UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

MAIRA GUIRALDELI GRANERO

**Viscosidade de Misturas Envolvendo Alcoóis de Cadeia Curta e
Compostos Graxos: Obtenção de Novos Parâmetros para o Modelo
UNIFAC-VISCO**

Pirassununga
2012

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

MAIRA GUIRALDELI GRANERO

**Viscosidade de Misturas Envolvendo Alcoóis de Cadeia Curta e
Compostos Graxos: Obtenção de Novos Parâmetros para o Modelo
UNIFAC-VISCO**

Versão Corrigida

Pirassununga
2012

MAIRA GUIRALDELI GRANERO

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Ciências da Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Profa. Dra. Cintia Bernardo Gonçalves

Pirassununga

2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Serviço de Biblioteca e Informação da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da
Universidade de São Paulo

Granero, Maira Guiraldeli

G756v

Viscosidade de misturas envolvendo álcoois de cadeia curta e compostos graxos: obtenção de novos parâmetros para o modelo UNIFAC-VISCO / Maira Guiraldeli Granero -- Pirassununga, 2012.

91 f.

Dissertação (Mestrado) -- Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - Universidade de São Paulo.

Departamento de Engenharia de Alimentos.

Área de Concentração: Ciências da Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Profa. Dra. Cintia Bernardo Gonçalves.

1. Viscosidade 2. Modelagem 3. Predição
4. Sistemas graxos 5. UNIFAC-VISCO I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Este exemplar corresponde à redação final da dissertação intitulada “Viscosidade de Misturas Envolvendo Alcoóis de Cadeia Curta e Compostos Graxos: Obtenção de Novos Parâmetros para o Modelo UNIFAC-VISCO”, defendida por Maira Guiraldeli Granero para obtenção do título de Mestre em Ciências, Área de Concentração de “Ciências da Engenharia de Alimentos”

A presente dissertação, submetida à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, foi aprovada pela Comissão Julgadora em ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dr^a. Cintia Bernardo Gonçalves (FZEA/USP)

Prof^ª. Dr^a. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues (FZEA/USP)

Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista (FEA/Unicamp)

DEDICATÓRIAS

A DEUS,
A meus pais, Valmir e Valdevina,
poesia pura de uma magia sem fins.

AGRADECIMENTOS

À minha família, base da minha educação que sempre apoiaram as minhas decisões, acreditando em meu potencial.

À Prof^a. Dr^a. Cintia Bernardo Gonçalves, pela orientação na construção deste trabalho, pelo carinho e amizade.

À Prof^a. Dr^a. Christianne E. C. Rodrigues, pela disponibilidade e ajuda em parte deste trabalho.

À Prof^a. Dr^a Roberta pela colaboração e contribuição na execução deste trabalho.

À Keila K. Aracava, técnica do laboratório de Engenharia de Separações (LES), por todos os ensinamentos, ajuda, companheirismo e amizade.

Aos alunos de iniciação científica, Fernanda e Matheus, por aprenderem e por me ensinarem durante os trabalhos desenvolvidos.

Ao José Arthur Z. de Paula pela colaboração na edição desta dissertação.

Aos membros da banca examinadora pela participação e contribuição para o enriquecimento deste trabalho.

À Universidade de São Paulo e ao Departamento de Engenharia de Alimentos, pela oportunidade desta qualificação acadêmica.

Aos funcionários, pelo empenho no trabalho no campus e pela simpatia demonstrada a todos.

Aos meus amigos da pós-graduação, em especial, a Graziela V. L. Gomes e Mariana C. Silva, pelo companheirismo e amizade.

Aos meus amigos conquistados na graduação que estiveram presentes em Pirassununga durante todo o mestrado.

Às minhas amigas de república, Mariana, Talita, Graziela, Gabriela e Janaina, por todos os momentos vivenciados juntas, alegrias, aprendizados e crescimento. Em especial, Mariana V. Pierre, por todas as risadas proporcionadas, os puxões de orelha, a paciência me escutando e me aconselhando.

À FAPESP pela concessão da Bolsa de Estudo.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

GRANERO, M. G. **Viscosidade de Misturas Envolvendo Alcoóis de Cadeia Curta e Compostos Graxos: Obtenção de Novos Parâmetros para o Modelo UNIFAC-VISCO**. 2012. 90 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2012.

A obtenção de dados de viscosidade, é fundamental para o projeto de equipamentos, tubulações e otimização de processos, já que esta propriedade afeta tanto a perda de energia por atrito em fluidos, como os mecanismos de transferência de calor e de massa. O presente trabalho de Mestrado teve como objetivo medir experimentalmente dados de viscosidade para misturas formadas por ácidos graxos comerciais e solventes alcoólicos de diferentes tamanhos de cadeia carbônica (etanol, 2-propanol, 1-butanol, 1-pentanol e 1-hexanol), com ou sem a adição de água, variando-se a temperatura desde o ponto de fusão do composto graxo até o ponto de ebulição de cada solvente. Estes dados foram agrupados aos dados experimentais de viscosidades de misturas de triacilgliceróis (TAG) e ácidos graxos (AG) já disponíveis na literatura, para a obtenção de parâmetros de interação entre os grupos funcionais formadores dos componentes presentes nos sistemas estudados, utilizando-se o modelo de contribuição de grupos UNIFAC-VISCO. Em uma primeira abordagem, apenas os parâmetros inexistentes na literatura foram ajustados, obtendo-se um erro relativo médio igual a 10,21 %. A modelagem também foi realizada ajustando-se todos os parâmetros de interação, incluindo os já publicados, obtendo-se nesta segunda abordagem, um erro relativo médio igual a 7,54 %. A capacidade preditiva dos parâmetros obtidos foi testada em misturas semelhantes, formadas por óleos vegetais ou gordura animal, ácidos graxos e solventes alcoólicos, cujas viscosidades também foram determinadas neste trabalho, porém não fizeram parte do banco de dados utilizado na modelagem. Os resultados obtidos foram comparados aos de outros modelos para o cálculo de viscosidades de misturas conhecidos da literatura, dentre eles, a Regra de Kay, o Modelo de Kendall e Monroe e o Modelo CG-UNIMOD. Para fins comparativos, este conjunto de dados também foi ajustado a equação de Grunberg-Nissan, da qual foram obtidos parâmetros de interação entre os componentes das misturas. Os testes preditivos mostraram que o modelo UNIFAC-VISCO proporcionou os menores erros relativos para a maioria das misturas estudadas, porém ainda bastante elevados em alguns casos. Por outro lado, o Modelo de Grunberg-Nissan proporcionou erros relativos bem menores, o que era esperado, uma vez que as viscosidades de cada sistema foram correlacionadas pelo modelo.

Palavras-chave: Viscosidade, Modelagem, Predição, Sistemas graxos, UNIFAC-VISCO

ABSTRACT

GRANERO, M. G. **Viscosity of Mixture Involving Short-chain Alcohols and Fatty Compounds: Obtainment of New Parameters of UNIFAC-VISCO Model**. 2012. 90 f. m. Sc. Dissertation – Faculty of Animal Science and Food Engineering, University of São Paulo, Pirassununga, 2012.

The acquisition of viscosity data is critical for the design of equipments and pipes, as well as for the process optimization, since this property affects both the energy loss by friction in fluids, such as the mechanisms of mass and heat transfer. The present work aimed the measurement of experimental viscosity data for mixtures containing commercial fatty acids and alcoholic solvents of different sizes of carbon chain (ethanol, 2-propanol, 1-butanol, 1-pentanol and 1-hexanol), with or without the addition of water, varying the temperature from the melting point of the fatty compound to the boiling point of each solvent. These data were grouped together to experimental viscosity data of triacylglycerols (TAG) and fatty acids (FA) mixtures that were already available in the literature, to obtain interaction parameters between the forming functional groups of the components present in the systems studied, using the group contribution model UNIFAC-VISCO. In a first approach, only the parameters not available in the literature were adjusted obtaining an average error equal to 10.21%. The modeling was also performed by adjusting all interaction parameters, including those already published, obtaining in this second approach, an average error equal to 7.54%. The predictive ability of parameters obtained was tested in similar mixtures containing vegetable oils or animal fats, fatty acids and alcoholic solvents, whose viscosities were also determined in this work, but were not part of the database used in the modeling. The obtained results were compared to other known models for the calculation of viscosities of mixtures, such as the Kay's Rule, the Kendall and Monroe model and the CG-UNIMOD. For comparative purposes, this data set was also adjusted to the Grunberg-Nissan equation, in which interaction parameters between the components of mixtures were obtained. The predictive tests showed that the UNIFAC-VISCO model provided the lowest relative errors for most of the mixtures studied, but still quite high in some cases. On the other hand, the Grunberg-Nissan model provided relative errors much smaller, which was expected, since the viscosities of each system were correlated by the model.

Keywords: Viscosity, Modeling, Prediction, Fatty systems, UNIFAC-VISCO

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1. Formação do triacilglicerol.....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 2. Composição dos principais TAGs (acima de 1%) do óleo de girassol</i>	<i>20</i>
<i>Figura 3. Viscosímetro Automático Anton Paar.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 4. Densímetro Digital Anton Paar.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 5. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de TAG em função da temperatura. Experimental: (■) tricaprilina e tripalmitina; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,3746$; (b) $x_1 = 0,6247$; (c) $x_1 = 0,8368$.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 6. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de TAG em função da temperatura. Experimental: (■) tricaprilina e triestearina; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,3908$; (b) $x_1 = 0,6247$; (c) $x_1 = 0,8209$.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 7. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de TAG em função da temperatura. Experimental: (■) tripalmitina e triestearina; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2688$; (b) $x_1 = 0,5246$; (c) $x_1 = 0,7638$.....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 8. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de TAG em função da temperatura. Experimental: (■) trioleína e triestearina; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2509$; (b) $x_1 = 0,5045$; (c) $x_1 = 0,7498$.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 9. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de TAG + AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido oleico e trioleína; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,7580$.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 10. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de TAG + AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido oleico e trilinoleína; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,7564$</i>	<i>47</i>
<i>Figura 11. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de TAG + AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido linoleico e trioleína; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,7576$</i>	<i>47</i>
<i>Figura 12. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de TAG + AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido linoleico e trilinoleína; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,7536$</i>	<i>48</i>
<i>Figura 13. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de TAG + AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido cáprico e tricaprilina; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,4763$; (b) $x_1 = 0,7423$; (c) $x_1 = 0,8902$.....</i>	<i>48</i>

Figura 14. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de TAG + AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido cáprico, ácido oleico e tricaprilina; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,3344 / x_2 = 0,3340$	49
Figura 15. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de TAG + AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido cáprico, ácido oleico, tricaprilina e tripalmitina; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,4568 / x_2 = 0,2786 / x_3 = 0,1674$	49
Figura 16. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido pelargônico e ácido cáprico; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2653$; (b) $x_1 = 0,5158$; (c) $x_1 = 0,7602$	50
Figura 17. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido cáprico e ácido láurico; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2823$; (b) $x_1 = 0,5520$; (c) $x_1 = 0,7789$	51
Figura 18. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido láurico e ácido mirístico; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2730$; (b) $x_1 = 0,5308$; (c) $x_1 = 0,7742$; (d) $x_1 = 0,2000$; (e) $x_1 = 0,8000$	52
Figura 19. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido mirístico e ácido palmítico; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2732$; (b) $x_1 = 0,5277$; (c) $x_1 = 0,7705$; (d) $x_1 = 0,2000$; (e) $x_1 = 0,8000$	53
Figura 20. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido palmítico e ácido esteárico; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2715$; (b) $x_1 = 0,5270$; (c) $x_1 = 0,7685$; (d) $x_1 = 0,2000$; (e) $x_1 = 0,8000$	54
Figura 21. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido láurico e ácido palmítico; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2000$; (b) $x_1 = 0,8000$	55
Figura 22. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido láurico e ácido esteárico; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2000$; (b) $x_1 = 0,8000$	55
Figura 23. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido mirístico e ácido esteárico; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2000$; (b) $x_1 = 0,8000$	56

Figura 24. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido cáprico e ácido oleico; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,6211$; (b) $x_1 = 0,3533$	56
Figura 25. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido esteárico e ácido oleico; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,7545$; (b) $x_1 = 0,4956$; (c) $x_1 = 0,2481$	57
Figura 26. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido láurico, ácido mirístico e ácido esteárico; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2340 / x_2 = 0,2660$; (b) $x_1 = 0,4980 / x_2 = 0,1330$	57
Figura 27. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido láurico, ácido mirístico e ácido palmítico; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,3040 / x_2 = 0,3390$; (b) $x_1 = 0,5650 / x_2 = 0,1000$	58
Figura 28. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido láurico, ácido palmítico e ácido esteárico Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,3040 / x_2 = 0,3390$; (b) $x_1 = 0,5650 / x_2 = 0,1000$	58
Figura 29. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido mirístico, ácido palmítico e ácido esteárico; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,1000 / x_2 = 0,3330$; (b) $x_1 = 0,5000 / x_2 = 0,2330$	59
Figura 30. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico e ácido esteárico; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,1450 / x_2 = 0,1270 / x_3 = 0,1130$; (b) $x_1 = 0,2100 / x_2 = 0,1830 / x_3 = 0,1640$; (c) $x_1 = 0,3600 / x_2 = 0,2260 / x_3 = 0,1610$; (d) $x_1 = 0,5600 / x_2 = 0,1630 / x_3 = 0,1460$	59
Figura 31. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido pelargônico, ácido cáprico, ácido láurico e ácido oleico; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,3132 / x_2 = 0,2828 / x_3 = 0,2631$	60

Figura 32. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG + Álcool em função da temperatura. Experimental: (■) ácido oleico e etanol anidro; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,1999$; (b) $x_1 = 0,3962$; (c) $x_1 = 0,6001$; (d) $x_1 = 0,7999$	60
Figura 33. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG + Álcool em função da temperatura. Experimental: (■) ácido oleico e etanol 3,02%; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2008$; (b) $x_1 = 0,3999$; (c) $x_1 = 0,5999$; (d) $x_1 = 0,7999$	61
Figura 34. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG + Álcool em função da temperatura. Experimental: (■) ácido oleico e etanol 5,82%; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2002$; (b) $x_1 = 0,3999$; (c) $x_1 = 0,6000$; (d) $x_1 = 0,7975$	62
Figura 35. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG + Álcool em função da temperatura. Experimental: (■) ácido oleico e etanol 10,19%; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2005$; (b) $x_1 = 0,3986$; (c) $x_1 = 0,5985$; (d) $x_1 = 0,7986$	63
Figura 36. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG + Álcool em função da temperatura. Experimental: (■) ácido oleico e 2-propanol; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2000$; (b) $x_1 = 0,3998$; (c) $x_1 = 0,6001$; (d) $x_1 = 0,8000$	64
Figura 37. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG + Álcool em função da temperatura. Experimental: (■) ácido oleico e 1-butanol; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2000$; (b) $x_1 = 0,3998$; (c) $x_1 = 0,5997$; (d) $x_1 = 0,7999$	65
Figura 38. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG + Álcool em função da temperatura. Experimental: (■) ácido oleico e 1-pentanol; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2000$; (b) $x_1 = 0,4001$; (c) $x_1 = 0,6000$; (d) $x_1 = 0,7980$	66
Figura 39. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG + Álcool em função da temperatura. Experimental: (■) ácido oleico e 1-hexanol; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,1999$; (b) $x_1 = 0,4005$; (c) $x_1 = 0,5999$; (d) $x_1 = 0,8000$	67
Figura 40. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG + Álcool em função da temperatura. Experimental: (■) ácido linoleico e etanol anidro; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2003$; (b) $x_1 = 0,3998$; (c) $x_1 = 0,6002$; (d) $x_1 = 0,7987$	68

Figura 41. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG + Álcool em função da temperatura. Experimental: (■) ácido linoleico e etanol 3,02%; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,1998$; (b) $x_1 = 0,4001$; (c) $x_1 = 0,5996$; (d) $x_1 = 0,7995$ 69

