

MODELAGEM TERMODINÂMICA NA DESACIDIFICAÇÃO DE ÓLEO DE GIRASSOL COM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO

Natasha Aires O. Giani*, Tábata T. Garmus Diniz, Fernando A. Cabral.

Resumo

Foram coletados na literatura científica dados de equilíbrio de fases para os sistemas binários: ácido oleico e scCO₂, triacilgliceróis e scCO₂ e o sistema ternário, scCO₂, triacilgliceróis e ácido oleico, em diferentes condições de temperatura e pressão. A partir dos dados experimentais dos pares de componentes, da equação de estado de Peng-Robinson e da regra da mistura clássica de Van der Waals, foram ajustados os parâmetros de interação binária. A modelagem termodinâmica foi realizada por meio de um programa computacional. O objetivo do presente estudo foi a predição do sistema ternário (desacidificação). Para efeito de comparação, os dados experimentais de equilíbrio do sistema ternário foram utilizados para verificar se a modelagem termodinâmica realizada se ajustava ao equilíbrio de fases para a mistura ternária. .

Palavras-chave:

Equilíbrio de fases, extração supercrítica, dióxido de carbono

Introdução

O processo de desacidificação tem como objetivo a redução do teor de AGL, considerados prejudiciais (impurezas), com o menor dano possível aos constituintes desejáveis e perda mínima de óleo neutro durante o processo. O teor de AGL deve ser reduzido por levar à rancidez oxidativa no óleo e conseqüente perda da qualidade. Uma das novas metodologias propostas para desacidificação de óleos é a extração com dióxido de carbono supercrítico. Este solvente é promissor uma vez que o processo pode ser realizado a baixas temperaturas, é inerte, barato, inodoro, facilmente disponível e favorável ao meio ambiente.

O objetivo do presente trabalho foi obter dados experimentais e modelar termodinamicamente o equilíbrio de fases do sistema ácido oleico, triacilgliceróis e scCO₂.

Resultados e Discussão

Para o ajuste dos parâmetros de interação binária, utilizou-se como estimativa inicial no programa, $k_{a,ij}$ e $k_{b,ij}$ encontrados na literatura científica. No caso do sistema CO₂-triacilgliceróis, devido à falta de dados experimentais na literatura científica, realizou um ajuste dos dados de solubilidade de Soares et al.¹ (2007) à equação de Chrastil para obtenção de pontos pseudo-experimentais. O AARD calculado foi de 12,51%, caracterizando um bom ajuste. A temperatura e pressão críticas dos componentes foram calculadas através do método ECN e o fator acêntrico através da relação de Edmister (Reid, et al.², 1977). Entretanto, com estas propriedades e os parâmetros de interação binária ajustados, não foi possível a modelagem, pois os dados de solubilidade apresentavam um comportamento inverso ao esperado, ou seja, diminuía à medida que a pressão aumentava. Desta forma, calculou-se o fator de compressibilidade, obtendo-se Z_c igual a 0,2063, o qual é inferior ao valor universal de 0,3074 (Abudour, et al.³, 2013).

Analisou-se que a responsável pelo baixo valor de Z_c e pelo comportamento inverso obtido na modelagem poderia ser a pressão crítica. Portanto, decidiu-se alterar o valor da pressão crítica para um valor maior. Assim, foi possível modelar os sistemas binários às temperaturas de 313, 333 e 353K. O AARD obtido para o sistema CO₂-

ácido oleico foi de 57,03%, o que representa um alto desvio e para o sistema CO₂ – triacilgliceróis foi de 17,65%, o qual representa um bom ajuste do modelo aos dados experimentais, apesar da dificuldade de realização de modelagem termodinâmica com triacilgliceróis. Desta forma, foi predito o sistema ternário, para diferentes composições, 25% e 50%. Através da análise da Figura 1 é possível observar que não se obteve um bom ajuste aos dados experimentais para o sistema ternário. Este resultado era esperado já que os resultados encontrados para o ácido oleico também não foram adequados.

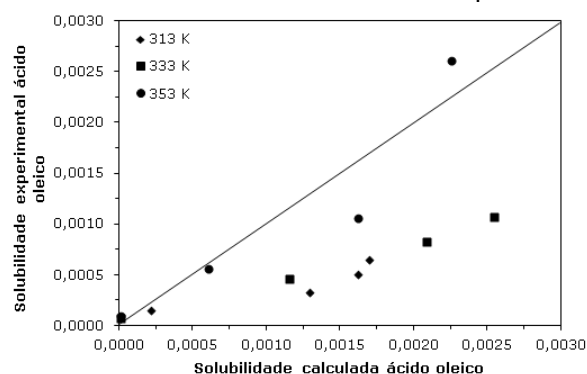


Figura 1. Comparação entre os valores de solubilidade experimentais e calculados pela modelagem termodinâmica do sistema ternário para o sistema 25%

Conclusões

Os dados preditos apresentaram o mesmo comportamento dos dados experimentais encontrados na literatura. Entretanto, os resultados apresentados pela modelagem e a análise do AARD permitiram concluir que não se obteve um bom ajuste aos dados experimentais, para o sistema binário CO₂ – ácido oleico e ternário.

¹Soares, B.M.C., Gamarra, F.M.C., Paviani, L.C., Gonçalves, L.A.G., Cabral, F.A., 2007. Solubility of triacylglycerols in supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* 43 (1), 25–31.

²Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Sherwood, T.K. The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill, New York, 1977

³Abudour, A.M.; Mohammad, S.A.; Robinson JR, R.L.; Gasem, K.A.M. Volume-translated Peng-Robinson equation of state for liquid densities of diverse binary mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v.349, p. 37-55, 2013.