítico em etanol (▲), 1-propanol (▲) e 2-propanol (▲) e ácido esteárico em etanol (■) e 2-propanol (■)



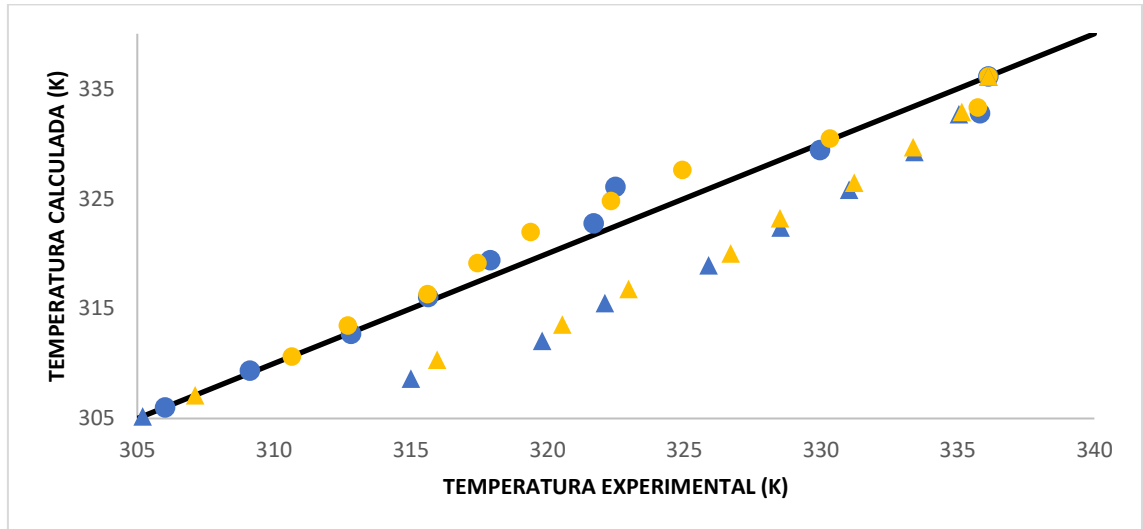
Fonte: Próprio Autor (2020).

Figura 21 - Desvios entre as temperaturas experimentais e calculadas para os sistemas ternários contendo AL+(E10A) [●], AL+(E30A) [●], AL+(2P10A) [▲] e AL+(2P30A) [▲]



Fonte: Próprio Autor (2020).

Figura 22 - Desvios entre as temperaturas experimentais e calculadas para os sistemas ternários contendo AP+(E10A) [●], AP+(E30A) [●], AP+(2P10A) [▲] e AP+(2P30A) [▲]



Fonte: Próprio Autor (2020).

A partir das figuras 20, 21 e 22 três tendências podem ser discutidas: quando os pontos se situam na diagonal (linha preta), conclui-se que os desvios relativos entre as temperaturas experimentais e as calculadas foram nulos, isto é, houve a igualdade entre as temperaturas. Pontos abaixo da diagonal significam que as temperaturas calculadas foram subestimadas pelo DWSIM, ou seja, as temperaturas experimentais foram maiores que as calculadas, portanto a solubilidade envolvendo as temperaturas calculadas será menor e representando prejuízos no desenvolvimento de um processo de separação. Pontos acima da diagonal, como se observa na figura 22, significam que as temperaturas calculadas foram superestimadas pelo DWSIM, ou seja, foram maiores que as temperaturas experimentais, logo a solubilidade dos valores calculados será maior se comparado aos dados experimentais.

Observa-se também pelas figuras que alguns pontos se situaram um pouco distante da linha diagonal. O ideal é que os desvios estejam mais próximos dessa diagonal. Possíveis reduções nestes desvios poderiam ser alcançadas realizando-se um novo ajuste dos parâmetros de interação do modelo termodinâmico NRTL ou optar pela mudança no método matemático de otimização do Solver®. Entretanto, vale destacar que os desvios médios entre as temperaturas calculadas e as temperaturas experimentais indicados nas tabelas 12, 13, 14, 18 e 19 são todos inferiores a 2,50. Desta forma, o comportamento dos desvios mostrou que o modelo

NRTL representou adequadamente o equilíbrio sólido-líquido dos sistemas em estudo, indicando um bom ajuste dos parâmetros de interação binária do modelo termodinâmico por meio da ferramenta Solver®.

6.4 COMPORTAMENTO DA SOLUBILIDADE DOS ÁCIDOS GRAXOS

A partir das figuras 9, 10 e 11 é possível observar que todos os ácidos graxos nos sistemas binários apresentaram maior solubilidade em 2-propanol e menor solubilidade em etanol. O estudo de Galvão *et al.* (2013) avaliou como a afinidade do álcool pelo óleo pode se relacionar com a polaridade das moléculas envolvidas por meio da constante dielétrica dos solventes. O etanol, 1-propanol e 2-propanol possuem constantes dielétricas de, respectivamente, 24,5, 20,1 e 18,3, enquanto os constituintes dos óleos vegetais a constante dielétrica se encontra na faixa entre 2 e 4. À medida que se aumenta a cadeia carbônica dos álcoois, ocorre diminuição da constante dielétrica e, conseqüentemente, a polaridade, de forma que o solvente de maior polaridade tem menor afinidade pelo óleo. Devido a esta relação com a polaridade do álcool, o solvente 2-propanol apresenta capacidade superior de se solubilizar nos ácidos graxos estudados aos outros álcoois.

Analisando o efeito antissolvente da adição de água nos sistemas ternários envolvidos com dois solventes, observa-se uma redução da solubilidade dos ácidos láurico e palmítico quando se adota a mistura de solventes com aproximadamente 30% de água. Uma das causas para este comportamento está ligada a relação entre o aumento da quantidade de água no sistema, que leva à formação de um maior número de ligação de hidrogênio entre as regiões polares dos sistemas ácido láurico/palmítico + (solvente + água). Logo, a influência da região apolar do ácido graxo tende a ser menor e, conseqüentemente, resulta na diminuição da solubilidade do ácido láurico e do ácido palmítico na faixa de temperatura avaliada. No estudo de Bonassoli e colaboradores (2021), os autores concluíram que a adição de aproximadamente 10% de água não causa uma mudança significativa na solubilidade dos ácidos graxos em etanol ou 2-propanol, porém quando a quantidade de água aumenta em aproximadamente 30%, a diminuição da solubilidade dos ácidos graxos é observada, ou seja, o efeito de antissolvente tem um comportamento na redução da solubilidade. A Tabela 21 apresenta a relação entre solubilidade e efeito antissolvente da água nos sistemas ternários.