Figura 42. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG + Álcool em função da temperatura. Experimental: (■) ácido linoleico e etanol 5,82%; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,1988$; (b) $x_1 = 0,3994$; (c) $x_1 = 0,6001$; (d) $x_1 = 0,7993$ 70

Figura 43. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG + Álcool em função da temperatura. Experimental: (■) ácido linoleico e etanol 10,19%; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,1990$; (b) $x_1 = 0,3999$; (c) $x_1 = 0,6001$; (d) $x_1 = 0,7983$ 71

Figura 44. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG + Álcool em função da temperatura. Experimental: (■) ácido linoleico e 2-propanol; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,1981$; (b) $x_1 = 0,4004$; (c) $x_1 = 0,5999$; (d) $x_1 = 0,7972$ 72

Figura 45. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG + Álcool em função da temperatura. Experimental: (■) ácido linoleico e 1-butanol; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,1999$; (b) $x_1 = 0,4012$; (c) $x_1 = 0,5998$; (d) $x_1 = 0,8001$ 73

Figura 46. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG + Álcool em função da temperatura. Experimental: (■) ácido linoleico e 1-pentanol; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2029$; (b) $x_1 = 0,4178$; (c) $x_1 = 0,6039$; (d) $x_1 = 0,7991$ 74

Figura 47. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG + Álcool em função da temperatura. Experimental: (■) ácido linoleico e 1-hexanol; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,1958$; (b) $x_1 = 0,3939$; (c) $x_1 = 0,5735$; (d) $x_1 = 0,7916$ 75

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1. Composição dos principais TAGs do óleo de canola</i>	<i>19</i>
<i>Tabela 2. Sugestão de grupos para os compostos formadores das misturas de interesse deste projeto</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 3. Parâmetros de interação entre grupos para o modelo UNIFAC-VISCO.....</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 4. Composição em ácidos graxos dos ácidos oleico e linoleico comerciais</i>	<i>36</i>
<i>Tabela 5. Composição provável de triacilgliceróis dos óleos vegetais e da gordura suína</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 6. Densidades (ρ) e viscosidades cinemáticas das misturas (μ) compostas por ácido oleico comercial (1) + solventes alcoólicos (2) e ácido linoleico comercial (3) + solventes alcoólicos (2)</i>	<i>38</i>
<i>Tabela 7. Parâmetros UNIFAC-VISCO para os grupos CH₃ (1); CH₂ (2); CH (3); CH=CH (4); COO (5); CO (6); OH (7); H₂O (8)</i>	<i>76</i>
<i>Tabela 8. Erros relativos médios entre as viscosidades cinemáticas experimentais e calculadas por diferentes modelos.....</i>	<i>77</i>
<i>Tabela 9. Densidades e viscosidades das misturas compostas por óleo de girassol (w_1)+ácido linoleico comercial (w_2) + etanol (w_3) + água (w_4) a 25°C</i>	<i>79</i>
<i>Tabela 10. Densidades e viscosidades das misturas compostas por óleo de canola (w_1)+ácido oleico comercial (w_2) + etanol (w_3) + água (w_4) a 25 °C.....</i>	<i>80</i>
<i>Tabela 11. Erros relativos médios obtidos para cada modelo</i>	<i>81</i>
<i>Tabela 12. Parâmetros Grunberg-Nissan para os grupos óleo vegetal e/ou gordura suína (1), ácido graxo (2), etanol (3), água (4)</i>	<i>82</i>
<i>Tabela 13. Erros relativos médios para óleo vegetais e gordura suína puros na predição utilizando os parâmetros do modelo UNIFAC-VISCO da 1ª Abordagem e 2ª Abordagem</i>	<i>83</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	18
2.1	Óleos e Gorduras.....	18
2.1.1	Óleo de Canola.....	19
2.1.2	Óleo de Girassol.....	20
2.1.3	Gordura Suína	21
2.2	Extração Líquido-Líquido e o Equilíbrio de Fases	22
2.3	Importância da Viscosidade nos Processos Industriais	23
2.4	Métodos para Estimativa de Viscosidade de Misturas Líquidas.....	24
2.4.1	Modelo UNIFAC-VISCO	25
2.4.2	Cálculo da viscosidade através de outros modelos	27
2.4.2.1	Regra de Kay e Modelo de Kendall & Monroe	27
2.4.2.2	GC-UNIMOD	28
2.4.2.3	Modelo de Grunberg-Nissan.....	29
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	31
3.1	Material.....	31
3.1.1	Equipamentos.....	31
3.1.2	Reagentes	31
3.2	Métodos	31
3.2.1	Caracterização dos Compostos Graxos em relação à composição	31
3.2.2	Determinação Experimental das Propriedades Físicas: Densidade e Viscosidade	32
3.2.3	Modelagem UNIFAC-VISCO	34
3.2.4	Outros modelos testados	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1	Composição dos compostos graxos	36
4.2	Modelagem UNIFAC-VISCO	38
4.3	Teste preditivo: UNIFAC-VISCO e outros modelos da literatura.....	78
5	CONCLUSÕES	84
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	85
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	86

1 INTRODUÇÃO

Os óleos e gorduras, tanto de origem animal como vegetal, sempre fizeram parte da alimentação humana, sendo essenciais para a saúde. Industrialmente, têm exercido um importante papel na elaboração de diversos produtos das áreas química, farmacêutica, cosmética, e principalmente, alimentícia. Dentre as substâncias que constituem na maior parte os óleos e gorduras, estão os triacilgliceróis e os ácidos graxos, podendo conter em menor proporção, gliceróis parciais e outros componentes lipossolúveis como vitaminas e antioxidantes naturais (WESDORP, 1990).

Para atingir o grau comestível, a grande maioria dos óleos e gorduras deve ser submetida ao processo de refino, que visa à remoção de compostos que alteram as características sensoriais e a estabilidade oxidativa do produto. A remoção de ácidos graxos livres (AGL), também conhecida como desacidificação, pode ser considerada a mais importante operação do processo de refino de óleos, pois as perdas de óleo neutro (triacilgliceróis ou TAG) nesta etapa têm um efeito significativo sobre os custos do processo (SANAIOTTI et al., 2010).

Os processos convencionais de desacidificação apresentam uma série de desvantagens, como a perda de óleo neutro e de compostos nutracêuticos. Segundo Sanaiotti et al. (2010), a técnica de desacidificação por extração líquido-líquido em contracorrente parece ser uma alternativa atraente para os refinamentos físico e químico atingirem as especificações de qualidade do Codex Alimentarius (2003), uma vez que pode ser realizada em temperaturas amenas e pressão atmosférica.

Para o bom desenvolvimento e planejamento de processos que envolvam o contato entre duas fases, é essencial o conhecimento das relações de equilíbrio do sistema de interesse. Como são operações de transferência de massa, são fortemente afetadas por considerações do equilíbrio. Portanto, o conhecimento exato das relações do equilíbrio é vital para as considerações quantitativas dos processos de extração, uma vez que as quantidades necessárias do solvente são determinadas por estes dados (GONÇALVES, 2004).

Além do conhecimento das relações de equilíbrio, a boa avaliação do desempenho de um processo de extração, seu aperfeiçoamento e correta simulação, requer o conhecimento preciso de diversas propriedades físicas envolvidas na separação e purificação de substâncias, tais como densidade, viscosidade, entre outros. Estes dados são fundamentais para o projeto de tubulações, acessórios e equipamentos envolvidos no processo, pois afetam diretamente as características do fluido, os coeficientes de transferência de calor e massa, além de outras variáveis importantes (SINGH; HELDMAN, 2001; CERIANI; MEIRELLES, 2004).

Entretanto, dados destas propriedades físicas são relativamente escassos na literatura, sendo que nem sempre é viável medi-las em todas as condições de interesse. Consequentemente, métodos para estimar estas propriedades em diferentes temperaturas e concentrações são de grande importância prática.

Alguns modelos para o cálculo de viscosidades estão disponíveis na literatura. Para as viscosidades de compostos graxos puros, destacam-se os modelos de Sastri e Rao (1992), Joback e Reid (1987) e Rabelo et al. (2000). No caso de misturas graxas, Rabelo (2005) sugere a Regra de Kay (AZIAN et al., 2001) e o modelo de Kendall e Monroe (1917), que são equações baseadas na composição molar da mistura, além do modelo GC-UNIMOD (CAO et al. 1993), baseado no conceito de contribuição de grupos. Conforme descrito por Rabelo (2005), os modelos baseados no conceito de contribuição de grupos são capazes de estimar as propriedades de uma mistura ou substância qualquer, tratando-a como uma solução de grupos funcionais das moléculas que as constituem. Sendo assim, cada propriedade física ou química pode ser considerada como a soma das contribuições feita por cada um destes grupos e por suas interações.

Outro modelo também baseado no conceito de contribuição de grupos é o UNIFAC-VISCO, desenvolvido por Chevalier, Petrino e Gaston-Bonhomme (1988). Este vem sendo utilizado com sucesso pela comunidade científica nos últimos anos para a predição da viscosidade de diferentes tipos de misturas, sendo que novos parâmetros vem sendo obtidos à medida que novos sistemas vêm sendo estudados. Porém, o método ainda é limitado para sistemas contendo compostos graxos, por ainda não estarem disponíveis parâmetros específicos para grupos funcionais presentes nessas substâncias.

Desta forma, este trabalho propôs a determinação experimental de dados de viscosidade para misturas formadas por compostos graxos comerciais e solventes alcoólicos, unindo-os a dados experimentais para misturas contendo TAG e AG, já disponíveis na literatura, para a realização do ajuste de parâmetros do modelo UNIFAC-VISCO referentes a grupos funcionais ainda não existentes. Por fim, os parâmetros obtidos foram utilizados para predizer a viscosidade de misturas semelhantes, formadas por óleos vegetais ou gordura animal, ácidos graxos e solventes alcoólicos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Óleos e Gorduras

Óleos e gorduras, tanto de origem animal como vegetal, sempre fizeram parte da alimentação humana, sendo essenciais para a saúde. Industrialmente, têm exercido um importante papel na elaboração de diversos produtos das áreas química, farmacêutica, cosmética, e principalmente, alimentícia (CASTRO et al., 2004). Dentre as substâncias que constituem na maior parte os óleos e gorduras, estão os triacilgliceróis e os ácidos graxos, podendo conter em menor proporção, gliceróis parciais e outros componentes lipossolúveis como vitaminas e antioxidantes naturais (WON, 1993; FURTADO, 1997). Tipicamente, óleos e gorduras podem apresentar mais de 500 triacilgliceróis diferentes em sua constituição, o que faz com que possuam uma larga faixa de ponto de fusão. Essa importante característica é um dos fatores determinantes para o uso de óleos e gorduras em formulações de alimentos, como margarinas, chocolate, bolos, sorvetes e biscoitos (WESDORP, 1990).

Os triacilgliceróis são formados pela esterificação completa do glicerol com ácidos graxos (Figura 1), e constituem cerca de 95-97 % dos óleos vegetais brutos e 99 % dos óleos vegetais refinados. Já os constituintes minoritários são formados por produtos de decomposição de triacilgliceróis, mono, diacilgliceróis e ácidos graxos livres, além de fosfolipídeos, ceras e substâncias genericamente denominadas de insaponificáveis, tais como esteróis, vitaminas, pigmentos, hidrocarbonetos e metais (LAWSON, 1985; GUNSTONE, 2005; GIOIELLI, 1996).

Figura 1. Formação do triacilglicerol

Segundo Elmadfa e Kornsteiner (2009), estes compostos exercem um importante papel como fonte de energia, ácidos graxos essenciais (como o linoleico, linolênico e araquidônico) e vitaminas lipossolúveis (como A, D, E e K). Além disso, fazem parte da estrutura da membrana

celular e são responsáveis pela produção de alguns hormônios e pelo sabor dos alimentos. Segundo Sanaïotti et al. (2010), para atingir o grau comestível, a grande maioria dos óleos e gorduras devem ser submetidos ao processo de refino, que visa à remoção de compostos que alteram as características sensoriais e a estabilidade oxidativa do produto.

2.1.1 Óleo de Canola

O óleo de colza é considerado inviável para consumo humano uma vez que possui alto teor de ácido erúico e glucolisanato, compostos tóxicos que são considerados venenosos. Por este motivo, laboratórios canadenses conseguiram, por meio de melhoramento genético da colza, obter uma planta transgênica com baixo teor de tais compostos. Esta planta (*brassica nabus e brassica campestri*) é, hoje em dia, mais conhecida com o nome de canola, do inglês *Canadian Oil Low Acid*, da qual se pôde extrair um óleo próprio para o consumo humano (PEREIRA, 2007).

Como descrito por Przybylski et al. (2005), o óleo de canola é constituído de 94,4 % a 99,1 % de TAGs do total de lipídeos. A Tabela 1 apresenta a composição dos principais triacilgliceróis do óleo de canola.

Tabela 1. Composição dos principais TAGs do óleo de canola

TAG	óleo de canola (%)
LeLO	7,6
LLO	8,6
LeOO	10,4
LeOP	2,1
LOO	22,5
LOP	5,7
OOO	22,4
POO	4,6
SOO	2,6
PPP	0,1
LLP	1,4
LOS	1,6
LLL	1,3
LeLL	1,4
LeLeO	1,7
Outros	6,0

Fonte: Adaptado de PRZYBYLSKI et al. (2005)

A composição em ácidos graxos dos óleos é de extrema importância para a estimativa de propriedades físicas como a densidade e viscosidade. A viscosidade de um óleo é um parâmetro fundamental quando o bombeamento do mesmo é necessário (GROMPONE, 2005).

Noureddini et al. (1992) descreveram a relação entre temperatura e densidade de diversos óleos vegetais, incluindo canola. Assim como outros líquidos, a densidade para óleos vegetais é dependente da temperatura e diminui em valor quando a temperatura aumenta.

2.1.2 Óleo de Girassol

Das sementes do girassol se extrai um óleo de excelente qualidade nutricional e com um ótimo rendimento (em torno de 48 a 52 %). Este óleo possui um alto teor de ácido linoleico e tocoferóis, que são responsáveis pelo tratamento da esclerose múltipla e pela prevenção de doenças cardiovasculares produzidas pelo excesso de colesterol nos vasos sanguíneos. Além disso, é altamente digestivo e possui o maior teor de gorduras poliinsaturadas. Apresenta aspecto límpido, cor amarelo-dourado claro e odor e sabor suave característicos (PEREIRA, 2007).

A Figura 2 mostra a composição dos principais triacilgliceróis (acima de 1 %) do óleo de girassol. Como esperado, este apresenta alto teor de ácido linoleico, sendo que o principal triacilglicerol é a trilinoleína (36,3 %), seguido pelo oleína-dilinoleína (29,1%). Assim, a porcentagem de triacilgliceróis (TAG) com 4 ou mais duplas ligações é maior que 80 %. Essa distribuição de TAG é responsável pelo baixo ponto de solidificação do óleo de girassol (-16°C a -19°C), permitindo, por exemplo, o armazenamento de maionese processada com este óleo sob refrigeração, sem ruptura da emulsão (ao contrário do que ocorreria com outros óleos vegetais, como o de amendoim) (GROMPONE, 2005).

Fonte: GROMPONE, 2005

Figura 2. Composição dos principais TAGs (acima de 1%) do óleo de girassol

2.1.3 Gordura Suína

Nos últimos anos, o Brasil vem se destacando na produção e exportação de carne suína: aproximadamente 480 mil toneladas em 2011. Atualmente, o país ocupa a quinta posição no mercado mundial de produtores, atrás da China, dos Estados Unidos, Alemanha e Espanha. É também o quarto maior exportador, perdendo, nesse caso, para União Européia, Canadá e Estados Unidos (ABIEPCS, 2011).

A banha ou gordura suína é o produto obtido a partir de resíduos do tecido adiposo do abdômen, órgãos e de partes comestíveis de suínos. Esses tecidos costumam ser processados em digestores em batelada ou contínuos, munidos de agitadores para evaporar a umidade via aquecimento, sendo que a gordura pode ser extraída por prensas, centrífugas ou pelo método de extração com solventes orgânicos (BELLAYER; ZANOTTO, 2005). Com o aumento da produção ocorrido nos últimos anos, a quantidade de banha obtida também aumentou, tornando-se importante estabelecer formas de se aproveitar esse resíduo da suinocultura.

No início do século XX, a banha suína foi o produto mais utilizado para frituras domésticas e também como matéria-prima na elaboração de massas para pães e bolos. No entanto, com o surgimento das margarinas vegetais, o uso da gordura animal na culinária tradicional decresceu substancialmente (ROPPE, 2005). Para a indústria de alimentos, porém, a banha ainda atua como um importante ingrediente na formulação de alguns produtos alimentícios, principalmente os embutidos.

No entanto, muitas pesquisas em nutrição têm mostrado os efeitos maléficos de alguns tipos de gordura, como a gordura saturada (rica em ácidos graxos saturados), presente principalmente em produtos de origem animal. Além de já possuir, naturalmente, um elevado teor de colesterol, a gordura animal, quando consumida em excesso, pode aumentar as concentrações do LDL-c (*Low density lipoprotein*), e diminuir HDL-c (*High density lipoprotein*), aumentando assim o desenvolvimento de problemas cardiovasculares (MARQUES, 2005).

Este fator negativo fez com que a gordura animal fosse substituída em muitas formulações industriais por gorduras de origem vegetal, obtidas através do processo de hidrogenação de óleos vegetais. Apesar de serem naturalmente isentas de colesterol, as gorduras vegetais hidrogenadas têm apresentado os mesmos efeitos maléficos das gorduras de origem animal, algumas vezes ainda maiores. Isto ocorre porque durante o processo de hidrogenação pode ocorrer a formação de ácidos graxos *trans*. Essa gordura *trans* também está relacionada com uma importante diminuição da concentração do HDL-c, e também com o aumento do LDL-c e triglicérides, outro tipo de gordura que, quando presente em altas concentrações no sangue, pode causar doenças cardiovasculares (GAGLIARDI; FILHO; SANTOS, 2009).

Em alguns países, há uma preferência do consumidor pelo uso de *blends* formados por óleos vegetais e gorduras animais nos processos que envolvem fritura, devido, principalmente, a sua boa estabilidade, e ao sabor característico que a banha confere aos alimentos (OCKERMAN, 1994). Essa estabilidade se dá pelo elevado teor de ácidos graxos saturados presentes na gordura animal, como os ácidos palmítico e esteárico. Ainda assim, uma grande quantidade de ácido oleico (insaturado) está presente na composição da banha

suína, tornando-a menos prejudicial à saúde do que as outras gorduras animais (MAW et al., 2003). De fato, a banha suína possui uma relação entre ácidos graxos insaturados e saturados superior a 1,0 (maior até que a do óleo de palma), fato favorável em termos de nutrição, pois exerce papel fundamental no processo de absorção de gorduras pelo organismo (GAIOTTO et al., 2000). Porém, devido às mudanças no perfil do consumidor atual, muito mais preocupado com a saúde, a presença de colesterol (que pode variar entre 0,37 e 0,42% na banha suína, de acordo com Gunstone e Herslöf (2000)), continua sendo uma barreira à boa aceitação do produto. Este fato torna interessante o estudo de um processo que permita a redução do teor de colesterol dessa gordura, a fim de amenizar a “imagem negativa” da mesma. Gonçalves e Granero (2009) e Granero, Rodrigues e Gonçalves (2012) estudaram a redução de colesterol em gordura suína por extração líquido-líquido utilizando solventes alcoólicos.

2.2 Extração Líquido-Líquido e o Equilíbrio de Fases

A extração líquido-líquido (ELL), também denominada extração por solvente, é uma operação de transferência de massa na qual uma solução líquida (alimentação) é colocada em contato com um segundo líquido imiscível ou parcialmente miscível (solvente), cuidadosamente escolhido para extrair preferencialmente um componente desejado (soluto). Duas correntes resultam deste contato: o extrato, que é a solução rica em solvente contendo o soluto extraído, e o refinado, a solução residual da alimentação contendo pouco soluto (HANSON, 1971).

A ELL, por ser um método indireto de separação, e que exige a introdução de uma nova substância no sistema (o solvente), raramente trabalha como uma única operação, sendo geralmente associada à destilação/evaporação para recuperação/purificação do solvente do extrato e/ou do refinado. Por isso, é empregada nos casos em que um método direto se apresenta anti-econômico ou impraticável, como nos casos em que os componentes são pouco solúveis, têm baixa volatilidade relativa, são sensíveis à temperatura, têm pontos de ebulição próximos ou quando o componente desejado é pouco volátil e está presente em pequena quantidade na solução.

Para o bom desenvolvimento e planejamento do processo de extração líquido-líquido, é essencial o conhecimento das relações de equilíbrio de fases do sistema de interesse. Como é uma operação de transferência de massa, é fortemente afetada por considerações do equilíbrio. Portanto, o conhecimento exato das relações do equilíbrio de fases é vital para as considerações quantitativas do processo de extração, uma vez que as quantidades necessárias do solvente são determinadas por estes dados (GONÇALVES, 2004).

Os diagramas de equilíbrio líquido-líquido são apresentados à temperatura constante e permitem a visualização da região onde co-existem duas fases líquidas em equilíbrio, por isso são amplamente utilizados no estudo do equilíbrio de fases. Estão disponíveis na literatura vários periódicos que reportam dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas envolvendo óleos

vegetais, ácidos graxos e solventes alcoólicos, dentre os quais se destacam os trabalhos de Batista et al. (1999), Gonçalves; Batista; Meirelles (2002), Rodrigues; Antoniassi e Meirelles (2003), Gonçalves e Meirelles (2004), Rodrigues et al. (2005), Rodrigues; Filipini e Meirelles (2006), Rodrigues e Meirelles, 2008, Cuevas et al. (2010), Chiyoda et al. (2010) e Reipert; Rodrigues e Meirelles (2011). Recentemente, Granero; Rodrigues e Gonçalves (2012) publicaram dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas contendo gordura suína, ácido oleico, etanol e água. Este trabalho também avaliou a partição do colesterol entre as duas fases do sistema.

2.3 Importância da Viscosidade nos Processos Industriais

Além do conhecimento das relações de equilíbrio, a boa avaliação do desempenho de um processo de extração, seu aperfeiçoamento e correta simulação, requer o conhecimento preciso de diversas propriedades físicas envolvidas na separação e purificação de substâncias, tais como densidade, viscosidade, entre outros (SINGH; HELDMAN, 2001; CERIANI; MEIRELLES, 2004).

Dados de viscosidade são fundamentais para o projeto de tubulações, acessórios e equipamentos envolvidos no processo, pois afetam diretamente as características do fluido, os coeficientes de transferência de calor e massa, além de outras variáveis importantes (CERIANI; MEIRELLES, 2004; GONÇALVES; MEIRELLES, 2004; SINGH; HELDMAN, 2001).

A viscosidade é a propriedade que caracteriza a resistência interna (atrito) de um fluido a seu próprio escoamento. A rigor, todos os fluidos tem certa viscosidade, por menor que seja. Sendo esta uma função da temperatura e da pressão, podendo ser expressa de duas formas diferentes: viscosidade absoluta ou dinâmica (η), e viscosidade cinemática ($\mu = \eta/\rho$), onde ρ é a densidade do fluido. Os valores da viscosidade dinâmica variam de fluido para fluido e, para um fluido em particular esta viscosidade depende muito da temperatura. Os gases e líquidos tem comportamento diferente com relação à dependência da temperatura, sendo que para os líquidos, estas são maiores do que para os gases na mesma temperatura (POLING et al., 2004; VISWANATH et al., 2007)

Poucos foram os trabalhos encontrado na literatura contendo dados de viscosidades para os sistemas contendo substâncias graxas. Recentemente, Pratas et al. (2010) determinaram dados experimentais de viscosidade e densidade de diferentes amostras de ésteres metílicos e etílicos variando a temperatura de 5 a 90 °C. Posteriormente, Pratas et al. (2011) determinaram dados experimentais de viscosidade e densidade de ésteres metílicos e etílicos em amostras de biodiesel em função da temperatura.

Um outro estudo relacionado foi publicado por Sanaiotti et al. (2010), os quais determinaram e analisaram dados de equilíbrio líquido-líquido, densidade, viscosidade e tensão interfacial de sistemas compostos por óleo de soja + ácido linoleico comercial + etanol + água à

temperatura de 25 °C, sendo estes sistemas de interesse para refino de óleos vegetais e produção de biodiesel. Ceriani et al. (2007) e Gonçalves et al. (2007) também publicaram dados experimentais de viscosidade de compostos graxos puros, como ácidos graxos, triacilgliceróis, ésteres metílicos, e suas misturas.

2.4 Métodos para Estimativa de Viscosidade de Misturas Líquidas

Devido à escassez de dados experimentais de viscosidade e à inviabilidade de medi-los em todas as condições de interesse, métodos para estimar esta propriedade em diferentes temperaturas e composições são de grande importância prática (VISWANATH et al., 2007).

A literatura reporta alguns modelos para o cálculo de propriedades físicas. Para as viscosidades de compostos graxos puros, destacam-se os modelos de Sastri e Rao (1992), Joback e Reid (1987) e Rabelo et al. (2000). No caso de misturas graxas, Rabelo (2005) sugere os modelos preditivos baseados na fração molar, como a Regra de Kay (AZIAN et al., 2001) e o modelo de Kendall e Monroe (1917). Além destes, Rabelo (2005) destaca o modelo de Cao et al. (1993), também conhecido como GC-UNIMOD, baseado no método de contribuição de grupos UNIFAC (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975), que apresentou desvio global em torno de 7 % no cálculo de viscosidades de misturas graxas complexas, um valor considerado baixo em termos de predição. Os modelos baseados no conceito de contribuição de grupos são capazes de estimar as propriedades de uma mistura ou substância qualquer, tratando-a como uma solução de grupos funcionais das moléculas que as constituem. Sendo assim, cada propriedade física ou química pode ser considerada como a soma das contribuições feita por cada um destes grupos e por suas interações. Esta propriedade aditiva, característica dos métodos de contribuição de grupos, é a grande vantagem dos modelos baseados neste conceito. Isto se deve ao fato de que a quantidade de informações necessárias para determinar as propriedades de uma mistura qualquer pode ser bem menor do que se fossem consideradas as contribuições de cada um de seus possíveis componentes. De fato, o número de grupos funcionais é bem menor comparado ao número de moléculas de interesse nas indústrias química e de alimentos (RABELO, 2005).

Para a predição de dados de densidade de compostos puros e misturas graxas, a abordagem sugerida por Halvorsen et al. (1993), baseada no conhecimento das propriedades críticas de cada composto, tem se mostrado bastante eficiente (CERIANI; MEIRELLES, 2004; RABELO, 2005).

Nos últimos anos, Ceriani et al. (2007), Ceriani, Gonçalves e Coutinho (2011) e Gonçalves et al. (2007) publicaram dados experimentais de viscosidade de compostos graxos puros, como ácidos graxos, triacilgliceróis, ésteres metílicos, e suas misturas. Além disso, os autores vincularam seus resultados a um grande banco de dados existente na literatura e desenvolveram equações para a

predição das viscosidades de tais compostos puros (CERIANI et al., 2007; CERIANI; GONÇALVES; COUTINHO, 2011). Adicionalmente, os autores testaram modelos da literatura, como a Regra de Kay (AZIAN et al., 2001), o modelo de Kendall e Monroe (1917), e o modelo de contribuição de grupos GC-UNIMOD (CAO et al., 1993), para a predição de viscosidades de misturas contendo compostos graxos. Outro trabalho publicado pelos mesmos autores utiliza os mesmos modelos supramencionados para a predição da viscosidade de óleos vegetais considerando-os como misturas de triacilgliceróis (CERIANI et al., 2008). Os bons resultados obtidos indicam que tais modelos preditivos podem ser aplicados para o cálculo de viscosidade das misturas estudadas.

Todavia, uma pesquisa realizada no Laboratório de Engenharia de Separações (LES) da FZEA/USP comprovou que modelos preditivos como a Regra de Kay (AZIAN et al., 2001), o modelo de Kendall e Monroe (1917) e o modelo de contribuição de grupos GC-UNIMOD (CAO et al., 1993) não fornecem bons resultados para sistemas envolvendo gordura suína, ácidos graxos e solventes alcoólicos (dados ainda não publicados). Devido à complexidade do sistema, nenhum dos modelos preditivos testados foi capaz de fornecer bons resultados, apresentando desvios médios relativos muito elevados. Desta forma, ficou clara a necessidade de se procurar outros modelos como o UNIFAC-VISCO, desenvolvido por Chevalier, Petrino e Gaston-Bonhomme (1988), para a predição de viscosidade cinemática destas misturas.

2.4.1 Modelo UNIFAC-VISCO

O método UNIFAC-VISCO vem sendo utilizado com sucesso pela comunidade científica nos últimos anos para a predição da viscosidade de diferentes tipos de misturas (BANDRES et al., 2008; GASTON-BONHOMME; PETRINO; CHEVALIER, 1994; GONZALEZ et al., 2007; GONZALEZ; DOMINGUEZ; TOJO, 2004; GONZALEZ; DOMINGUEZ; TOJO, 2006a; GONZALEZ; DOMINGUEZ; TOJO, 2006b; RODRIGUEZ et al., 2003; RODRIGUEZ et al., 2004; YANG et al., 2006; FANG, 2012; ZIVKOVIC et al., 2010), sendo que novos parâmetros vem sendo obtidos à medida que novos sistemas vêm sendo estudados. O método UNIFAC-VISCO utiliza como base o modelo de Eyring para a viscosidade (Eq. 1):

$$\ln(\nu M) = \sum^i x_i \ln(\nu_i M_i) + \frac{\Delta^* G^E}{RT} \quad (1)$$

Na Eq. 1, $\Delta^* G^E$ é a energia livre molar de excesso para o fluido, ν é a viscosidade cinemática da mistura e M é a sua massa molar; ν_i e M_i representam a viscosidade cinemática e a massa molar do componente “i” puro; x_i é a fração molar do componente “i” e R é a constante universal dos gases.

Neste modelo, a energia livre molar de excesso para o fluido, Δ^*G^E , é assumida como a soma de duas contribuições (Eq. 2 e 3): uma combinatorial, Δ^*G^{EC} , que está relacionada com as diferenças nos tamanhos das moléculas presentes na mistura, logo, somente as propriedades das substâncias puras são consideradas na contribuição; e uma residual, Δ^*G^{ER} , que considera a energia de interação entre os diferentes grupos presentes na mistura.

$$\Delta^*G^E = \Delta^*G^{EC} + \Delta^*G^{ER} \quad (2)$$

onde

$$\Delta^*G^E = RT \sum^i x_i \ln \gamma_i^* \quad (3)$$

Na Eq. 3, γ_i^* é uma função da parte combinatorial γ_i^{*C} e da parte residual γ_i^{*R} . O termo combinatorial está descrito nas Eqs. 4 a 8, e o residual nas Eqs. 9 a 14.

$$\frac{\Delta^*G^{EC}}{RT} = \sum^i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum^i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (4)$$

Na Eq. 4, z é o número de coordenação (igual a 10), θ_i e ϕ_i são a fração de área superficial molecular e a fração de volume molecular, respectivamente, calculados pelas Eqs. 5 e 6.

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum^j q_j x_j} \quad (5)$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum^j r_j x_j} \quad (6)$$

Nas Eqs. 5 e 6, q_i e r_i são, respectivamente, a área superficial e o volume de van der Waals para o componente i , que são calculados de acordo com as Eqs. 7 e 8.

$$q_i = \sum^k n_k^{(i)} Q_k \quad (7)$$

$$r_i = \sum^k n_k^{(i)} R_k \quad (8)$$

onde k é o número de grupos na molécula i .