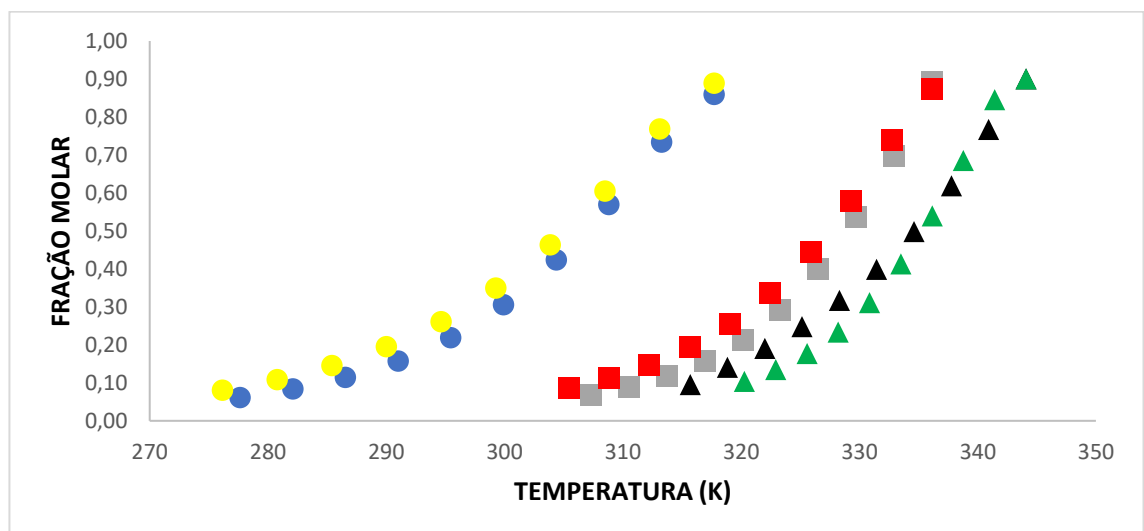
Tabela 21 - Relação entre solubilidade e efeito antissolvente da água

Sistema	Temperatura (K)	Solubilidade
AL+(E10A)	310	0,579
AL+(E30A)	310	0,565
AL+(2P10A)	300	0,371
AL+(2P30A)	300	0,302
AP+(E10A)	332	0,806
AP+(E30A)	332	0,713
AP+(2P10A)	329	0,609
AP+(2P30A)	329	0,551

Fonte: Próprio Autor (2021).

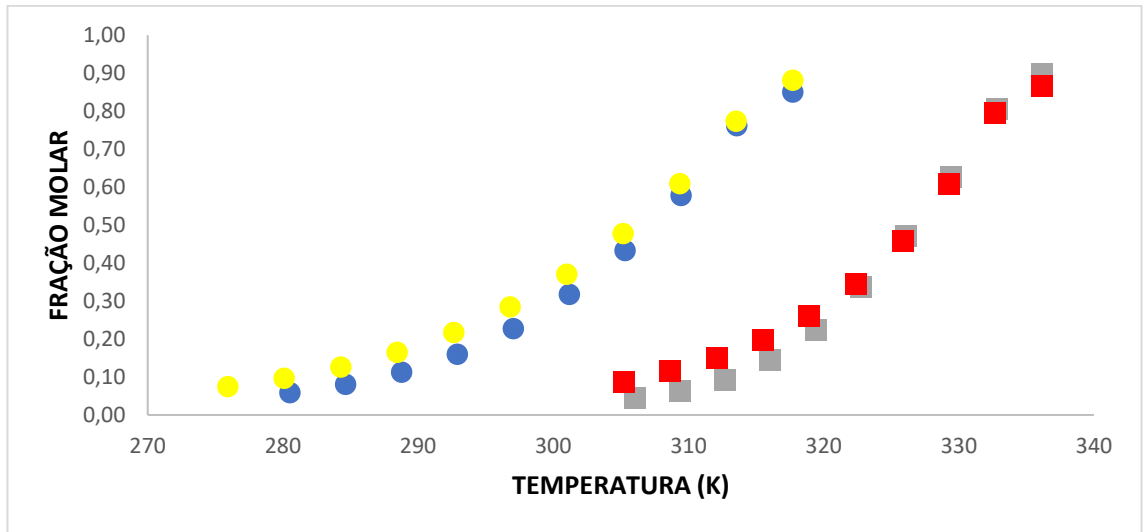
Ademais, é possível observar que o ácido láurico (C12:0) é o mais solúvel para todos os solventes estudados, enquanto o ácido esteárico (C18:0) é o menos solúvel. Em etanol, a solubilidade (fração molar) dos ácidos láurico, palmítico e esteárico na temperatura de 315 K é, respectivamente, 0,860, 0,158 e 0,095. Quando se analisa a temperatura de 320 K no solvente 2-propanol, também a solubilidade (fração molar) do ácido láurico é maior (0,889) em relação ao ácido palmítico (0,195) e ácido esteárico (0,104). A partir do comportamento descrito, pode-se concluir que devido às cadeias carbônicas do ácido palmítico e do ácido esteárico serem maiores que a do ácido láurico, isto é, a parte hidrofóbica da cadeia carbônica é mais relevante, tendendo a se comportar mais como um hidrocarboneto e, conseqüentemente, apresentando uma menor solubilidade em solventes polares (MARTINS; LOPES; ANDRADE, 2013).

Figura 23 - Perfil da solubilidade do ácido láurico (●), ácido palmítico (■) e ácido esteárico (▲) em etanol e do ácido láurico (●), ácido palmítico (■) e ácido esteárico (▲) em 2-propanol



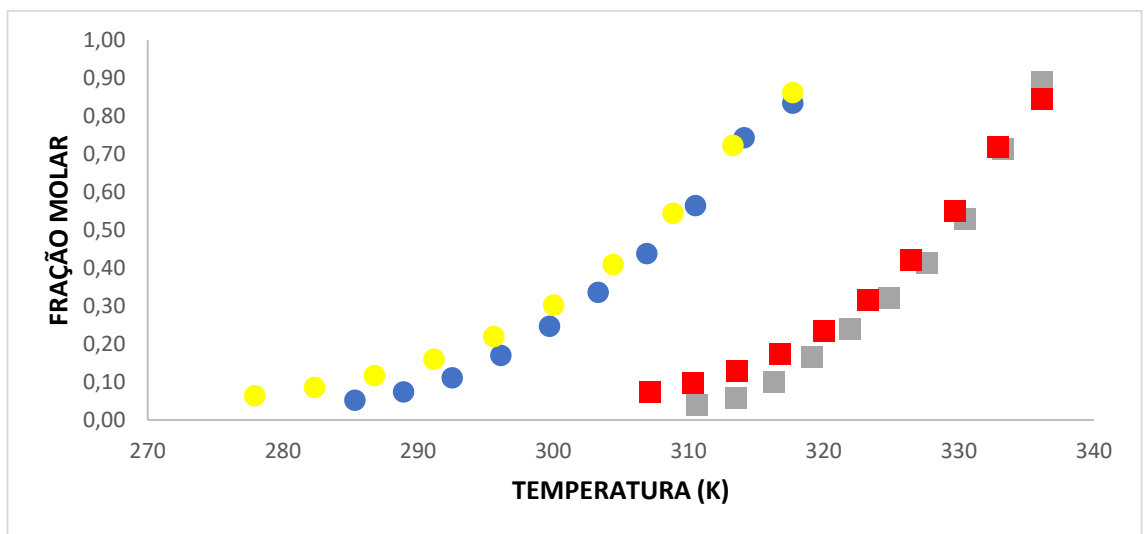
Fonte: Próprio Autor (2021).

Figura 24 - Perfil da solubilidade em etanol do ácido láurico (●) e ácido palmítico (■) e em 2-propanol do ácido láurico (●) e ácido palmítico (■) com 10% de água na mistura de solventes



Fonte: Próprio Autor (2021).

Figura 25 - Perfil da solubilidade em etanol do ácido láurico (●) e ácido palmítico (■) e em 2-propanol do ácido láurico (●) e ácido palmítico (■) com 30% de água na mistura de solventes



Fonte: Próprio Autor (2021).