Q_k é o parâmetro de área superficial do grupo k e R_k é o parâmetro de volume do grupo k . Neste trabalho, esses valores serão obtidos de Fredenslund e Sorensen (1994). As Eqs. 9 a 14 a seguir se referem ao termo residual:

$$\frac{\Delta^*G^{ER}}{RT} = - \sum^i x_i \ln \gamma_i^{*R} \quad (9)$$

γ_i^{*R} é a soma das contribuições individuais de cada grupo k do componente i na mistura, menos a soma das contribuições individuais do grupo k do componente i em uma solução de referência que contém apenas moléculas do tipo i :

$$\gamma_i^{*R} = \sum^k n_k^{(i)} (\ln \gamma_k^* - \ln \gamma_k^{*(i)}) \quad (10)$$

$$\ln \gamma_k^* = Q_k \left[1 - \ln(\sum^m \theta_m \varphi_{mk}^*) - \sum^m \frac{\theta_m \varphi_{km}^*}{\sum^n \theta_n \varphi_{nm}^*} \right] \quad (11)$$

onde

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum^n Q_n X_n} \quad (12)$$

e

$$X_m = \frac{\sum^j n_m^{(j)} x_j}{\sum^j \sum^n n_n^{(j)} x_j} \quad (13)$$

A Eq. 11, também pode ser utilizada para o cálculo de $\gamma_k^{*(i)}$. Também na Eq. 11, o parâmetro φ_{nm}^* é dado por:

$$\varphi_{nm}^* = \exp\left(-\frac{\alpha_{nm}}{T}\right) \quad (14)$$

onde α_{nm} é o parâmetro de interação entre os grupos m e n , sendo que existem 2 deles ($\alpha_{mn} \neq \alpha_{nm}$) para cada grupo.

Chevalier, Petrino e Gaston-Bonhomme (1988) obtiveram os primeiros parâmetros para o modelo, ajustando dados experimentais de viscosidade para misturas de hidrocarbonetos, cetonas, ésteres e alcanos clorados. Anos depois, os mesmos autores publicaram um trabalho apresentando parâmetros para dois novos grupos (GASTON-BONHOMME; PETRINO; CHEVALIER, 1994).

Apesar da existência de novos trabalhos sobre o assunto, ainda não foram ajustados parâmetros específicos para grupos presentes em sistemas graxos. Este trabalho propõe, portanto, o preenchimento desta lacuna.

2.4.2 Cálculo da viscosidade através de outros modelos

Além do UNIFAC-VISCO, optou-se por testar outros modelos da literatura e comparar os resultados obtidos.

2.4.2.1 Regra de Kay e Modelo de Kendall & Monroe

A regra de Kay modificada (AZIAN et al., 2001), e o Modelo de Kendall e Monroe (1917), são métodos que consideram a composição do composto graxo (ou seja, sua fração molar na mistura) e as viscosidades cinemáticas das substâncias puras. A Regra de Kay modificada e o Modelo de Kendall e Monroe estão representados nas Eqs. 15 e 16, respectivamente:

$$\ln\left(\frac{\eta_{mistura}}{\rho_{mistura}}\right) = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \ln\left(\frac{\eta_i}{\rho_i}\right) \quad (15)$$

$$\left(\frac{\eta_{mistura}}{\rho_{mistura}}\right)^{1/3} = \sum_{i=1}^n \left[x_i \left(\frac{\eta_i}{\rho_i}\right)^{1/3} \right] \quad (16)$$

onde, x_i é a fração molar do composto i , η_i é a viscosidade dinâmica do composto i , ρ_i é a densidade do composto i , e n é o número de componentes da mistura. Vale lembrar que a razão entre a viscosidade dinâmica η e densidade ρ é a viscosidade cinemática ν .

2.4.2.2 GC-UNIMOD

O modelo preditivo GC-UNIMOD (CAO et al., 1993) é um método no qual se considera cada componente como uma mistura de grupos funcionais. O GC-UNIMOD (Group-Contribution Thermodynamics-Viscosity Model) é semelhante ao método UNIFAC proposto para predição do equilíbrio de fases, que leva em consideração duas contribuições para a viscosidade cinemática da mistura ($\nu_{mistura}$): uma parte *combinatorial* e outra *residual*, como segue:

$$\ln(\nu_{mistura}) = \sum_{i=1}^n [\xi_i^C + \xi_i^R] \quad (17)$$

A parte combinatorial, ξ_i^C (veja Eqs. 18, 19 e 20), está relacionada com as diferenças nos tamanhos das moléculas presentes na mistura, logo, somente as propriedades das substâncias puras são consideradas na contribuição.

$$\xi_i^C = \phi \cdot \ln \left(v_i \cdot \frac{M_i}{M} \right) + 2\phi_i \cdot \ln \left(\frac{x_i}{\phi_i} \right) \quad (18)$$

$$r_i = \sum_{\text{todos os grupos } k} V_k^{(i)} \cdot R_k \quad (19)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^n x_j r_j} \quad (20)$$

onde M_i , M , v_i , r_i , R_k , $V_k^{(i)}$ e ϕ_i são a massa molar do componente i , a massa molar da mistura, a viscosidade cinemática do componente i , o parâmetro de volume da molécula i , o parâmetro de volume do grupo k , o número de grupos do tipo k na molécula i e a fração volumétrica do componente i , respectivamente. Os valores de R_k foram obtidos de Fredenslund e Sorensen (1994).

A parte residual, ξ_i^R (Eqs. 21 a 22), considera a energia de interação entre os diferentes grupos presentes na mistura.

$$\xi_i^R = \sum_{\text{todos os grupos } k} V_k^{(i)} \cdot [\Xi_{ki} - \Xi_{ki}^{(i)}] \quad (21)$$

$$\Xi_{mi} = -\frac{Q_m}{R_m} \cdot N_{mi}^{vis} \cdot \phi_i \cdot \sum_{\text{todos os grupos } k} \theta_{km} \cdot \ln(\Psi_{km}) \quad (22)$$

onde Ξ_{ki} e $\Xi_{ki}^{(i)}$ são, respectivamente, a viscosidade residual do grupo k do componente i na mistura, e a viscosidade residual do grupo k do componente i em uma solução de referência que contém apenas moléculas do tipo i . Este último termo, $\Xi_{ki}^{(i)}$, é necessário para alcançar a normalização partindo da informação de que a viscosidade de uma mistura, $\nu_{mistura}$, se torna a viscosidade do composto puro i quando $x_i \rightarrow 1$. Ambos os termos, Ξ_{ki} e $\Xi_{ki}^{(i)}$, podem ser calculados pela Eq. 22, na qual os outros termos são definidos pelo conjunto de equações a seguir:

$$\Psi_{mn} = \exp(a_{mn}/T) \quad (23)$$

$$\theta_m = \frac{X_m Q_m}{\sum_{\text{todos os grupos } k} X_k Q_k} \quad (24)$$

$$\theta_{mn} = \frac{\theta_m \Psi_{mn}}{\sum_{\text{todos os grupos } k} \theta_k \Psi_{kn}} \quad (25)$$

$$X_m = \frac{\sum_i^n V_m^{(i)} \cdot x_i}{\sum_i^n \sum_{\text{todos os grupos } k} V_k^{(i)} \cdot x_i} \quad (26)$$

$$q_i = \sum_{\text{todos os grupos } k} V_k^{(i)} \cdot Q_k \quad (27)$$

$$N_{ki}^{vis} = Q_k \left(\frac{q_i - r_i}{2} - \frac{1 - r_i}{z} \right) \quad (28)$$

onde X_k , Q_k , θ_k , q_i e z são, respectivamente, a fração molar do grupo k , o parâmetro de área superficial do grupo k , a fração de área do grupo k , a medida da área superficial molecular do componente i , e o número de coordenação (igual a 10). O termo a_{mn} é o parâmetro de interação entre os grupos m e n , sendo que existem 2 deles ($a_{mn} \neq a_{nm}$) para cada grupo.

2.4.2.3 Modelo de Grunberg-Nissan

Para o modelo de Grunberg-Nissan (GRUNBERG; NISSAN, 1949), a viscosidade do líquido a baixa temperatura para misturas pode ser descrito pela Eq. 29 a seguir.

$$\ln(\eta_m) = \sum_i^n x_i \ln \eta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=i}^n x_i x_j G_{ij} \quad (29)$$

onde, η é a viscosidade dinâmica da mistura m ou do composto puro i , x é a fração molar e G_{ij} é o parâmetro de interação entre 2 componentes i e j presentes na mistura. No presente trabalho, os componentes da mistura foram o óleo vegetal ou a gordura suína, o ácido graxo, o etanol e a água.

Os parâmetros obtidos nesta modelagem permitem prever viscosidades para este tipo de sistema, e assim, facilitar o projeto de equipamentos envolvidos nos processos de extração e purificação dos óleos e gorduras estudados.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

3.1.1 Equipamentos

- Micro Viscosímetro Automático de Queda de Bola AMVn (Anton Paar);
- Densímetro Digital de bancada Modelo DMA4500 (Anton Paar);
- Cromatógrafo Gasoso (Shimadzu);
- Vidros de amostra;
- Seringas com agulhas para amostragem;
- Vidrarias em geral.

3.1.2 Reagentes

- Etanol anidro absoluto (Merck, pureza 99%);
- 2-Propanol (Merck, pureza 99,8%);
- 1-Butanol (Merck, pureza 99,5%);
- 1-Pentanol (Merck, pureza 98,5%);
- 1-Hexanol (Merck, pureza 99,5%);
- Água destilada e deionizada;
- Ácido oleico comercial (Merck);
- Ácido linoleico comercial (Fluka);
- Óleo de canola (Liza);
- Óleo de girassol (Liza).

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização dos Compostos Graxos em relação à composição

Neste trabalho, óleo de canola, óleo de girassol e ácidos graxos comerciais (oleico e linoleico), foram utilizados no preparo de sistemas graxos com solventes alcoólicos, a fim de se determinar suas viscosidades e, posteriormente, testar a capacidade preditiva dos modelos descritos no item 2.4.

O conhecimento da composição exata destes compostos graxos (óleos vegetais e ácidos graxos) é de extrema importância para a etapa de modelagem. Desta forma, os mesmos foram caracterizados por cromatografia gasosa de ésteres metílicos de ácidos graxos, de acordo com o método oficial Ce1-62(97) da A.O.C.S. (1988). O procedimento para a transformação das amostras em ésteres metílicos de ácidos graxos foi executado de acordo com o método oficial Ce2-66(97) da A.O.C.S. (1988). Para a análise, foi utilizado um cromatógrafo gasoso capilar (Shimadzu 2010 AF,

Japão) com detector de ionização de chama, nas seguintes condições: Coluna capilar crossbond-PEG 0,25 μm , 30 m $\times$ 0,25 mm i.d. (RTx-Wax, Restek, Bellefonte, PA, EUA); gás de arraste hélio a uma taxa de 0,74 mL $\cdot$ min⁻¹; temperatura de injeção igual a 250 °C; temperatura da coluna de 160 a 245 °C (taxa de 3 °C $\cdot$ min⁻¹); temperatura do detector igual a 280 °C; e volume de injeção igual a 1,0 μL . A identificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi realizada por padronização externa (padrões Supelco, Bellefonte, PA, EUA), e sua quantificação foi estabelecida por normalização interna. No caso dos óleos vegetais, foi utilizado o método estatístico sugerido por Antoniosi, Mendes e Lanças (1995), que transforma a composição em ácidos graxos (obtida da análise cromatográfica) na provável composição triacilglicerídica do composto estudado.

3.2.2 Determinação Experimental das Propriedades Físicas: Densidade e Viscosidade

Foram determinadas viscosidades e densidades dos seguintes sistemas: óleo de canola + ácido oleico comercial + etanol + água; óleo de girassol + ácido linoleico comercial + etanol + água; ácido oleico comercial + solventes alcoólicos; ácido linoleico comercial + solventes alcoólicos. As viscosidades foram determinadas em um Micro Viscosímetro Automático de queda de esfera (AMVn, Anton Paar, Áustria). Além do controle de temperatura, este equipamento permite a determinação da viscosidade de uma mesma amostra em diferentes ângulos de inclinação, e com o número de repetições que o analista desejar, proporcionando assim, maior precisão e confiabilidade nos resultados. Detalhes do viscosímetro automático podem ser visualizados na Figura 3. As composições das misturas monofásicas foram escolhidas com base em diagramas de equilíbrio líquido-líquido disponíveis na literatura (BATISTA et al., 1999; CUEVAS et al., 2010). As misturas contendo óleos vegetais foram preparadas gravimetricamente em balança analítica em concentrações bem próximas à linha binodal (linha que limita a região de coexistência de uma fase líquida), mas ainda na região homogênea, de forma a evitar a formação de duas fases durante a determinação da viscosidade.

Figura 3. Viscosímetro Automático Anton Paar

A determinação da viscosidade requer o conhecimento prévio e preciso da densidade do composto puro ou da mistura que está sendo analisada. Deste modo, a mesma foi determinada para cada um dos sistemas, na temperatura e composição pré-estabelecida pelo equilíbrio líquido-líquido, empregando-se o Densímetro Digital de bancada (DMA 4500, Anton Paar, Áustria). Este equipamento é capaz de fornecer dados de densidade com exatidão de $0,00005 \text{ g/cm}^3$ e com repetibilidade do desvio padrão igual a $0,00001 \text{ g/cm}^3$. O baixo desvio padrão das medidas se deve ao fato da análise ser realizada com a amostra estática no interior de um tubo em forma de U (ver detalhes na Figura 4). Tal precisão, aliada aos cuidados no preparo das misturas, garante a qualidade dos resultados e minimiza a propagação de erros, tanto na determinação da viscosidade quanto no procedimento de modelagem.

Figura 4. Densímetro Digital Anton Paar

3.2.3 Modelagem UNIFAC-VISCO

A modelagem foi realizada utilizando-se a plataforma SAS (versão 9.2, devidamente licenciado), onde foi feita regressão não linear para a obtenção dos parâmetros, utilizando o método numérico de Newton-Raphson.

Os compostos de interesse deste trabalho (TAG, AG, alcoóis e água) foram divididos em grupos funcionais como sugerido na Tabela 2.

Tabela 2. Sugestão de grupos para os compostos formadores das misturas de interesse deste projeto

Compostos	GRUPOS							
	1: CH ₃	2: CH ₂	3: CH	4: CH=CH	5: COO	6: CO	7: OH	8: H ₂ O
TAG								
AG								
Alcoóis*								
Água								

*Etanol, 2-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol.

A Tabela 3 apresenta os parâmetros de interação α_{nm} do modelo UNIFAC-VISCO (disponíveis em Gaston-Bonhomme, Petrino e Chevalier, 1994) para os grupos descritos na Tabela 2. Os parâmetros associados aos grupos CH, CH=CH e H₂O não estão disponíveis na literatura, sendo que os mesmos foram obtidos neste trabalho.

Tabela 3. Parâmetros de interação entre grupos para o modelo UNIFAC-VISCO

α_{nm} (K)	1: CH ₃	2: CH ₂	3: CH	4: CH=CH	5: COO	6: CO	7: OH	8: H ₂ O
1: CH₃	0	-709,5	ND*	ND*	-172,4	11,86	594,4	ND*
2: CH₂	66,53	0	ND*	ND*	1172,0	859,5	498,6	ND*
3: CH	ND*	ND*	0	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
4: CH=CH	ND*	ND*	ND*	0	ND*	ND*	ND*	ND*
5: COO	-44,25	541,6	ND*	ND*	0	22,92	186,8	ND*
6: CO	-21,56	586,2	ND*	ND*	29,20	0	221,5	ND*
7: OH	1209,0	-634,5	ND*	ND*	68,35	416,4	0	ND*
8: H₂O	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0

*Não disponíveis na literatura e obtidos neste trabalho.

Como pôde ser observado no item 2.4, tanto para o UNIFAC-VISCO como para os outros modelos estudados, são necessárias as viscosidades dos compostos puros que compõem a mistura.

Para os TAGs e AGs puros, estes valores foram obtidos utilizando a metodologia de estimativa de viscosidade de compostos graxos desenvolvida por Ceriani et al. (2007).

3.2.4 Outros modelos testados

Quatro outros modelos, descritos no item 2.4.2, também foram testados neste trabalho, sendo que os resultados foram comparados com os obtidos pelo modelo UNIFAC-VISCO.

Para os modelos moleculares (regra de Kay, Modelo de Kendall e Monroe e Grunberg-Nissan), trabalhou-se com misturas pseudoternárias (óleo vegetal e/ou gordura suína + ácido graxo + etanol) e pseudoquaternárias (óleo vegetal e/ou gordura suína + ácido graxo + etanol + água), convertendo-se as frações mássicas para frações molares através das massas molares médias obtidas para cada componente. Vale ressaltar que os dois primeiros modelos mencionados dependem apenas da composição da mistura e das viscosidades dos compostos que a formam, isto é, não há parâmetros de interação a serem ajustados, como no caso do modelo de Grunberg-Nissan.

Para o modelo GC-UNIMOD, também descrito no item 2.4.2, os seguintes grupos foram considerados: CH_2 (com os subgrupos CH , CH_2 e CH_3), $\text{CH}=\text{CH}$ (dupla ligação), COOH (ácido), OH (álcool) e H_2O (água). Os parâmetros a_{mn} podem ser facilmente encontrados na literatura: Fredenslund e Sorensen (1994) reportaram os parâmetros ajustados pelo modelo UNIFAC para o equilíbrio líquido-vapor (UNIFAC-ELV); mais recentemente, Larsen, Rasmussen e Fredenslund (1987) apresentou novos parâmetros para UNIFAC-ELV; Magnussen, Rasmussen e Fredenslund (1981) ajustou parâmetros para os mesmos grupos utilizando o modelo UNIFAC para o equilíbrio líquido-líquido (UNIFAC-ELL). Neste trabalho, foi utilizado o conjunto de parâmetros publicados por Larsen, Rasmussen e Fredenslund (1987).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Composição dos compostos graxos

Para o cálculo da massa molar média dos compostos graxos utilizados neste trabalho, foi necessário o conhecimento das composições dos mesmos, determinadas através da metodologia descrita no item 3.2.1.

Na Tabela 4 a seguir estão apresentadas as composições em ácidos graxos do ácido oleico comercial (Merck) e do ácido linoleico comercial (Fluka) estudados. Os ácidos graxos presentes em concentrações menores do que 0,3 % (em massa) foram ignorados. A composição do ácido oleico comercial da marca Synth foi obtida em trabalho prévio realizado no grupo de pesquisa, publicado em Granero, Rodrigues e Gonçalves (2012), e também está reproduzida na Tabela 4 abaixo. Este último composto faz parte dos sistemas formados por gordura suína, ácido oleico e solventes alcoólicos, nos quais dados de viscosidade também foram determinados por Granero, Rodrigues e Gonçalves (2012), e que foram utilizados para os testes preditivos deste trabalho, como será visto mais adiante.

Tabela 4. Composição em ácidos graxos dos ácidos oleico e linoleico comerciais

Ácido Graxo*	M (g/ mol)	Oleico (Merck)		Oleico (Synth)**		Linoleico (Fluka)	
		%Molar	%Mássica	%Molar	%Mássica	%Molar	%Mássica
C14:0 M Mirístico	228,38	---	---	5,66	4,69	---	---
C16:0 P Palmítico	256,43	6,21	5,67	7,24	6,73	4,20	3,85
C16:1 Po Palmitoleico	254,41	---	---	4,73	4,36	---	---
C18:0 S Esteárico	284,49	1,59	1,61	2,15	2,22	1,43	1,46
C18:1 O Oleico	282,47	79,83	80,37	59,68	61,12	21,67	21,87
C18:2 Li Linoleico	280,45	12,35	12,35	19,18	19,5	72,68	72,82
C18:3 Le Linolênico	278,44	---	---	1,36	1,38	---	---

* Em Cx:y, x é o número de carbonos e y é o número de ligações duplas

** Dados publicados por Granero, Rodrigues e Gonçalves (2012).

Devido à grande complexidade e dificuldade de realização da análise por cromatografia líquida para a identificação dos triacilgliceróis presentes nos óleos vegetais, optou-se por usar a metodologia estatística sugerida por Antoniosi Filho, Mendes e Lanças (1995) para obter a provável composição triacilglicerídica dos óleos (Tabela 5), a partir da composição em ácidos graxos. A composição em ácidos graxos da gordura suína, obtida em trabalho prévio realizado no grupo de pesquisa (GRANERO; RODRIGUES; GONÇALVES, 2012), também está reproduzida na Tabela 5 abaixo

Tabela 5. Composição provável de triacilgliceróis dos óleos vegetais e da gordura suína

TAG*	M (g/ mol)	Óleo de Girassol		Óleo de Canola		Gordura suína**	
		%Molar	%Mássica	%Molar	%Mássica	%Molar	%Mássica
C48:0	PPP	807,33				1,42	1,33
C48:1	MOP	805,32				0,84	0,79
C48:2	MLiP	803,30				0,69	0,64
C50:0	PPS	835,39				1,91	1,85
C50:1	POP	833,37		0,35	0,33	5,12	4,94
C50:2	PLiP	831,35	0,58	0,55		6,10	5,87
C50:3	PPoLi	829,34				1,80	1,73
C50:4	LiLiM	827,32				0,51	0,49
C52:0	SSP	863,44				1,01	1,01
C52:1	POS	861,42				4,91	4,90
C52:2	PLiS	859,41	0,55	0,54			
C52:2	OOP	859,41	1,42	1,39	5,59	5,46	11,13
C52:3	PLiO	857,39	6,61	6,46	4,29	4,18	13,32
C52:4	LiLiP	855,38	7,71	7,52	0,82	0,80	8,17
C52:4	POLe	855,37			1,59	1,54	
C52:5	LiLiPo	853,36				1,43	1,41
C54:1	SSO	889,48				1,47	1,51
C54:2	OOS	887,46	0,67	0,68	2,49	2,51	4,71
C54:3	SOLi	885,44	3,15	3,17	1,91	1,92	
C54:3	OOO	885,44	2,03	2,05	22,56	22,68	9,16
C54:4	LiLiS	883,43	3,67	3,70	0,37	0,37	
C54:4	OLiO	883,43	14,20	14,30	25,97	26,06	11,53
C54:4	SOLe	883,43			0,71	0,71	
C54:5	OLeO	881,41			9,61	9,62	
C54:5	LiOLi	881,41	33,14	33,30	9,97	9,98	9,15
C54:6	LiLiLi	879,40	25,79	25,85	1,28	1,27	4,03
C54:6	LeOLi	879,40			7,38	7,37	
C54:7	LeOLe	877,38			1,36	1,36	
C54:7	LiLiLe	877,38	0,50	0,50	1,42	1,41	0,65
C54:8	LeLeLi	875,36			0,35	0,35	
C56:2	OOA	915,51			0,64	0,66	
C56:3	OGaO	913,50			0,98	1,02	0,49
C56:4	OLiGa	911,48					0,46
C58:2	OObE	943,57			0,37	0,40	

* Em Cx:y, x é o número de carbonos (exceto carbonos do glicerol) e y é o número de ligações duplas

** Dados publicados por Granero, Rodrigues e Gonçalves (2012).

Com relação à Tabela 5, deve-se observar que o triacilglicerol principal representa o composto com maior concentração contendo x carbonos (exceto carbonos do glicerol) e y ligações duplas. Vale ressaltar que grupos cuja composição total em triacilgliceróis foi menor do que 0,3 % foram ignorados.

4.2 Modelagem UNIFAC-VISCO

Para a obtenção dos parâmetros de novos grupos do modelo UNIFAC-VISCO, utilizou-se um banco de dados experimentais extraídos da literatura (RABELO et al., 2000; GONÇALVES et al., 2007; VALERI; MEIRELLES, 1997; FERNANDEZ-MARTIN; MONTES, 1976), juntamente com os dados apresentados na Tabela 6 (determinados neste trabalho), para misturas contendo ácido oleico comercial (Merck) ou ácido linoleico comercial (Fluka) + solventes alcoólicos (etanol com diferentes concentrações de água, 2-propanol, 1-butanol, 1-pentanol e 1-hexanol).

Tabela 6. Densidades (ρ) e viscosidades cinemáticas das misturas (μ) compostas por ácido oleico comercial (1) + solventes alcoólicos (2) e ácido linoleico comercial (3) + solventes alcoólicos (2)

Ácido Oleico Comercial+ Etanol Anidro						Ácido Linoleico Comercial + Etanol Anidro			
Mistura	T/°C	w ₁	w ₂	μ _{exp} / mm ² .s ⁻¹	ρ/g.cm ⁻³	w ₃	w ₂	μ _{exp} / mm ² .s ⁻¹	ρ/g.cm ⁻³
1	20	0,1999	0,8001	2,2651	0,80906	0,2003	0,7997	1,8189	0,81122
	30			1,8736	0,80076			1,4900	0,80291
	40			1,5683	0,79233			1,2359	0,79447
	50			1,3279	0,78375			1,0358	0,78588
2	20	0,3962	0,6038	3,6599	0,82900	0,3998	0,6002	3,0289	0,83775
	30			2,9461	0,82098			2,4120	0,82997
	40			2,4090	0,81285			1,9441	0,82188
	50			1,9974	0,80461			1,5927	0,81359
3	20	0,6001	0,3999	6,8490	0,85026	0,6002	0,3998	6,0382	0,86000
	30			5,1554	0,84258			4,6302	0,85224
	40			4,0281	0,83480			3,6371	0,84438
	50			3,2349	0,82691			2,9375	0,83640
4	20	0,7999	0,2001	13,7597	0,87106	0,7987	0,2013	10,8549	0,87941
	30			10,1926	0,86369			8,0849	0,87200
	40			7,7665	0,85629			6,1884	0,86455
	50			6,0636	0,84884			4,8353	0,85705
Ácido Oleico Comercial + Etanol com 3,02 %						Ácido Linoleico Comercial + Etanol 3,02%			
1	20	0,2008	0,7992	2,4386	0,81592	0,1998	0,8002	2,3653	0,81733
	30			1,9848	0,80755			1,9306	0,80894
	40			1,6423	0,79904			1,5987	0,80042
	50			1,3729	0,79034			1,3422	0,79172
2	20	0,3999	0,6001	3,9075	0,83416	0,4001	0,5999	3,6734	0,83718
	30			3,1046	0,82608			2,9361	0,82910
	40			2,5105	0,81792			2,3879	0,82091
	50			2,0633	0,80958			1,9718	0,81256
3	20	0,5999	0,4001	7,2231	0,85317	0,5996	0,4004	6,4375	0,85767
	30			5,5574	0,84544			5,0261	0,84992
	40			4,3793	0,83761			4,0016	0,84209
	50			3,3261	0,82968			3,0892	0,83414
4	20	0,7999	0,2001	14,2090	0,87244	0,7995	0,2005	11,9552	0,87832

	30			10,4689	0,86507			8,9915	0,87093
	40			7,9534	0,85766			6,9596	0,86350
	50			6,2132	0,85018			5,5039	0,85601
Ácido Oleico Comercial + Etanol 5,82%					Ácido Linoleico Comercial + Etanol 5,82%				
1	20	0,2002	0,7998	2,6044	0,82196	0,1988	0,8012	2,5258	0,82332
	30			2,0955	0,81355			2,0367	0,81489
	40			1,7140	0,80496			1,6702	0,80630
	50			1,4238	0,79619			1,3910	0,79751
2	20	0,3999	0,6001	4,1593	0,83857	0,3994	0,6006	3,8982	0,84155
	30			3,2689	0,83046			3,0844	0,83343
	40			2,6208	0,82222			2,5355	0,82518
	50			2,1388	0,81382			2,0405	0,81678
3	20	0,6000	0,4	7,6107	0,85598	0,6001	0,3999	6,7646	0,86041
	30			5,8149	0,84823			5,2339	0,85262
	40			4,5515	0,84036			4,1387	0,84474
	50			3,6583	0,83239			3,1728	0,83677
4	20	0,7975	0,2025	14,5105	0,87359	0,7993	0,2007	12,2732	0,87961
	30			11,9468	0,86622			9,1101	0,87222
	40			8,0983	0,85878			7,0961	0,86476
	50			6,2901	0,85129			5,6083	0,85726
Ácido Oleico Comercial + Etanol 10,19%					Ácido Linoleico Comercial + Etanol 10,19%				
1	20	0,2005	0,7995	2,8715	0,83117	0,1990	0,8010	2,7758	0,83260
	30			2,2709	0,82270			2,2034	0,82413
	40			1,8331	0,81405			1,7828	0,81547
	50			1,5058	0,80521			1,4684	0,80662
2	20	0,3986	0,6014	4,5551	0,84513	0,3999	0,6001	3,6162	0,84832
	30			3,5278	0,83698			2,7928	0,84015
	40			2,7939	0,82868			2,6487	0,83185
	50			2,2569	0,82021			2,1308	0,82339
3	20	0,5985	0,4015	8,2269	0,86028	0,6001	0,3999	7,3072	0,86480
	30			6,2090	0,85241			5,5988	0,85699
	40			4,7705	0,84458			4,4101	0,84908
	50			3,8558	0,83658			3,2914	0,84106
4	20	0,7986	0,2014	15,2876	0,87585	0,7983	0,2017	12,8222	0,88166
	30			11,2140	0,86848			9,5533	0,87425
	40			8,4716	0,86103			7,3441	0,86683
	50			6,5681	0,85352			5,7797	0,85932
Ácido Oleico Comercial + 2-propanol					Ácido Linoleico Comercial + 2-propanol				
1	20	0,2000	0,8000	4,0953	0,80540	0,1981	0,8019	3,2014	0,82482
	30			3,0772	0,79711			2,3886	0,81653
	40			2,3661	0,78855			1,8218	0,80807
	50			1,8572	0,77969			1,4183	0,79766
	60			1,4881	0,77056			1,1264	0,78813
2	20	0,3998	0,6002	5,9272	0,82603	0,4004	0,5996	4,5724	0,83396
	30			4,4085	0,81796			3,3993	0,82631
	40			3,3693	0,80969			2,5920	0,81819
	50			2,6370	0,80120			2,0202	0,80972

	60			1,9379	0,79246			1,6069	0,80089
	20			9,6465	0,84713			7,5761	0,85336
	30			7,1016	0,83936			5,5340	0,84556
3	40	0,6001	0,3999	4,3545	0,83146	0,5999	0,4001	4,1821	0,83763
	50			4,1538	0,82344			3,2592	0,82965
	60			3,1990	0,81528			2,4084	0,82149
	20			17,1131	0,86877			12,0715	0,87470
	30			12,3532	0,86142			8,7975	0,86731
4	40	0,8000	0,2000	9,2319	0,85402	0,7972	0,2028	6,6245	0,85989
	50			7,0969	0,84657			5,1206	0,85241
	60			5,5944	0,83905			4,0615	0,84486
Ácido Oleico Comercial + 1-butanol					Ácido Linoleico Comercial + 1-butanol				
	20			4,9130	0,82567			3,9325	0,82639
	30			3,7851	0,81811			3,0273	0,81881
1	40	0,2000	0,8000	2,9753	0,81042	0,1999	0,8001	2,3712	0,81109
	50			2,3809	0,80258			1,8898	0,80325
	60			1,9361	0,79457			1,5369	0,79519
	70			1,5987	0,78636			1,2601	0,78693
	20			7,1789	0,84193			5,5821	0,84454
	30			5,3955	0,83447			4,2183	0,83705
2	40	0,3998	0,6002	4,1409	0,82690	0,4012	0,5988	3,2630	0,82945
	50			3,2799	0,81922			2,5770	0,82178
	60			2,6477	0,81141			2,0721	0,81394
	70			2,1745	0,80344			1,6961	0,80596
	20			12,3202	0,85831			8,3444	0,86036
	30			8,8439	0,85098			6,1992	0,85315
3	40	0,5997	0,4003	6,2824	0,84358	0,5998	0,4002	4,7375	0,84574
	50			4,8763	0,83611			3,7151	0,83813
	60			3,8982	0,82855			2,9706	0,83047
	70			3,1146	0,82095			2,4197	0,82248
	20			18,6601	0,87486			13,4069	0,88077
	30			13,4958	0,86772			9,7858	0,87358
4	40	0,7999	0,2001	10,0801	0,86055	0,8001	0,1999	7,3796	0,86641
	50			7,7453	0,85336			5,7132	0,85918
	60			6,0966	0,84614			4,5248	0,85194
	70			4,9056	0,83886			3,6614	0,84465
Ácido Oleico Comercial + 1-pentanol					Ácido Linoleico Comercial + 1-pentanol				
	20			6,3942	0,82962			5,1891	0,83046
	30			4,8117	0,82231			3,8843	0,82313
1	40	0,2000	0,8000	3,7069	0,81488	0,2029	0,7971	2,9734	0,81569
	50			2,9169	0,80732			2,3270	0,80813
	60			2,3390	0,79961			1,8533	0,80040
	70			1,9090	0,79173			1,5011	0,79249
	20			8,9070	0,84496			7,7076	0,84893
	30			6,5701	0,83769			5,6087	0,84167
2	40	0,4001	0,5999	4,9891	0,83033	0,4178	0,5822	4,2087	0,83431
	50			3,9096	0,82288			3,2606	0,82685