As Figuras 23 a 25 ilustram o comportamento da solubilidade dos ácidos graxos no mesmo solvente orgânico à medida que ocorre o aumento da temperatura. Sabe-se que o aumento da temperatura representa maior agitação molecular e, conseqüentemente, maior interação entre o soluto e o solvente. Logo, maiores quantidades de soluto são necessárias para que se atinja a saturação em uma mistura, quando não mais ocorre mudança de composição das fases. O ponto de

fusão é uma propriedade influenciada por diversas características estruturais dos compostos orgânicos, entre eles o comprimento da cadeia carbônica e o nível de instauração da molécula (KNOTHE; DUNN, 2009). Ácidos graxos saturados com menor ponto de fusão, uma vez que tem menores cadeias carbônicas, apresentam maior solubilidade, e conseqüentemente maior fração molar fase líquida se comparadas a moléculas com maiores pontos de fusão, com cadeias carbônicas maiores.

As interações do tipo ligação de hidrogênio e dipolo permanente – dipolo permanente serão maiores em solventes com álcoois com menor cadeia carbônica e maiores teores de água. Desta forma, em todos os sistemas a ordem de solubilidade dos ácidos graxos nos solventes foi inversamente proporcional à concentração de água nestes (evidenciando seu efeito antissolvente) e menor nos sistemas contendo etanol em comparação com aqueles sistemas contendo 2-propanol.

6.5 PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE HANSEN

Os parâmetros de solubilidade de Hansen possibilitam a análise da solubilidade dos ácidos graxos nos solventes, ou misturas destes, a partir das diferentes interações soluto-solvente dadas pelos valores dos diferentes parâmetros. As Tabelas 22, 23, 24 e 25 apresentam os cálculos dos parâmetros de solubilidade parciais (equações 5 a 8) e parâmetro de solubilidade total (equação 3) para os solutos baseados nos valores disponíveis da tabela 7.

Tabela 22 - Parâmetros de solubilidade do ácido láurico pelo método de Stefanis e Panayiotou (2012)

Ácido Láurico	Grupos de 1ª ordem	N ocorrências	C contribuições	N°C
δ_D	-CH ₃	1	-123,01	-123,01
	-CH ₂	10	1,82	18,2
	COOH	1	-38,16	-38,16
	$\delta_D = \left(\sum N_i C_i + 959,11 \right)^{0,4126}$			15,90
δ_P	-CH ₃	1	-1,6444	-1,6444
	-CH ₂	10	-0,3141	-3,141
	COOH	1	0,7153	0,7153
	$\delta_P = \left(\sum N_i C_i + 7,6134 \right)$			3,54
δ_H	-CH ₃	1	-0,7458	-0,7458
	-CH ₂	10	-0,3877	-3,877
	COOH	1	3,8422	3,8422
	$\delta_H = \left(\sum N_i C_i + 7,7003 \right)$			6,92
δ_T	$\delta_T^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2$			17,70

Fonte: Próprio Autor (2020).

Tabela 23 - Parâmetros de solubilidade do ácido mirístico pelo método de Stefanis e Panayiotou (2012)

Ácido	Grupos de 1ª ordem	N	C contribuições	N*C
Mirístico		ocorrências		
δ_D	-CH3	1	-123,01	-123,01
	-CH2	12	1,82	21,84
	COOH	1	-38,16	-38,16
	$\delta_D = \left(\sum N_i C_i + 959,11 \right)^{0,4126}$			15,92
δ_P	-CH3	1	-0,7107	-0,7107
	-CH2	12	-0,1361	-1,6332
	COOH	1	2,9098	2,9098
	$\delta_P = \left(\sum N_i C_i + 2,656 \right)$			3,22
δ_H	-CH3	1	-0,7458	-0,7458
	-CH2	12	-0,3877	-4,6524
	COOH	1	3,8422	3,8422
	$\delta_H = \left(\sum N_i C_i + 7,7003 \right)$			6,14
δ_T	$\delta_T^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2$			17,37

Fonte: Próprio Autor (2020).

Tabela 24 - Parâmetros de solubilidade do ácido palmítico pelo método de Stefanis e Panayiotou (2012)

Ácido	Grupos de 1ª ordem	N	C contribuições	N°C	
Palmítico		ocorrências			
	δ_D	-CH ₃	1	-123,01	-123,01
		-CH ₂	14	1,82	25,48
		COOH	1	-38,16	-38,16
		$\delta_D = \left(\sum N_i C_i + 959,11 \right)^{0,4126}$			15,96
δ_P	-CH ₃	1	-0,7107	-0,7107	
	-CH ₂	14	-0,1361	-1,9054	
	COOH	1	2,9098	2,9098	
	$\delta_P = \left(\sum N_i C_i + 2,656 \right)$			2,95	
δ_H	-CH ₃	1	-0,7458	-0,7458	
	-CH ₂	14	-0,3877	-5,4278	
	COOH	1	3,8422	3,8422	
	$\delta_H = \left(\sum N_i C_i + 7,7003 \right)$			5,37	
δ_T	$\delta_T^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2$			17,09	

Fonte: Próprio Autor (2020).

Tabela 25 - Parâmetros de solubilidade do ácido esteárico pelo método de Stefanis e Panayiotou (2012)

Ácido	Grupos de 1ª ordem	N	C contribuições	N°C	
Esteárico		ocorrências			
	δ_D	-CH ₃	1	-123,01	-123,01
		-CH ₂	16	1,82	29,12
		COOH	1	-38,16	-38,16
		$\delta_D = \left(\sum N_i C_i + 959,11 \right)^{0,4126}$			15,98
δ_P	-CH ₃	1	-0,7107	-0,7107	
	-CH ₂	16	-0,1361	-2,1776	
	COOH	1	2,9098	2,9098	
	$\delta_P = \left(\sum N_i C_i + 2,656 \right)$			2,67	
δ_H	-CH ₃	1	-0,7458	-0,7458	
	-CH ₂	16	-0,3877	-6,2032	
	COOH	1	3,8422	3,8422	
	$\delta_H = \left(\sum N_i C_i + 7,7003 \right)$			4,59	
δ_T	$\delta_T^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2$			16,85	

Fonte: Próprio Autor (2020).

As Tabelas 26 e 27 informam os valores das frações molares e das frações volumétricas das misturas de solventes dos sistemas ternários com base no fluxograma da figura 8 e nos dados disponíveis da tabela 8.

Tabela 26 - Dados de fração molar e fração volumétrica das misturas de solventes em ácido láurico

Mistura	Constituinte	Fração Molar	Fração Volumétrica
87,72% Etanol +	Etanol	0,8772	0,9585
12,28% Água	Água	0,1228	0,0415
70,45% Etanol +	Etanol	0,7045	0,8851
29,55% Água	Água	0,2955	0,1149
90,62% 2-Propanol +	2-Propanol	0,9062	0,9761
9,38% Água	Água	0,0938	0,0238
68,46% 2-Propanol +	2-Propanol	0,6846	0,9018
31,54% Água	Água	0,3154	0,0982

Fonte: Próprio Autor (2021).

Tabela 27 - Dados de fração molar e fração volumétrica das misturas de solventes em ácido palmítico

Mistura	Constituinte	Fração Molar	Fração Volumétrica
89,78% Etanol +	Etanol	0,8978	0,9660
10,22% Água	Água	0,1022	0,0340
70,53% Etanol +	Etanol	0,7053	0,8855
29,47% Água	Água	0,2947	0,1145
90,68% 2-Propanol +	2-Propanol	0,9068	0,9763
9,32% Água	Água	0,0932	0,0237
68,28% 2-Propanol +	2-Propanol	0,6828	0,9011
31,72% Água	Água	0,3172	0,0989

Fonte: Próprio Autor (2021).

De posse dos valores de fração volumétrica e dos valores dos parâmetros de solubilidade da tabela 6, calculam-se os parâmetros de solubilidade parciais e total das misturas de solventes para os ácidos láurico e palmítico por meio da equação 3, as quais estão resumidas na Tabelas 28 e 29.

Tabela 28 - Parâmetros de solubilidade de Hansen para as misturas de solventes com ácido láurico

Solvente	δ_D ($MP_a^{1/2}$)	δ_P ($MP_a^{1/2}$)	δ_H ($MP_a^{1/2}$)	δ_T ($MP_a^{1/2}$)
AL+(E10A)	15,79	9,10	20,35	27,32
AL+(E30A)	15,77	9,63	22,03	28,75
AL+(2P10A)	15,79	6,34	17,02	24,07
AL+(2P30A)	15,77	7,07	18,94	25,64

Fonte: Próprio Autor (2021).

Tabela 29 - Parâmetros de solubilidade de Hansen para as misturas de solventes com ácido palmítico

Solvente	δ_D ($MP_a^{1/2}$)	δ_P ($MP_a^{1/2}$)	δ_H ($MP_a^{1/2}$)	δ_T ($MP_a^{1/2}$)
AP+(E10A)	15,79	9,04	20,18	27,17
AP+(E30A)	15,77	9,62	22,02	28,74
AP+(2P10A)	15,79	6,33	17,01	24,06
AP+(2P30A)	15,77	7,08	18,96	25,66

Fonte: Próprio Autor (2021).

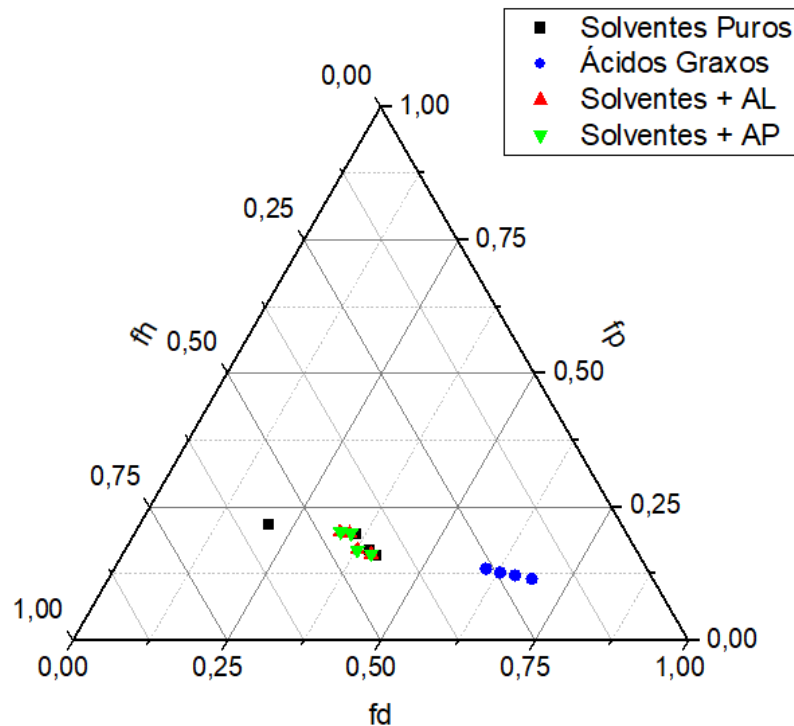
Por fim, mas não menos importante, tem-se na Tabela 30 os valores das frações de cada contribuição dos parâmetros de solubilidade de Hansen calculados através das equações 9 a 11 para todos os solutos, solventes e misturas de solventes utilizados neste trabalho. Na Figura 26 é ilustrada a distribuição dessas frações em gráfico ternário construído por meio do software Origin®.

Tabela 30 - Valores das frações de cada contribuição (f_D , f_P , f_H) de todos os compostos estudados neste trabalho

Componente	f_D	f_P	f_H
Etanol	0,359	0,200	0,441
1-Propanol	0,398	0,169	0,433
2-Propanol	0,413	0,159	0,428
Água	0,210	0,217	0,573
Ácido Láurico	0,603	0,134	0,262
Ácido Mirístico	0,630	0,127	0,243
Ácido Palmítico	0,657	0,122	0,221
Ácido Esteárico	0,687	0,115	0,197
AL+(E10A)	0,349	0,201	0,450
AL+(E30A)	0,332	0,203	0,465
AL+(2P10A)	0,403	0,162	0,435
AL+(2P30A)	0,377	0,169	0,453
AP+(E10A)	0,351	0,201	0,448
AP+(E30A)	0,333	0,203	0,464
AP+(2P10A)	0,403	0,162	0,435
AP+(2P30A)	0,377	0,169	0,454

Fonte: Próprio Autor (2021).

Figura 26 - Distribuição em gráfico ternário das frações de cada contribuição (f_D , f_P , f_H) de todos os compostos estudados neste trabalho



Fonte: Próprio Autor (2021).

Analisando os parâmetros de solubilidade parciais dos solutos (tabelas 22 a 25), o parâmetro δ_D é o principal de associação dos ácidos graxos e seu valor aumenta devido a contribuição do grupo apolar $-CH_2$ do ácido láurico (10) para o ácido esteárico (16). Os valores dos parâmetros de solubilidade δ_P e δ_H diminuem com o comprimento da cadeia carbônica e o grupo funcional COOH representa uma pequena contribuição dos ácidos graxos, tendo pouca habilidade de participar das ligações de hidrogênio, sendo esse comportamento também observado nos trabalhos de Jimenez *et al.* (2018) e Batista (2014). Outro aspecto a se notar é a diminuição do parâmetro de solubilidade total δ_T , muito devido a esse aumento da parte hidrofóbica dos ácidos graxos, reduzindo as interações soluto-solvente e, portanto, tendendo as misturas se tornarem cada vez mais imiscíveis.

Verificando os parâmetros de solubilidade parciais dos solventes alcoólicos disponíveis na tabela 6, sabe-se que estes possuem ligações de hidrogênio entre suas moléculas. Logo, o parâmetro de solubilidade δ_H será maior, tendência essa também observada no trabalho de Souza (2017). Além disso, há uma similaridade dos valores de δ_D , δ_P e δ_H , visto que são solventes alcoólicos de estruturas moleculares pequenas, com a diferença do incremento de apenas um radical $-CH_3$

no propanol. Outra observação é a diminuição do parâmetro de solubilidade δ_T , pois se aumenta a contribuição do hidrocarboneto na molécula. Examinando os valores de parâmetros de solubilidade da água oriundos da tabela 6, destaca-se o elevado valor de δ_H devido a ligação de hidrogênio ser a principal força intermolecular na molécula, refletindo também no alto valor do parâmetro de solubilidade total, indicando o efeito antissolvente que a água representa para o processo.