	60			3,1226	0,81532			2,7319	0,81930
	70			2,5422	0,80762			2,2217	0,81162
3	20			12,9896	0,86035			9,8715	0,86943
	30			9,4815	0,85317			7,1929	0,86250
	40	0,6000	0,4000	7,1400	0,84593	0,6039	0,3961	5,4157	0,85540
	50			5,5119	0,83864			4,5385	0,84817
	60			4,4703	0,83127			3,6119	0,84083
	70			3,5672	0,82383			2,9381	0,83339
4	20			20,6944	0,87580			15,4027	0,87914
	30			14,7800	0,86875			10,4408	0,87204
	40	0,7980	0,2020	10,9679	0,86167	0,7991	0,2009	7,8153	0,86489
	50			8,3775	0,85458			6,0152	0,85774
	60			6,5553	0,84746			4,7319	0,85056
	70			5,2342	0,84029			3,8027	0,84334
Ácido Oleico Comercial + 1-hexanol					Ácido Linoleico Comercial + 1-hexanol				
1	20			8,3243	0,83346			6,8134	0,84343
	30			6,0881	0,82628			4,9936	0,83766
	40	0,1999	0,8001	4,5421	0,81900	0,1958	0,8042	3,8026	0,83098
	50			3,5175	0,81160			2,8876	0,82374
	60			2,7850	0,80408			2,2624	0,81583
	70			2,2495	0,79641			1,9922	0,80803
2	20			11,1409	0,84782			8,6136	0,85086
	30			8,1336	0,84065			6,2259	0,84368
	40	0,4005	0,5995	6,1163	0,83342	0,3939	0,6061	4,6503	0,83644
	50			4,7270	0,82611			3,5722	0,82912
	60			3,7523	0,81870			2,8299	0,82172
	70			2,9334	0,81120			2,4024	0,81418
3	20			15,3682	0,86230			11,0600	0,86357
	30			11,0552	0,85520			7,9727	0,85644
	40	0,5999	0,4001	8,2289	0,84807	0,5735	0,4265	5,9221	0,84929
	50			6,3111	0,84089			4,5364	0,84207
	60			4,9659	0,83365			3,5656	0,83478
	70			4,0127	0,82634			2,8762	0,82742
4	20			23,1338	0,87698			16,1357	0,87782
	30			16,3638	0,86995			11,5651	0,87092
	40	0,8000	0,2000	12,0283	0,86293	0,7916	0,2084	8,5891	0,86407
	50			9,1004	0,85588			6,5635	0,85715
	60			7,0660	0,84881			5,1374	0,85026
	70			5,6177	0,84172			4,1071	0,84329

Nota-se, através da Tabela 6, que o aumento do teor de compostos graxos na mistura proporciona o aumento da densidade e da viscosidade, fato já esperado uma vez que os compostos graxos puros possuem valores para essas propriedades maiores do que os dos solventes estudados. Vale ressaltar também que, para a modelagem, foi considerado cada componente presente nos ácidos oleico e linoleico comerciais, cujas composições foram apresentadas na Tabela 4, isto é, as

frações w_1 e w_3 , apresentadas na Tabela 6, representam a soma das frações de todos os ácidos graxos presentes no ácido oleico comercial e no ácido linoleico comercial, respectivamente.

Para a realização da modelagem, foram utilizadas 2 abordagens:

1º Abordagem: Foram utilizados dados de viscosidades de misturas de TAGs saturados e insaturados (VALERI; MEIRELLES, 1997), AGs saturados e insaturados (RABELO et al., 2000; VALERI; MEIRELLES, 1997; GONÇALVES et al., 2007; FERNANDEZ-MARTIN; MONTES, 1976), misturas de TAGs + AGs (RABELO et al., 2000; VALERI; MEIRELLES, 1997), além dos dados apresentados na Tabela 6 para misturas de AGs + solventes alcoólicos. Neste caso, foram mantidos fixos os pares de parâmetros já disponíveis na literatura, e ajustados os não disponíveis: $\alpha_{13}, \alpha_{31}, \alpha_{23}, \alpha_{32}, \alpha_{35}, \alpha_{53}, \alpha_{14}, \alpha_{41}, \alpha_{24}, \alpha_{42}, \alpha_{34}, \alpha_{43}, \alpha_{54}, \alpha_{45}, \alpha_{36}, \alpha_{63}, \alpha_{46}, \alpha_{64}, \alpha_{37}, \alpha_{73}, \alpha_{47}, \alpha_{74}, \alpha_{18}, \alpha_{81}, \alpha_{28}, \alpha_{82}, \alpha_{38}, \alpha_{83}, \alpha_{48}, \alpha_{84}, \alpha_{58}, \alpha_{85}, \alpha_{68}, \alpha_{86}, \alpha_{78}, \alpha_{87}$; estes grupos estão apresentados nas Tabelas 2 e 3.

2º Abordagem: Foi utilizado o mesmo banco de dados da 1ª abordagem, porém, foram liberados e ajustados todos os pares de parâmetros, tanto os já disponíveis na literatura como os não disponíveis.

De acordo com os resultados das duas abordagens da modelagem, foi calculado o erro relativo de cada ponto, de acordo com a Eq. 30 abaixo:

$$\%(\Delta \nu) = \left| \frac{100 * (\mu_{experimental} - \mu_{calculadoUnifac-Visco})}{\mu_{experimental}} \right| \quad (30)$$

Para a primeira abordagem obteve-se um erro relativo médio de 10,21%. Na segunda abordagem, considerando todos os dados e liberando os parâmetros já existentes na literatura para o ajuste, o erro relativo médio obtido foi de 7,54%, sendo que os dados estão representados graficamente nas Figuras 5 a Figura 47.

Figura 5. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de TAG em função da temperatura. Experimental: (■) tricaprilina e tripalmitina; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,3746$; (b) $x_1 = 0,6247$; (c) $x_1 = 0,8368$

Figura 6. Viscosidades cinemáticas (ν) de misturas de TAG em função da temperatura. Experimental: (■) tricaprilina e triestearina; Modelagem UNIFAC-VISCO: (---) 1ª Abordagem, (····) 2ª Abordagem; (a) $x_1 = 0,3908$; (b) $x_1 = 0,6247$; (c) $x_1 = 0,8209$

Figura 7. Viscosidades cináticas (μ) de misturas de TAG em função da temperatura. Experimental: (■) tripalmitina e triestearina; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1 $^{\circ}$ Abordagem, (-.-.-) 2 $^{\circ}$ Abordagem; (a) $x_1 = 0,2688$; (b) $x_1 = 0,5246$; (c) $x_1 = 0,7638$

Figura 8. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de TAG em função da temperatura. Experimental: (■) trioleína e triestearina; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2509$; (b) $x_1 = 0,5045$; (c) $x_1 = 0,7498$

Figura 9. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de TAG + AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido oleico e trioleína; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,7580$

Figura 10. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de TAG + AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido oleico e trilinoleína; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1ª Abordagem, (.....) 2ª Abordagem; (a) $x_1 = 0,7564$

Figura 11. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de TAG + AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido linoleico e trioleína; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1ª Abordagem, (.....) 2ª Abordagem; (a) $x_1 = 0,7576$

Figura 12. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de TAG + AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido linoleico e trilinoleína; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,7536$

Figura 13. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de TAG + AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido cáprico e tricaprilina; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,4763$; (b) $x_1 = 0,7423$; (c) $x_1 = 0,8902$

Figura 14. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de TAG + AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido cáprico, ácido oleico e tricaprilina; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,3344$ / $x_2 = 0,3340$

Figura 15. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de TAG + AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido cáprico, ácido oleico, tricaprilina e tripalmitina; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,4568$ / $x_2 = 0,2786$ / $x_3 = 0,1674$

Figura 16. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido pelargônico e ácido cáprico; Modelagem UNIFAC-VISCO: (....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2653$; (b) $x_1 = 0,5158$; (c) $x_1 = 0,7602$

Figura 17. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido cáprico e ácido láurico; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2823$; (b) $x_1 = 0,5520$; (c) $x_1 = 0,7789$

Figura 18. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido láurico e ácido mirístico; Modelagem UNIFAC-VISCO: (....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2730$; (b) $x_1 = 0,5308$; (c) $x_1 = 0,7742$; (d) $x_1 = 0,2000$; (e) $x_1 = 0,8000$

Figura 19. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido mirístico e ácido palmítico; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2732$; (b) $x_1 = 0,5277$; (c) $x_1 = 0,7705$; (d) $x_1 = 0,2000$; (e) $x_1 = 0,8000$

Figura 20. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido palmítico e ácido esteárico; Modelagem UNIFAC-VISCO: (---) 1º Abordagem, (....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2715$; (b) $x_1 = 0,5270$; (c) $x_1 = 0,7685$; (d) $x_1 = 0,2000$; (e) $x_1 = 0,8000$

Figura 21. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido láurico e ácido palmítico; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2000$; (b) $x_1 = 0,8000$

Figura 22. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido láurico e ácido esteárico; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2000$; (b) $x_1 = 0,8000$

Figura 23. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido mirístico e ácido esteárico; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2000$; (b) $x_1 = 0,8000$

Figura 24. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido cáprico e ácido oleico; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,6211$; (b) $x_1 = 0,3533$

Figura 25. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido esteárico e ácido oleico; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,7545$; (b) $x_1 = 0,4956$; (c) $x_1 = 0,2481$

Figura 26. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido láurico, ácido mirístico e ácido esteárico; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2340$ / $x_2 = 0,2660$; (b) $x_1 = 0,4980$ / $x_2 = 0,1330$

Figura 27. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido láurico, ácido mirístico e ácido palmítico; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,3040 / x_2 = 0,3390$; (b) $x_1 = 0,5650 / x_2 = 0,1000$

Figura 28. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido láurico, ácido palmítico e ácido esteárico Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,3040 / x_2 = 0,3390$; (b) $x_1 = 0,5650 / x_2 = 0,1000$

Figura 29. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido mirístico, ácido palmítico e ácido esteárico; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,1000 / x_2 = 0,3330$; (b) $x_1 = 0,5000 / x_2 = 0,2330$

Figura 30. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico e ácido esteárico; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,1450 / x_2 = 0,1270 / x_3 = 0,1130$; (b) $x_1 = 0,2100 / x_2 = 0,1830 / x_3 = 0,1640$; (c) $x_1 = 0,3600 / x_2 = 0,2260 / x_3 = 0,1610$; (d) $x_1 = 0,5600 / x_2 = 0,1630 / x_3 = 0,1460$

Figura 31. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG em função da temperatura. Experimental: (■) ácido pelargônico, ácido cáprico, ácido láurico e ácido oleico; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,3132$ / $x_2 = 0,2828$ / $x_3 = 0,2631$

Figura 32. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG + Álcool em função da temperatura. Experimental: (■) ácido oleico e etanol anidro; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,1999$; (b) $x_1 = 0,3962$; (c) $x_1 = 0,6001$; (d) $x_1 = 0,7999$

Figura 33. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG + Álcool em função da temperatura. Experimental: (■) ácido oleico e etanol 3,02%; Modelagem UNIFAC-VISCO: (....) 1ª Abordagem, (.....) 2ª Abordagem; (a) $x_1 = 0,2008$; (b) $x_1 = 0,3999$; (c) $x_1 = 0,5999$; (d) $x_1 = 0,7999$

Figura 34. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG + Álcool em função da temperatura. Experimental: (■) ácido oleico e etanol 5,82%; Modelagem UNIFAC-VISCO: (....) 1ª Abordagem, (.....) 2ª Abordagem; (a) $x_1 = 0,2002$; (b) $x_1 = 0,3999$; (c) $x_1 = 0,6000$; (d) $x_1 = 0,7975$

Figura 35. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG + Álcool em função da temperatura. Experimental: (■) ácido oleico e etanol 10,19%; Modelagem UNIFAC-VISCO: (---) 1ª Abordagem, (---) 2ª Abordagem; (a) $x_1 = 0,2005$; (b) $x_1 = 0,3986$; (c) $x_1 = 0,5985$; (d) $x_1 = 0,7986$

Figura 36. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG + Álcool em função da temperatura. Experimental: (■) ácido oleico e 2-propanol; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2000$; (b) $x_1 = 0,3998$; (c) $x_1 = 0,6001$; (d) $x_1 = 0,8000$

Figura 37. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG + Álcool em função da temperatura. Experimental: (■) ácido oleico e 1-butanol; Modelagem UNIFAC-VISCO: (---) 1º Abordagem, (....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2000$; (b) $x_1 = 0,3998$; (c) $x_1 = 0,5997$; (d) $x_1 = 0,7999$

Figura 38. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG + Álcool em função da temperatura. Experimental: (■) ácido oleico e 1-pentanol; Modelagem UNIFAC-VISCO: (....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2000$; (b) $x_1 = 0,4001$; (c) $x_1 = 0,6000$; (d) $x_1 = 0,7980$

Figura 39. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG + Álcool em função da temperatura. Experimental: (■) ácido oleico e 1-hexanol; Modelagem UNIFAC-VISCO: (....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,1999$; (b) $x_1 = 0,4005$; (c) $x_1 = 0,5999$; (d) $x_1 = 0,8000$

Figura 40. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG + Álcool em função da temperatura. Experimental: (■) ácido linoleico e etanol anidro; Modelagem UNIFAC-VISCO: (....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,2003$; (b) $x_1 = 0,3998$; (c) $x_1 = 0,6002$; (d) $x_1 = 0,7987$

Figura 41. Viscosidades cinemáticas (ν) de misturas de AG + Álcool em função da temperatura. Experimental: (■) ácido linoleico e etanol 3,02%; Modelagem UNIFAC-VISCO: (....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,1998$; (b) $x_1 = 0,4001$; (c) $x_1 = 0,5996$; (d) $x_1 = 0,7995$

Figura 42. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG + Álcool em função da temperatura. Experimental: (■) ácido linoleico e etanol 5,82%; Modelagem UNIFAC-VISCO: (....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,1988$; (b) $x_1 = 0,3994$; (c) $x_1 = 0,6001$; (d) $x_1 = 0,7993$

Figura 43. Viscosidades cinemáticas (ν) de misturas de AG + Álcool em função da temperatura. Experimental: (■) ácido linoleico e etanol 10,19%; Modelagem UNIFAC-VISCO: (.....) 1ª Abordagem, (.....) 2ª Abordagem; (a) $x_1 = 0,1990$; (b) $x_1 = 0,3999$; (c) $x_1 = 0,6001$; (d) $x_1 = 0,7983$

Figura 44.Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG + Álcool em função da temperatura. Experimental: (■) ácido linoico e 2-propanol; Modelagem UNIFAC-VISCO: (....) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,1981$; (b) $x_1 = 0,4004$; (c) $x_1 = 0,5999$; (d) $x_1 = 0,7972$

Figura 45. Viscosidades cinemáticas (μ) de misturas de AG + Álcool em função da temperatura. Experimental: (■) ácido linoleico e 1-butanol; Modelagem UNIFAC-VISCO: (----) 1º Abordagem, (.....) 2º Abordagem; (a) $x_1 = 0,1999$; (b) $x_1 = 0,4012$; (c) $x_1 = 0,5998$; (d) $x_1 = 0,8001$

Figura 46. Viscosidades cinemáticas (ν) de misturas de AG + Álcool em função da temperatura. Experimental: (■) ácido linoleico e 1-pentanol; Modelagem UNIFAC-VISCO: (....) 1ª Abordagem, (.....) 2ª Abordagem; (a) $x_1 = 0,2029$; (b) $x_1 = 0,4178$; (c) $x_1 = 0,6039$; (d) $x_1 = 0,7991$

Figura 47. Viscosidades cinemáticas (ν) de misturas de AG + Álcool em função da temperatura. Experimental: (■) ácido linoleico e 1-hexanol; Modelagem UNIFAC-VISCO: (....) 1ª Abordagem, (.....) 2ª Abordagem; (a) $x_1 = 0,1958$; (b) $x_1 = 0,3939$; (c) $x_1 = 0,5735$; (d) $x_1 = 0,7916$

Como pode ser observado nas Figuras 5 a 47, as viscosidades calculadas utilizando-se os parâmetros obtidos na 2ª abordagem, se aproximaram mais dos dados experimentais para a grande maioria dos sistemas. De fato, os parâmetros da literatura utilizados na primeira abordagem foram obtidos para sistemas bem diferentes dos estudados neste trabalho, como misturas de éteres, alcanos, cetonas e alguns alcoóis. Desta forma, era de se esperar que os parâmetros ajustados aos dados contendo compostos graxos proporcionassem melhores resultados. Os parâmetros UNIFAC-VISCO obtidos através das duas abordagens da modelagem estão apresentados na Tabela 7 a seguir. Mas vale ressaltar que, apesar dos melhores resultados obtidos na 2ª abordagem, a diferença entre os erros relativos médios para os dois casos (1ª e 2ª abordagens) é bem pequena em grande parte dos sistemas, como pode ser visualizado na Tabela 8 mais adiante.