Comparando os valores dos parâmetros de solubilidade nas misturas de solventes, representados nas tabelas 28 e 29, observa-se que os parâmetros δ_p e δ_H correspondentes nas misturas com aproximadamente 30% de água foram maiores que nas misturas com composição aproximada de 10% de água, para ambos os ácidos graxos. Esse incremento de água na mistura resulta em mais ligações de hidrogênio intermoleculares com os átomos de oxigênio e, conseqüentemente, o valor do parâmetro δ_D decresce. Por fim, esse acréscimo de água também influencia no parâmetro de solubilidade total δ_T , apresentando o mesmo comportamento que os parâmetros δ_p e δ_H .

Confirma-se na figura 26 os pontos representativos dos ácidos graxos mais concentrados no eixo do parâmetro de contribuição f_D em discrepância dos demais parâmetros em virtude de serem moléculas formadas majoritariamente por cadeias carbônicas hidrofóbicas, o que reflete em altos valores f_D , como destacado na tabela 30. Analisando em conjunto os pontos representativos dos solventes puros e das misturas de solventes, percebe-se na figura 26 que são muito próximos uns dos outros visto que os solventes são estruturas moleculares pequenas e os parâmetros de contribuição calculados das misturas de solventes são muito similares tanto com adição aproximada de 10% quanto de 30% de água. Observa-se também o ponto deslocado no eixo do parâmetro de contribuição f_H , que nesse caso é o da água devido a ligação de hidrogênio ser a força intermolecular de maior influência nessa molécula, o que condiz com seu alto valor f_H .

7 CONCLUSÃO

Face aos aspectos observados, constata-se que o estudo do comportamento da solubilidade de ácidos graxos em solventes orgânicos por meio de simulação computacional utilizando o programa DWSIM se mostrou promissor e levou a resultados eficazes e bastante próximos aos dados experimentais dos trabalhos da literatura utilizados neste trabalho.

De início, os resultados calculados pelo simulador DWSIM juntamente com o ajuste de parâmetros de interação binários do modelo termodinâmico NRTL apresentaram boa correlação com os dados experimentais, desde a obtenção de desvios médios entre as temperaturas experimentais e as temperaturas calculadas menores que 2,50 e perfis de solubilidade em função da temperatura que seguiram a mesma tendência dos dados experimentais para toda a faixa de temperatura estudada, mostrando a boa capacidade representativa do equilíbrio sólido-líquido para os sistemas estudados.

Na avaliação da solubilidade dos solventes em um mesmo ácido graxo, obteve-se maior solubilidade no 2-propanol e a menor solubilidade em etanol. Analisando o efeito da cadeia carbônica dos ácidos graxos no estudo da solubilidade, o ácido láurico é o mais solúvel e o ácido esteárico é o menos solúvel para todos os solventes estudados. O efeito antissolvente da água foi avaliado e se observou uma redução da solubilidade dos ácidos láurico e palmítico quando a mistura de solventes continha 30% de água. Examinando o comportamento da solubilidade dos ácidos graxos no mesmo solvente orgânico, o aumento da temperatura favorece maior interação entre o soluto e o solvente, logo, maiores quantidades de soluto são necessárias até atingir a condição de saturação em uma mistura.

Analisando a separação dos ácidos graxos no sistema ácido láurico + ácido mirístico + etanol, observou-se que na corrente de líquidos mais ácido láurico se solubiliza em comparação com o ácido mirístico, pois possui menor cadeia carbônica, tendo polaridade mais próxima ao etanol. Por outro lado, destaca-se na corrente de sólidos que o ácido mirístico apresenta uma composição de 100% nessa corrente, tendo em vista que é um ácido graxo de maior ponto de fusão e mais apolar.

Os parâmetros de solubilidade de Hansen foram calculados para auxiliar na explicação das interações entre os componentes no processo de solubilização nos sistemas estudados, sendo uma ferramenta potencial para prever e avaliar a

compatibilidade e solubilidade de um componente no outro, conforme se evidenciou na distribuição das frações de cada contribuição no gráfico ternário.

Diante desses fatos, o desenvolvimento e aplicação de um processo de separação e purificação de ácidos graxos oriundos dos DDOs por meio da dissolução fracionada em escala industrial se torna promissor visto a importância que estes possuem comercialmente e economicamente para a indústria e sociedade. O uso de modelos matemáticos e termodinâmicos em conjunto com o ajuste de parâmetros representam a tendência do comportamento da solubilidade dessas misturas em função da temperatura a partir de uma quantidade reduzida de dados experimentais. Com o ajuste dos parâmetros, estes são usados diretamente em simuladores computacionais, possibilitando estudar a solubilidade de ácidos graxos em uma ampla faixa de temperatura e ajudar em aspectos de dimensionamento e otimização a partir das variáveis que podem impactar no processo, podendo ser uma base para trabalhos futuros de extração e concentração de constituintes dos DDOs.

REFERÊNCIAS

- ARAUJO, Júlio Maria de Andrade *et al.* Utilização do dióxido de carbono supercrítico na concentração de tocoferóis do destilado desodorizado do óleo de soja. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 1, p. 201-205, jan. 2000.
- AZEVEDO, Gliciane Ramos. **Avaliação dos parâmetros de Solubilidade de Hansen do Paracetamol e de Óleos Essenciais**. 2013. 61 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2013.
- AZNAR, F. **Termodinâmica do Equilíbrio de Fase**. Campinas, 1996. (Apostila)
- BATISTA, Matheus Maciel. **Determinação dos parâmetros de Solubilidade de Hansen de Ésteres Graxos Etilicos**. 2010. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.
- BATISTA, Matheus Maciel. **Determinação dos parâmetros de Solubilidade de Óleos Vegetais, Biodieseis, Diesel e Blendas Biodiesel-Diesel**. 2014. 186 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.
- BENITES, Cibelem Iribarrem. **Destilado da Desodorização do Óleo de Soja como Suplemento de Vitamina E**. 2008. 168 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- BONASSOLI, Andrea Briones Gonçalves. **Solubilidade de Ácidos Graxos e Efeito da Água como Antissolvente Determinados por Calorimetria Exploratória Diferencial**. 2016. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.
- BONASSOLI, Andrea Briones Gonçalves *et al.* Solubility Measurement of Lauric, Palmitic, and Stearic Acids in Ethanol, n-Propanol, and 2-Propanol Using Differential Scanning Calorimetry. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, Curitiba, v. 5, n. 64, p. 2084-2092, fev. 2019.
- BONASSOLI, Andrea Briones Gonçalves *et al.* Water Effect on Solubilities of Lauric and Palmitic Acids in Ethanol and 2-Propanol Determined by Differential Scanning Calorimetry. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, Curitiba, v. 6, n. 66, p. 2366-2373, maio 2021.
- BOROS, Laslo Andre Djevi. **Modelagem Matemática e Termodinâmica do Equilíbrio Sólido-Líquido de Sistemas Graxos**. 2005. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- BRITO, Felipe de Oliveira. **Desenvolvimento de usina de produção de biodiesel a partir de óleo de fritura usando simuladores de processo: aspectos operacionais e ambientais**. 2013. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Ceará, 2013.
- BUCZENKO, G. M.; DE OLIVEIRA, J. S.; VON MEIEN, O. F. Caracterização Físico-Química do Subproduto Obtido durante a Desodorização do Óleo de Soja. **B. CEPPA**, Curitiba, v. 20, n. 1, p. 55-64, jan./jun. 2002.

- BUCZENKO, G. M.; DE OLIVEIRA, J. S.; VON MEIEN, O. F. Extraction of tocopherols from the deodorized distillate of soybean oil with liquefied petroleum gas. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, v. 105, p. 668-671, 2003.
- CALVO, B.; COLLADO, I. CEPEDA, E. A. Solubilities of Palmitic Acid in Pure Solvents and Its Mixtures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, p. 64-68, 2009.
- CALVO, B.; COLLADO, I.; CEPEDA, E. A. Solubilities of Lauric Acid in n-Hexane, Acetone, Propanol, 2-Propanol, 1-Bromopropane, and trichloroethylene from (279.0 to 315.3 K) **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, p. 1371-1374, 2009.
- CERIANI, Roberta. **Simulação Computacional de Processos de Desodorização e Desacidificação de Óleos Vegetais**. 2005. 248 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- CHAPRA, Steven C.; CANALE, Raymond P. **Métodos Numéricos Para Engenharia**. 5. ed. New York: AMGH, 2008. 832 p.
- COSTA, Mariana Conceição da. **Determinação Experimental e Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Sólido-Líquido de Misturas Binárias de Ácidos Graxos Saturados usando Calorimetria Exploratória Diferencial**. 2004. 167 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- COSTA, Elinéia Castro *et al.* Simulação do Processo de Produção de Biodiesel de Óleo de Palma utilizando os Softwares Aspen HYSYS e DWSIM. In: 14 ENCONTRO DE PROFISSIONAIS DA QUÍMICA DA AMAZÔNIA, 14., 2015, Amazonas. **Anais [...]**. Amazonas: CRQ, 2015. p. 798-803.
- CRUZ, Diogens Marco de Brito da *et al.* Otimização do processo de produção de biodiesel e glicerol a partir do óleo de palma e soja por modelagem no software DWSIM. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v. 7, n. 8, p. 77121-77145, ago. 2021
- CUEVAS, Maitê Sarria. **Solubilidade de Compostos Minoritários do Óleo de Farelo de Arroz em Solventes Orgânicos: Determinação de Dados Experimentais e Modelagem**. 2010. 125 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.
- DUNFORD, N. T. Oil and oilseed-based bioactive compounds and their health effects. In: DUNFORD, N. T.; DUNFORD, H. B. **Nutritionally Enhanced Edible Oils and Oilseed Processing**. Champaign, (Illinois), AOCS Press, 2004, cap. 1.
- DE GREYT, W; KELLENS, M. **Deodorization**. Belgium, 2005 (Apostila)
- FREGOLENTE, P. B. L *et al.* Produção de Monoacilgliceróis e Diacilgliceróis via glicerólise enzimática e destilação molecular. **Quim. Nova**, v. 32, n. 6, p. 1539-1543, jul. 2009.
- GALVÃO, A. C. *et al.* Solubilidade do metanol, etanol e isopropanol em óleos vegetais a diferentes temperaturas e pressão atmosférica. **Ciência e Natura**, Santa Maria, v. 35, n. 2, p. 311-317, dez. 2013.
- GBABODE, Gabin *et al.* Fatty acids polymorphism and solid-state miscibility. **Chem Phys Lipids**, Bethesda, v. 1, n. 154, p. 68-77, jul. 2008

- GOMES, Fabrício Maciel *et al.* Estudo comparativo entre os métodos Gradiente Reduzido Generalizado e Algoritmo Genético em otimização com múltiplas respostas. **Revista Produção Online**, Florianópolis, v. 17, n. 2, p. 592-619, maio 2017.
- GONDIN, Pedro Henrique Rodrigues. **Industrialização da Soja no Brasil**. 2019. 33 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.
- HANSEN, Charles M. **Hansen Solubility Parameters: a user's handbook**. 2. ed. Florida: CRC Press, 2007. 546 p.
- HAULY, Maria Celia de Oliveira *et al.* Otimização da extração dos tocoferóis a partir do destilado da desodorização do óleo de soja. **Semina: Cio Biol. Saúde**, Londrina, v. 20/21, n. 2, p. 25-31, jun. 1999/2000.
- ITO, Vanessa Mayumi. **Concentração de tocoferóis e fitoesteróis a partir do destilado desodorizado de óleos vegetais através do processo de destilação molecular**. 2007. 262 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- JIMENEZ, Otto Alberto Quispe *et al.* Hansen solubility parameters and thermodynamic modeling for LLE description during glycerol-settling in ester production from coconut oil. **Fuel**, Poços de Caldas, v. 241, n. 1, p. 725-732, abril 2019.
- KING, D. M.; PERERA, B. J. C. Morris method of sensitivity analysis applied to assess the importance of input variables on urban water supply yield – A case study. **Journal of Hydrology**, Melbourne, v. 477, n. 16, p. 17-32, jan. 2013.
- KNOTHE, G.; DUNN, R. O. A Comprehensive Evaluation of the Melting Points of Fatty Acids and Esters Determined by Differential Scanning Calorimetry. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86, p. 843-856, set. 2009
- LEMONS, Vanessa Vilela. **Programação em VBA para a Modelagem do Equilíbrio Sólido Líquido de Misturas MultiComponentes a partir dos Modelos Wilson, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC**. 2019. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2019.
- MAEDA, Kouji *et al.* Solid–liquid equilibria and binodals of liquid–liquid equilibria for the quaternary systems aqueous solution + binary fatty acids. **Elsevier**. Himeji, v. 162, p. 193-209, mar. 1999.
- MANDARINO, José Marcos Gontijo *et al.* **Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos**. 1 ed., Londrina: Embrapa Soja, 2001 (Apostila).
- MARTINS, C. R. *et al.* Solubilidade das substâncias orgânicas. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 36, n. 8, p. 1248-1255, jul. 2013.
- MARTINS, P.F. *et al.* Free fatty acid separation from vegetable oil deodorizer distillate using molecular distillation process. **Separation And Purification Technology**, Campinas, v. 48, n. 1, p. 78-84, jul. 2005.
- MEDEIROS, Daniel Wagner. **User Guide DWSIM (Open Source Chemical Process Simulator)**. Rio de Janeiro, 2020 (Apostila).
- MISRA, A. K. *et al.* Thermoanalytical and Microscopic Investigation of Interaction between Paracetamol and Fatty Acid Crystals. **Journal Of Macromolecular Science**, Massachusetts, v. 44, n. 7, p. 685-690, maio 2007.

MORENO, Evelyn *et al.* Polymorphism of even saturated carboxylic acids from n-decanoic to n-eicosanoic acid. **New J. Chem.**, Washington, v. 31, n. 6, p. 947-957, abr. 2017.

NELSON, David L. *et al.* **Princípios de Bioquímica de Lehninger**. 7. ed. Wisconsin: Artmed, 2018. 1312 p.

OLIVEIRA, Admar Costa de *et al.* O uso do destilado da desodorização do óleo de soja como fonte alternativa de vitamina E reduziu a evolução ponderal em ratos. **Rev. Nutr.**, Campinas, v. 18, n. 5, p. 693-697, out. 2005.

RENON, Henri *et al.* Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **Aiche Journal**, New York, v. 14, n. 1, p. 135-144, jan. 1968.

CANTO, Eduardo Leite do *et al.* **Química Na Abordagem do Cotidiano**: química geral e inorgânica. 4. ed. São Paulo: Moderna, 2007. 200 p.

RALSTON, A. W. *et al.* THE SOLUBILITIES OF THE NORMAL SATURATED FATTY ACIDS. **J. Org. Chem.**, Chicago, v. 7, n. 6, p. 546-555, ago. 1942.