Tabela 7. Parâmetros UNIFAC-VISCO para os grupos CH3 (1); CH2 (2); CH (3); CH=CH (4); COO (5); CO (6); OH (7); H2O (8)

UNIFAC-VISCO					
1º Abordagem		2º Abordagem	1º Abordagem		2º Abordagem
Par i-j	α_{ij}		Par i-j	α_{ij}	
α_{12}	-709,5*	-756,8	α_{51}	-44,25*	519,5
α_{13}	-2941,3	-3178,9	α_{52}	541,6*	438,8
α_{14}	4300,9	2998,9	α_{53}	674,3	-416,1
α_{15}	-172,4*	1493,5	α_{54}	-858,4	-858,4
α_{16}	11,86*	118,6	α_{56}	22,92*	1246,5
α_{17}	594,4*	3152,1	α_{57}	186,8*	27,4
α_{18}	1435,6	659,2	α_{58}	224,7	224,7
α_{21}	66,53*	262,1	α_{61}	-21,56*	102,7
α_{23}	5174,7	3604,5	α_{62}	586,2*	1253,0
α_{24}	-2111,7	-2106,5	α_{63}	2819,4	2824,3
α_{25}	1172*	835,8	α_{64}	658,4	-1692,5
α_{26}	859,5*	1182,1	α_{65}	29,2*	847,9
α_{27}	498,6*	-249,4	α_{67}	221,5*	182,0
α_{28}	674,5	496,6	α_{68}	-651,0	-686,0
α_{31}	4322,6	2985,3	α_{71}	1209,0*	3453,5
α_{32}	8226,2	4719,6	α_{72}	-634,5*	-818,3
α_{34}	3520,8	2069,0	α_{73}	-1312,2	-2209,7
α_{35}	1952,4	536,3	α_{74}	4597,3	3110,1
α_{36}	4035,5	3032,1	α_{75}	68,35*	166,8
α_{37}	-1102,5	-1256,4	α_{76}	416,4*	393,9
α_{38}	-1766,4	-1206,7	α_{78}	4764,5	4821,0
α_{41}	5311,3	4302,5	α_{81}	387,6	882,5
α_{42}	-336,4	-161,3	α_{82}	-828,9	-323,2
α_{43}	3319,1	3412,4	α_{83}	-4051,2	-3627,9
α_{45}	3253,2	3253,2	α_{84}	-3136,3	-3117,3
α_{46}	3271,7	1914,2	α_{85}	-924,7	-377,0
α_{47}	-417,8	-517,7	α_{86}	673,7	363,9
α_{48}	595,8	298,4	α_{87}	-688,7	-843,1

*Disponíveis na literatura.

Gonçalves et al. (2007) utilizaram os dados experimentais de Valeri e Meirelles (1997) e Rabelo et al. (2000) para testar a capacidade preditiva de 3 modelos da literatura: Regra de Kay (AZIAN et al., 2001), modelo de Kendall e Monroe (KENDALL; MONROE, 1917) e GC-UNIMOD (CAO et al., 1993). A Tabela 8 faz uma comparação entre os erros relativos médios obtidos por Gonçalves et al. (2007) para cada um desses sistemas, e os obtidos neste trabalho.

Tabela 8. Erros relativos médios entre as viscosidades cinemáticas experimentais e calculadas por diferentes modelos

Mistura	Regra de Kay	Kendall e Monroe	GC-UNIMOD	UNIFAC-VISCO 1ªabordagem	UNIFAC-VISCO 2ªabordagem
ácido cáprico + ácido oleico	7,17	3,96	3,16	4,67	4,38
ácido cáprico + ácido láurico	5,99	5,67	5,25	3,89	3,59
ácido pelargônio + ácido cáprico	4,63	4,54	4,42	6,86	6,74
ácido esteárico + ácido oleico	2,55	2,32	2,50	2,10	5,43
ácido láurico + ácido mirístico	9,53	9,33	9,15	7,82	7,71
ácido mirístico + ácido palmítico	6,92	6,67	6,43	2,80	2,73
ácido palmítico + ácido esteárico	3,79	3,56	3,34	3,31	3,13
ácido láurico + ácido palmítico	7,30	6,48	6,33	5,42	5,78
ácido láurico + ácido esteárico	6,26	5,00	5,38	7,09	6,08
ácido mirístico + ácido esteárico	5,47	4,92	4,79	5,43	4,61
tricaprilina + tripalmitina	10,25	6,49	1,01	8,59	4,24
tricaprilina + triestearina	16,29	11,45	2,79	11,00	4,11
tripalmitina + triestearina	0,78	0,79	0,82	4,71	4,50
trioleína + triestearina	4,31	3,80	4,49	10,15	4,86
ácido oleico + trioleína	25,44	24,66	27,83	15,00	11,62
ácido oleico + trilinoleína	4,44	4,41	13,64	12,62	9,52
ácido linoleico + trioleína	17,07	15,11	15,04	7,91	15,56
ácido linoleico + trilinoleína	11,28	10,75	16,40	11,15	9,72
ácido cáprico + tricaprilina	12,63	9,73	10,73	8,33	11,27
ácido láurico + ácido mirístico + ácido palmítico	7,63	6,66	5,56	0,75	0,91
ácido láurico + ácido mirístico + ácido esteárico	6,06	3,49	2,38	5,87	3,30
ácido láurico + ácido palmítico + ácido esteárico	4,62	3,27	1,97	4,06	1,89
ácido mirístico + ácido palmítico + ácido esteárico	3,61	3,13	2,67	3,84	3,09
ácido cáprico + ácido oleico + tricaprilina	9,79	11,13	3,11	10,28	7,41
ácido pelargônio + ácido cáprico + ácido láurico + ácido oleico	7,02	4,48	0,89	3,02	2,73
ácido láurico + ácido mirístico + ácido palmítico + ácido esteárico	5,80	4,38	3,41	4,61	2,71
ácido capríco + ácido oleico + tricaprilina + tripalmitina	2,26	18,55	16,89	13,93	13,84

ácido oleico* + etanol anidro	43,71	32,28	4,71	27,06	2,89
ácido oleico* + 2-propanol	33,76	23,85	4,37	16,15	10,31
ácido oleico* + 1-butanol	29,26	20,60	3,44	13,40	3,11
ácido oleico* + 1-pentanol	24,45	16,72	3,00	9,45	3,73
ácido oleico* + 1-hexanol	19,67	13,35	2,93	5,79	4,05
ácido oleico* + etanol 3,02%	48,67	38,00	12,24	12,69	7,23
ácido oleico* + etanol 5,82%	53,18	43,36	19,57	10,91	7,42
ácido oleico* + etanol 10,19%	58,38	49,46	27,59	6,86	11,51
ácido linoleico* + etanol anidro	33,51	24,77	11,39	20,43	11,35
ácido linoleico* + 2-propanol	20,42	13,07	15,25	12,50	7,20
ácido linoleico* + 1-butanol	18,68	14,55	26,66	17,77	24,66
ácido linoleico* + 1-pentanol	12,32	7,15	13,27	10,98	10,04
ácido linoleico* + 1-hexanol	5,69	5,07	15,36	17,71	11,62
ácido linoleico* + etanol 3,02%	46,91	37,82	14,91	10,51	9,15
ácido linoleico* + etanol 5,82%	51,03	42,47	20,95	8,35	8,78
ácido linoleico* + etanol 10,19%	55,44	47,50	27,31	12,23	6,75

* ácidos graxos comerciais: para todos os cálculos foram consideradas as composições apresentadas na Tabela 4

Corroborando a afirmação anterior, observa-se, através da Tabela 8, que não houve diferenças significativas entre os erros relativos obtidos para as duas abordagens utilizadas para a modelagem UNIFAC-VISCO, porém os valores obtidos para cada sistema quando todos os parâmetros foram liberados para o ajuste (2ª abordagem), foram menores para a grande maioria das misturas. Em relação aos valores obtidos para os outros modelos, reportados por Gonçalves et al. (2007), o modelo UNIFAC-VISCO apresentou erros relativos médios menores em relação aos métodos preditivos publicados por Gonçalves et al. (2007) para a maioria dos sistemas formados apenas por ácidos graxos, e para a grande maioria dos sistemas mais complexos (contendo AG + TAG). Um desempenho similar foi observado nos sistemas contendo os ácidos graxos comerciais e os solventes alcoólicos. Porém, para as misturas formadas apenas por TAG, o modelo UNIFAC-VISCO não apresentou melhora em relação aos outros modelos da literatura.

4.3 Teste preditivo: UNIFAC-VISCO e outros modelos da literatura

Para testar a capacidade preditiva dos parâmetros obtidos pelo modelo UNIFAC-VISCO, foram determinados dados de viscosidade de misturas contendo óleo de girassol + ácido linoleico comercial + solventes alcoólicos e óleo de canola + ácido oleico comercial + solventes alcoólicos (Tabela 9 e Tabela 10, respectivamente). Adicionalmente, foram realizados testes preditivos utilizando outros modelos da literatura, como a regra de Kay, o modelo de Kendall e Monroe e o GC-UNIMOD. Os dados também foram correlacionados pelo modelo de Grunberg-Nissan, o qual

permitiu a obtenção de parâmetros específicos para os sistemas estudados. Embora, neste trabalho, o modelo de Grunberg-Nissan tenha sido utilizado para correlacionar os dados experimentais, e não para predição dos mesmos, os resultados serão apresentados nesta seção para fins de comparação com os outros modelos utilizados.

Tabela 9. Densidades e viscosidades das misturas compostas por óleo de girassol (w_1)+ácido linoleico comercial (w_2) + etanol (w_3) + água (w_4) a 25°C

Óleo de Girassol (1)+Acido Linoleico Comercial (2) + Etanol (3) + Água (4)							
<i>Mistura</i>	<i>T/°C</i>	w_1	w_2	w_3	w_4	$\mu_{exp}/\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$	$\rho/\text{g}.\text{cm}^{-3}$
Etanol Anidro	25	0,8361	0,0423	0,1216	0,0000	23,8114	0,8973
	25	0,8406	0,0510	0,1083	0,0000	25,1818	0,8989
	25	0,7886	0,0812	0,1301	0,0000	22,3253	0,8956
	25	0,7268	0,1052	0,1679	0,0000	17,1349	0,8877
	25	0,6059	0,1328	0,2613	0,0000	12,5175	0,8770
	25	0,1708	0,1233	0,7057	0,0000	2,7240	0,8188
	25	0,1349	0,1187	0,7462	0,0000	2,4084	0,8140
	25	0,1179	0,1024	0,7795	0,0000	2,2701	0,8110
	25	0,1042	0,0926	0,8030	0,0000	2,1211	0,8082
	25	0,0767	0,0773	0,8458	0,0000	1,9128	0,8032
Etanol 6,32%	25	0,9148	0,0483	0,0346	0,0023	37,9719	0,9101
	25	0,8366	0,0783	0,0797	0,0054	33,7695	0,9068
	25	0,8241	0,1135	0,0584	0,0039	30,6706	0,9045
	25	0,7447	0,1528	0,0961	0,0065	24,5758	0,8987
	25	0,6418	0,1975	0,1506	0,0102	18,8194	0,8914
	25	0,1351	0,2501	0,5760	0,0389	3,8762	0,8389
	25	0,0961	0,2287	0,6325	0,0427	3,1679	0,8317
	25	0,0810	0,2151	0,6594	0,0445	3,0122	0,8299
	25	0,0788	0,2085	0,6676	0,0450	2,8727	0,8280
	25	0,0672	0,1943	0,6918	0,0467	2,7224	0,8258
Etanol 12,84%	25	0,7951	0,1601	0,0391	0,0058	38,0482	0,9086
	25	0,7022	0,2401	0,0503	0,0074	31,8522	0,9045
	25	0,5787	0,3195	0,0888	0,0131	25,3923	0,8989
	25	0,4669	0,3774	0,1357	0,0200	18,8129	0,8914
	25	0,3452	0,4171	0,2072	0,0305	13,4409	0,8821
	25	0,0768	0,4325	0,4276	0,0630	5,8253	0,8579
	25	0,0663	0,4024	0,4632	0,0682	5,5080	0,8558
	25	0,0527	0,4224	0,4576	0,0674	5,2959	0,8554
	25	0,0467	0,3757	0,5035	0,0742	4,7788	0,8513
	25	0,0418	0,3333	0,5446	0,0802	4,1920	0,8473
Etanol 18,95%	25	0,8194	0,1424	0,0310	0,0072	41,2672	0,9083
	25	0,7013	0,2209	0,0631	0,0148	31,1538	0,9040
	25	0,6262	0,2754	0,0798	0,0186	27,8795	0,9005
	25	0,5224	0,3423	0,1097	0,0256	23,4752	0,8972
	25	0,4061	0,3816	0,1721	0,0402	17,6499	0,8891
	25	0,1072	0,3863	0,4105	0,0960	6,3393	0,8654

25	0,0980	0,3540	0,4442	0,1038	5,9412	0,8635
25	0,0725	0,3210	0,4915	0,1149	5,0107	0,8594
25	0,0525	0,2956	0,5283	0,1235	4,5503	0,8566
25	0,0310	0,2522	0,5809	0,1358	3,7932	0,8524

Tabela 10. Densidades e viscosidades das misturas compostas por óleo de canola (w_1)+ácido oleico comercial (w_2) + etanol (w_3) + água (w_4) a 25 °C

Óleo de Canola (1)+Acido Oleico Comercial (2) + Etanol (3) + Água (4)							
Mistura	T/°C	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	$\mu_{exp}/\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$	$\rho/\text{g.cm}^{-3}$
Etanol Anidro	25	0,2116	0,1282	0,6601	0,0000	3,2365	0,8229
	25	0,1756	0,1194	0,7050	0,0000	2,7573	0,8178
	25	0,1373	0,1097	0,7529	0,0000	2,4820	0,8124
	25	0,1204	0,0991	0,7805	0,0000	2,2921	0,8100
	25	0,1008	0,0905	0,8087	0,0000	2,1447	0,8074
	25	0,8374	0,0325	0,1302	0,0000	29,3234	0,8980
	25	0,8020	0,0506	0,1474	0,0000	23,1715	0,8908
	25	0,7551	0,0689	0,1759	0,0000	20,2581	0,8866
	25	0,7015	0,0869	0,2117	0,0000	16,8439	0,8814
	25	0,6558	0,1076	0,2365	0,0000	15,3526	0,8783
Etanol 5,85%	25	0,1806	0,2502	0,5331	0,0360	4,6800	0,8408
	25	0,1519	0,2319	0,5773	0,0390	4,0456	0,8362
	25	0,1388	0,2155	0,6048	0,0409	3,7534	0,8335
	25	0,1235	0,1947	0,6387	0,0432	3,2937	0,8301
	25	0,1095	0,1777	0,6677	0,0451	3,1712	0,8283
	25	0,8653	0,0474	0,0818	0,0055	35,3327	0,9009
	25	0,7998	0,0768	0,1156	0,0078	31,2285	0,8957
	25	0,7626	0,1135	0,1160	0,0078	30,0351	0,8956
	25	0,6947	0,1508	0,1447	0,0098	25,2419	0,8916
	25	0,5948	0,1889	0,2026	0,0137	17,8522	0,8817

Como já mencionado, os dados para o sistema gordura suína + ácido oleico + solventes alcoólicos foram determinados em trabalho prévio realizado no grupo de pesquisa (dados ainda não publicados) e, portanto, não serão reportados nesta dissertação. Porém, estes dados também foram utilizados nos testes preditivos, e os desvios obtidos serão mostrados mais adiante.