ROCHA, Stella Alonso. **Cálculo do Equilíbrio de Fases Sólido-Líquido em Misturas Binárias por meio de Técnicas de Minimização e Análise de Convexidade**. 2008. 167 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

SATHIVEL, Subramaniam *et al.* Determination of Melting Points, Specific Heat Capacity and Enthalpy of Catfish Visceral Oil During the Purification Process. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, Los Angeles, v. 85, n. 3, p. 291-296, mar. 2008.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2007.

SOUZA, Bruno Rossetti de *et al.* Modelagem Do Equilíbrio Sólido-Líquido Na Solubilidade De Ácidos Graxos Em Solventes Orgânicos. In: DALLAMUTA, João (org.). **Estudos Transdisciplinares nas Engenharias 3**. Ponta Grossa: Atena Editora, 2019. p. 138-148.

SOUZA, Bruno Dias de. **Aprimoramento da Metodologia de Hansen Utilizando Microscopia Óptica com Controle de Temperatura**. 2017. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2017.

STEFANIS, Emmanuel; PANAYIOTOU, Costas. A new expanded solubility parameter approach. **International Journal Of Pharmaceutics**, Thessaloniki, v. 426, n. 1-2, p. 29-43, abr. 2012.

TANGSRIWONG, Kwanchanok *et al.* Modeling of chemical processes using commercial and opensource software: A comparison between Aspen Plus and DWSIM. **International Conference On Sustainable Energy And Green Technology**. Bangkok, p. 2-11. dez. 2019.

TEAS, J.P. Graphic analysis of resin solubilities. **J. Paint Technol.**, v. 40, n. 516, p. 19-25, 1968.

WOBETO, Carmen. **Extração de Esqualeno do Destilado de Desodorização de Óleo de Soja Modificado Utilizando Dióxido de Carbono Supercrítico**. 2007. 85 f.

Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

YAN, Feng *et al.* Optimization of Phytosterols Recovery from Soybean Oil Deodorizer Distillate. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, Tianjin, v. 7, n. 89, p. 1363-1370, jul. 2012.

YANG, Zhi-Hong *et al.* Determination and Correlation of Solubilities of Lauric Acid in Eight Alcohols. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, Shanghai, v. 59, n. 9, p. 2725-2731, ago. 2014.

YANG, Haojun *et al.* Recovery of phytosterols from waste residue of soybean oil deodorizer distillate. **Bioresource Technology**, Tianjin, v. 101, n. 5, p. 1471-1476, mar. 2010.

APÊNDICE A – Comparação entre os dados experimentais e os resultados calculados

Tabela 31 - Dados experimentais do sistema Ácido Láurico e Etanol obtidos por Bonassoli *et al.* (2019) e resultados calculados através do simulador DWSIM.

T_{experimental} (K)	Fração molar		T_{calculada} (K)	Fração molar
	experimental	calculada		
277,62	0,062		277,62	0,062
288,32	0,13		282,07	0,084
295,59	0,23		286,53	0,11
301,05	0,35		290,98	0,16
305,70	0,45		295,44	0,22
308,05	0,53		299,89	0,31
311,55	0,68		304,35	0,42
312,80	0,73		308,80	0,57
315,92	0,86		313,26	0,73
317,71	1,00		317,71	0,86

Fonte: Próprio Autor (2021).

Tabela 32 - Dados experimentais do sistema Ácido Láurico e 1-Propanol obtidos por Bonassoli *et al.* (2019) e resultados calculados através do simulador DWSIM.

T_{experimental} (K)	Fração molar		T_{calculada} (K)	Fração molar
	experimental	calculada		
284,96	0,13		284,96	0,14
293,48	0,23		288,60	0,17
298,68	0,32		292,24	0,22
302,61	0,41		295,88	0,28
306,97	0,53		299,52	0,36
308,84	0,60		303,15	0,45
311,20	0,70		306,79	0,57
312,65	0,75		310,43	0,70
315,61	0,87		314,07	0,84
317,71	1,00		317,71	0,87

Fonte: Próprio Autor (2021).

Tabela 33 - Dados experimentais do sistema Ácido Láurico e 2-Propanol obtidos por Bonassoli *et al.* (2019) e resultados calculados através do simulador DWSIM.

T_{experimental} (K)	Fração molar		T_{calculada} (K)	Fração molar	
	experimental			calculada	
276,14	0,079		276,14	0,081	
286,46	0,16		280,76	0,11	
295,65	0,28		285,38	0,15	
301,55	0,41		290,00	0,19	
305,93	0,52		294,62	0,26	
307,86	0,60		299,23	0,35	
311,34	0,71		303,85	0,46	
313,27	0,78		308,47	0,60	
316,02	0,89		313,09	0,77	
317,71	1,00		317,71	0,89	

Fonte: Próprio Autor (2021).

Tabela 34 - Dados experimentais do sistema Ácido Palmítico e Etanol obtidos Bonassoli *et al.* (2019) e resultados calculados através do simulador DWSIM.

T_{experimental} (K)	Fração molar		T_{calculada} (K)	Fração molar	
	experimental			calculada	
307,27	0,068		307,27	0,070	
311,76	0,11		310,48	0,095	
317,46	0,20		313,68	0,12	
320,97	0,28		316,89	0,16	
324,04	0,37		320,10	0,21	
330,06	0,58		323,30	0,29	
334,39	0,79		326,51	0,40	
334,98	0,86		329,72	0,54	
335,59	0,90		332,92	0,70	
336,13	1,00		336,13	0,89	

Fonte: Próprio Autor (2021).

Tabela 35 - Dados experimentais do sistema Ácido Palmítico e 1-Propanol obtidos por Bonassoli *et al.* (2019) e resultados calculados através do simulador DWSIM.

T_{experimental} (K)	Fração molar		T_{calculada} (K)	Fração molar	
	experimental			calculada	
306,51	0,089		306,51	0,084	
316,21	0,21		309,80	0,11	
320,95	0,31		313,09	0,14	
323,24	0,38		316,38	0,19	
326,67	0,49		319,67	0,25	
328,41	0,57		322,97	0,33	
331,2	0,68		326,26	0,43	
333,55	0,79		329,55	0,56	
334,95	0,87		332,84	0,72	
336,13	1,00		336,13	0,87	

Fonte: Próprio Autor (2021).

Tabela 36 - Dados experimentais do sistema Ácido Palmítico e 2-Propanol obtidos por Bonassoli *et al.* (2019) e resultados calculados através do simulador DWSIM.

T_{experimental} (K)	Fração molar		T_{calculada} (K)	Fração molar	
	experimental			calculada	
305,41	0,089		305,41	0,086	
314,74	0,21		308,82	0,11	
319,42	0,31		312,24	0,15	
322,04	0,38		315,65	0,19	
327,15	0,49		319,06	0,26	
328,87	0,57		322,48	0,34	
330,71	0,68		325,89	0,44	
331,76	0,79		329,30	0,58	
334,48	0,87		332,72	0,74	
336,13	1,00		336,13	0,87	

Fonte: Próprio Autor (2021).

Tabela 37 - Dados experimentais do sistema Ácido Esteárico e Etanol obtidos por Bonassoli *et al.* (2019) e resultados calculados através do simulador DWSIM.

T_{experimental} (K)	Fração molar		T_{calculada} (K)	Fração molar	
	experimental			calculada	
315,69	0,10		315,69	0,095	
322,81	0,20		318,84	0,14	
327,67	0,30		322,00	0,19	
331,90	0,40		325,15	0,25	
334,82	0,50		328,31	0,32	
337,00	0,60		331,46	0,40	
339,14	0,70		334,62	0,50	
340,75	0,80		337,77	0,62	
342,82	0,90		340,93	0,76	
344,08	1,00		344,08	0,90	

Fonte: Próprio Autor (2021).

Tabela 38 - Dados experimentais do sistema Ácido Esteárico e 2-Propanol obtidos por Bonassoli *et al.* (2019) e resultados calculados através do simulador DWSIM.

T_{experimental} (K)	Fração molar		T_{calculada} (K)	Fração molar	
	experimental			calculada	
320,28	0,10		320,28	0,10	
326,15	0,20		322,92	0,13	
330,09	0,30		325,57	0,20	
332,33	0,40		328,21	0,23	
335,58	0,50		330,86	0,31	
337,51	0,59		333,50	0,41	
339,08	0,70		336,15	0,54	
340,69	0,80		338,79	0,68	
342,27	0,90		341,44	0,84	
344,08	1,00		344,08	0,90	

Fonte: Próprio Autor (2021).

Tabela 39 - Dados experimentais do sistema Ácido Láurico + 87,72% Etanol + 12,28% Água obtidos por Bonassoli (2016) e resultados calculados através do simulador DWSIM.

T_{experimental} (K)	Fração molar		T_{calculada} (K)	Fração molar	
	experimental			calculada	
280,48	0,058		280,50	0,060	
288,70	0,12		284,63	0,081	
296,22	0,22		288,77	0,11	
301,71	0,33		292,90	0,16	
305,14	0,43		297,03	0,23	
307,83	0,51		301,17	0,32	
311,36	0,66		305,30	0,43	
312,80	0,71		309,43	0,58	
315,68	0,85		313,57	0,76	
317,71	1,00		317,70	0,85	

Fonte: Próprio Autor (2021).

Tabela 40 - Dados experimentais do sistema Ácido Láurico + 70,45% Etanol + 29,55% Água obtidos por Bonassoli (2016) e resultados calculados através do simulador DWSIM.

T_{experimental} (K)	Fração molar		T_{calculada} (K)	Fração molar	
	experimental			calculada	
285,29	0,052		285,29	0,052	
291,67	0,11		288,90	0,074	
297,67	0,20		292,52	0,11	
302,13	0,30		296,15	0,17	
305,46	0,40		299,69	0,25	
307,94	0,48		303,34	0,34	
311,83	0,64		306,90	0,44	
312,78	0,69		310,52	0,56	
315,77	0,83		314,11	0,74	
317,71	1,00		317,70	0,83	

Fonte: Próprio Autor (2021).

Tabela 41 - Dados experimentais do sistema Ácido Láurico + 90,62% 2-Propanol + 9,38% Água obtidos por Bonassoli (2016) e resultados calculados através do simulador DWSIM.

T_{experimental} (K)	Fração molar		T_{calculada} (K)	Fração molar	
	experimental			calculada	
275,89	0,075		275,90	0,076	
279,21	0,094		280,08	0,098	
286,55	0,15		284,26	0,13	
295,97	0,27		288,44	0,17	
301,98	0,39		292,62	0,22	
305,74	0,50		296,80	0,28	
308,35	0,58		300,98	0,37	
311,46	0,70		305,16	0,48	
313,17	0,77		309,34	0,61	
315,89	0,88		313,52	0,77	
317,71	1,00		317,70	0,88	

Fonte: Próprio Autor (2021).

Tabela 42 - Dados experimentais do sistema Ácido Láurico + 68,46% 2-Propanol + 31,54% Água obtidos por Bonassoli (2016) e resultados calculados através do simulador DWSIM.

T_{experimental} (K)	Fração molar		T_{calculada} (K)	Fração molar	
	experimental			calculada	
277,88	0,063		277,90	0,064	
287,92	0,13		282,32	0,086	
296,04	0,24		286,74	0,12	
302,33	0,35		291,17	0,16	
306,21	0,45		295,59	0,22	
308,46	0,54		300,01	0,30	
311,35	0,66		304,43	0,41	
313,31	0,73		308,86	0,54	
315,67	0,86		313,28	0,72	
317,71	1,00		317,70	0,86	

Fonte: Próprio Autor (2021).

Tabela 43 - Dados experimentais do sistema Ácido Palmítico + 89,78% Etanol + 10,22% Água obtidos por Bonassoli (2016) e resultados calculados através do simulador DWSIM.

T_{experimental} (K)	Fração molar	T_{calculada} (K)	Fração molar
	experimental		calculada
306,02	0,042	306,02	0,045
309,12	0,064	309,37	0,064
312,82	0,11	312,71	0,094
315,64	0,15	316,06	0,14
317,91	0,19	319,40	0,22
321,69	0,27	322,75	0,34
322,49	0,35	326,09	0,47
329,97	0,57	329,44	0,63
335,82	0,89	332,78	0,81
336,13	1,00	336,13	0,90

Fonte: Próprio Autor (2021).

Tabela 44 - Dados experimentais do sistema Ácido Palmítico + 70,53% Etanol + 29,47% Água obtidos por Bonassoli (2016) e resultados calculados através do simulador DWSIM.

T_{experimental} (K)	Fração molar	T_{calculada} (K)	Fração molar
	experimental		calculada
310,65	0,037	310,65	0,039
312,70	0,057	313,48	0,059
315,62	0,095	316,31	0,10
317,44	0,13	319,14	0,16
319,39	0,17	321,97	0,24
322,33	0,25	324,81	0,32
324,94	0,32	327,64	0,41
330,33	0,53	330,47	0,53
335,74	0,88	333,30	0,71
336,13	1,00	336,13	0,89

Fonte: Próprio Autor (2021).

Tabela 45 - Dados experimentais do sistema Ácido Palmítico + 90,68% 2-Propanol + 9,32% Água obtidos por Bonassoli (2016) e resultados calculados através do simulador DWSIM.

T_{experimental} (K)	Fração molar		T_{calculada} (K)	Fração molar	
	experimental			calculada	
305,20	0,084		305,20	0,088	
315,01	0,20		308,64	0,12	
319,81	0,30		312,07	0,15	
322,10	0,36		315,51	0,20	
325,90	0,47		318,95	0,26	
328,53	0,55		322,38	0,34	
331,03	0,66		325,82	0,46	
333,42	0,78		329,26	0,61	
335,05	0,87		332,69	0,80	
336,13	1,00		336,13	0,87	

Fonte: Próprio Autor (2021).

Tabela 46 - Dados experimentais do sistema Ácido Palmítico + 68,28% 2-Propanol + 31,72% Água obtidos por Bonassoli (2016) e resultados calculados através do simulador DWSIM.

T_{experimental} (K)	Fração molar		T_{calculada} (K)	Fração molar	
	experimental			calculada	
307,12	0,071		307,12	0,074	
315,97	0,17		310,34	0,097	
320,55	0,26		313,57	0,13	
322,97	0,32		316,79	0,17	
326,70	0,43		320,01	0,23	
328,51	0,50		323,24	0,32	
331,22	0,62		326,46	0,42	
333,38	0,74		329,68	0,55	
335,15	0,84		332,91	0,72	
336,13	1,00		336,13	0,84	

Fonte: Próprio Autor (2021).