Devido ao fato dos compostos graxos formarem sistemas com um número muito elevado de componentes (óleos e gorduras = mistura de TAGs; ácidos graxos comerciais = mistura de ácidos graxos), para a realização dos testes preditivos, foi necessário o cálculo do composto graxo equivalente para os mesmos, para que estes pudessem ser expressos como um único componente, facilitando o cálculo. Seguindo a metodologia descrita por Ceriani et al. (2007), foram obtidos os seguintes compostos equivalentes: eqTAG_{girassol} = C₆₀H₁₀₄O₆, com massa molar igual a 921,46 g/mol; eqTAG_{canola} = C₅₄H₉₈O₆, com massa molar igual a 843,35 g/mol; eqTAG_{gordura suína} =

$C_{57}H_{104}O_6$, com massa molar igual a 885,43 g/mol; eqAG_{ácido oleico (Synth)} = $C_{17}H_{32}O_2$, com massa molar igual a 268,43 g/mol; eqAG_{ácido oleico (Merck)} = $C_{18}H_{34}O_2$, com massa molar igual a 282,46 g/mol; eqAG_{ácido linoleico (Fluka)} = $C_{19}H_{34}O_2$, com massa molar igual a 294,47 g/mol.

O desempenho dos modelos pode ser conferido através dos erros relativos apresentados na Tabela 11. Como já mencionado, também foi realizada a correlação dos dados utilizando o modelo Grunberg-Nissan, na qual foram obtidos conjuntos de parâmetros para cada sistema. Os erros relativos desta modelagem e os parâmetros de interação Grunberg-Nissan estão apresentados na Tabela 11 e na Tabela 12, respectivamente.

Tabela 11. Erros relativos médios obtidos para cada modelo

	Mistura	Regra de	Kendall	GC-	UNIFAC-VISCO		Grunberg-
		Kay	e Monroe	UNIMOD	1º Abordagem	2º Abordagem	Nissan
Misturas ricas em compostos graxos	1	82,22	72,73	32,32	49,8	47,69	9,8
	2	79,28	66,61	30,55	87,2	105,596	10,91
	3	78,4	67,4	35,41	37,13	45,43	8,28
	4	80,89	70,82	41,17	32,22	40,74	6,5
	5	36,73	31,16	2,42	21,51	1,4	3,79
	6	56,72	50,39	20,52	15,56	2,89	10,72
	7	79,61	72,62	32,67	45,97	56,28	11,1
	8	82,18	73,76	38,05	16,28	44,98	5,69
Misturas ricas em solvente	1	30,89	26,7	2,96	18,65	1,99	5,28
	2	49,84	44,65	22,85	22,15	10,56	8,59
	3	64,91	58,64	37,08	7,56	11,26	2,91
	4	66,41	61,53	43,57	14,62	19,75	17,08
	5	83,82	74,58	29,54	43,19	72,4	5,2
	6	86,02	76,94	39,25	40,24	50,06	6,94
	7	19,82	17,84	2,11	13,22	1,81	3,29
	8	25,13	22,46	12,95	17,2	12,91	1,77

1=Óleo de Girassol + Ácido Linoleico + Etanol Anidro; 2=Óleo de Girassol + Ácido Linoleico + Etanol 6,32 %; 3=Óleo de Girassol + Ácido Linoleico + Etanol 12,84 %; 4=Óleo de Girassol + Ácido Linoleico + Etanol 18,95 %; 5=Óleo de Canola + Ácido Oleico + Etanol Anidro; 6=Óleo de Canola + Ácido Oleico + Etanol 5,85 %; 7=Gordura Suína+ Ácido Oleico + Etanol Anidro; 8=Gordura Suína+ Ácido Oleico + Etanol 6,11 %

Tabela 12. Parâmetros Grunberg-Nissan para os grupos óleo vegetal e/ou gordura suína (1), ácido graxo (2), etanol (3), água (4)

	Grunberg-Nissan		
	Óleo de Girassol	Óleo de Canola	Gordura Suína
	T = 25 °C	T = 25 °C	T = 45 a 60 °C
G_{12}	-8,2034	19,3371	-25,4092
G_{13}	16,0789	18,4628	19,2262
G_{14}	-12,8876	-16,2881	-5,7319
G_{23}	29,2335	31,6642	50,6262
G_{24}	-55,7679	-30,9535	-75,6676
G_{34}	7,1386	7,1386	0,9270

Como pode ser observado na Tabela 11, de maneira geral, os erros relativos obtidos para o modelo UNIFAC-VISCO são menores que os obtidos para os outros modelos na maioria dos casos. Porém, esses erros ainda são elevados, principalmente para sistemas com alta concentração de compostos graxos, indicando que os parâmetros obtidos, tanto na 1ª como na 2ª abordagem, ainda não foram otimizados para o cálculo das viscosidades dessas misturas complexas nessas condições de composição. Este resultado não satisfatório pode ter sido causado pela falta de dados de viscosidade para misturas contendo TAG e solventes alcoólicos (com e sem a adição de água) no banco utilizado para a modelagem, que gerou parâmetros não preditivos para este tipo de sistema complexo.

Em relação ao modelo de Grunberg-Nissan, observou-se que o mesmo proporcionou bons resultados, principalmente para as misturas ricas em compostos graxos, as quais apresentaram altos desvios com os outros modelos.

Para testar a capacidade preditiva dos parâmetros UNIFAC-VISCO (1ª e 2ª abordagens) para o cálculo de viscosidades de misturas simples reais, foram utilizados os dados publicados por Ceriani et al. (2008), para diversos óleos vegetais. Além destes, também foram utilizados dados de viscosidade determinados neste trabalho para os óleos de girassol e canola ($\mu_{\text{girassol}} = 52,9513 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e $\mu_{\text{canola}} = 59,7310 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente, ambos a 25 °C), e viscosidades determinadas em trabalho prévio para a gordura suína entre 45 °C e 60 °C (dados ainda não publicados). A Tabela 13 apresenta os erros relativos médios para cada óleo e o erro relativo médio da predição para as duas abordagens.

Tabela 13. Erros relativos médios para óleo vegetais e gordura suína puros na predição utilizando os parâmetros do modelo UNIFAC-VISCO da 1ª Abordagem e 2ª Abordagem

Óleo/ Gordura	Erros Relativos Médios (em %)	
	1ª Abordagem	2ª Abordagem
Semeste de Uva	7,77	10,26
Buriti	2,53	3,45
Castanha do Pará	4,60	2,63
Macadâmia	4,32	5,21
Babaçu	2,11	2,45
Blend 1:3*	5,63	3,20
Blend 1:2*	3,84	5,50
Blend 1:1*	4,08	3,44
Gordura Suína	14,99	9,29
Óleo de Girassol	3,06	6,28
Óleo de Canola	0,58	3,49
Erro relativo médio	5,08	4,90

*Blend = proporção óleo de buriti:óleo de soja

Os resultados obtidos na predição dos óleos vegetais e gordura suína puros foram satisfatórios e com erros relativos médios muito próximos, sendo 5,08% na 1ª abordagem e 4,90% na 2ª abordagem. O que significa que os parâmetros encontrados para o modelo UNIFAC-VISCO conseguem predizer muito bem as viscosidades de óleos e gorduras puros.

5 CONCLUSÕES

O conjunto de dados obtidos nesse trabalho permitiu o aumento do banco de dados de viscosidade e densidade de misturas contendo compostos graxos e solventes alcoólicos. Notou-se que o aumento do teor de compostos graxos na mistura proporciona o aumento da densidade e da viscosidade, fato já esperado uma vez que os compostos graxos puros possuem valores para essas propriedades maiores do que os solventes estudados.

Em relação à modelagem UNIFAC-VISCO, foram obtidos dois conjuntos de parâmetros: no primeiro deles, foram mantidos fixos os parâmetros já disponíveis na literatura e ajustados apenas os inéditos; no segundo, todos os parâmetros foram ajustados. Observou-se que a remodelagem de parâmetros já disponíveis na literatura não acarretou em melhora significativa na estimativa das viscosidades das misturas estudadas. Porém, de maneira geral, os testes preditivos mostraram que o modelo UNIFAC-VISCO proporcionou erros relativos menores para misturas mais complexas, em comparação com os outros modelos estudados. Ainda assim, as viscosidades das misturas com grande concentração de compostos graxos não foram preditas satisfatoriamente.

Além disso, pode-se inferir que os parâmetros encontrados nesta dissertação para o modelo UNIFAC-VISCO conseguem predizer muito bem as viscosidades de óleos e gorduras puros, pois tanto para a 1ª abordagem quanto para a 2ª abordagem os erros relativos médios obtidos na predição foram muito próximos e satisfatórios.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Buscar na literatura dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas contendo TAGs puros, ácidos graxos, etanol e água, a fim de se determinar dados de viscosidade na região monofásica destas misturas;
- Determinar novos dados experimentais de viscosidades para sistemas contendo TAGs puros, ácidos graxos e outros solventes alcoólicos com alta solubilidade em compostos graxos;
- Adicionar estes dados de viscosidade ao banco de dados já existente, a fim de se gerar parâmetros mais preditivos para este tipo de sistema;
- Inserir ao banco de dados, viscosidades de misturas contendo compostos diferentes, porém com os mesmo grupos funcionais dos estudados neste trabalho;
- Utilizar uma plataforma computacional mais robusta, como FORTRAN ou MATLAB, para a realização da modelagem, uma vez que o Software SAS, utilizado neste trabalho, mostrou-se não ser o mais adequado para a otimização de parâmetros de um modelo tão complexo, como o UNIFAC-VISCO.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A.O.C.S. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**, Press, 3 ed., Champaign, v. 1-2, 1988.

ABIPECS. Associação Brasileira da Indústria Produtora e Exportadora de Carne Suína. **Exportações em novembro aumentam levemente em volume e 13,45% em valor**. São Paulo, 2011. Disponível em: < <http://www.abipecs.org.br/news/465/101/Exportacoes-em-novembro-aumentam-levemente-em-volume-e-13-45-em-valor.html>>. Acesso em 12 dez 2011.

ANTONIOSI FILHO, N.R.; MENDES, O. L.; LANÇAS, F.M. Computer Prediction of Triacylglycerol Composition of Vegetable Oils by HRGC. **Chromatographia**, v. 40, p. 557-562, 1995.

AZIAN, M.N.; KAMAL, A.A.M.; PANAU, F.; TEM, W.K. Viscosity estimation of triacylglycerols and of some vegetable oil on their triacylglycerol composition. **J. Amer. Oil Chem. Soc.**, v. 78, p. 1001-1004, 2001.

BANDRES, I.; LAHUERTA, C.; VILLARES, A.; MARTIN, S.; LAFUENTE, C. Kinematic viscosities for ether plus alkane mixtures: Experimental results and UNIFAC-VISCO parameters. **International Journal of Thermophysics**, v. 29, p. 457-467, 2008.

BATISTA, E.; MONNERAT, S.; KATO, K.; STRAGEVITCH, L.; MEIRELLES, A.J.A. Liquid-Liquid Equilibrium For Systems Of Canola Oil, Oleic Acid And Short-Chain Alcohols. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 44, p. 1360-1364, 1999.

BELLAVER, C.; ZANOTTO, D. L. **Parâmetros de qualidade em gorduras e subprodutos protéicos de origem animal**. Disponível em: <http://www.sincobesp.com.br/trabalhos/padroes_ingredientes_origem_animal_sincobesp.rtf>. Acesso em: 10 dez. 2005.

CAO, W., KNUDSEN, K., FREDENSLUND, A., RASMUSSEN, P., Group-Contribution Viscosity Predictions of Liquid Mixtures Using UNIFAC-VLE Parameters. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 32, p. 2088-2092, 1993.

CASTRO, H. F.; MENDES, A. A.; SANTOS, J. C. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. **Química Nova**, v. 27, p. 146-156, 2004.

CERIANI, R.; GONCALVES, C.B.; COUTINHO, J.A.P. Prediction of Viscosities of Fatty Compounds and Biodiesel by Group Contribution. **Energy & Fuels**, v. 25, p. 3712-3717, 2011.

CERIANI, R.; MEIRELLES, A.J.A. Predicting Vapor-Liquid Equilibria of Fatty Systems. **Fluid Phase Equilibria**, 215, 227-236, 2004.

CERIANI, R.; PAIVA, F.R.; GONÇALVES, C.B.; BATISTA, E.A.C.; MEIRELLES, A.J.A. Densities and Viscosities of Vegetable Oils of Nutritional Value. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 53, p. 1846-1853, 2008.

CERIANI, R; GONÇALVES, C.B.; RABELO, J.; CARUSO, M.W.; CUNHA, A.C.C.; CAVALERI, F.W.; BATISTA, E.A.C.; MEIRELLES, A.J.A. Group Contribution Model for

- Predicting Viscosity of Fatty Compounds. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 52, p. 965-972, 2007.
- CHEVALIER, J.L.; PETRINO, P.; GASTON-BONHOMME, Y. Estimation method for the kinematic viscosity of a liquid-phase mixture. **Chemical Engineering Science**, v. 43, p. 1303-1309, 1988.
- CHIYODA, C.; PEIXOTO, E. C. D.; MEIRELLES, A. J. A.; RODRIGUES, C. E. C. Liquid-Liquid Equilibria for Systems Composed of Refined Soybean Oil, Free fatty acids, Ethanol, and Water at Different Temperatures. **Fluid Phase Equilib.**, 299, 141–147, 2010.
- CODEX ALIMENTARIUS. Codex Standard for Named Vegetable Oils, Codex Stan-210 (Amended 2003); Codex Alimentarius: Rome, 2003.
- CUEVAS, M. S.; RODRIGUES, C. E. C.; GOMES, G. B.; MEIRELLES, A. J. A. Vegetable Oils Deacidification by Solvent Extraction: Liquid-Liquid Equilibrium Data for Systems Containing Sunflower Seed Oil at 298.2 K. **J. Chem. Eng. Data** , 55, 3859–3862, 2010.
- ELMADFA, I.; KORNSTEINER, M. Fats and fatty acid requirements for adults. **Ann. Nutr. Metab.** v. 55, p. 56-75, 2009.
- FANG, S. Kinematic Viscosity for Neutral Organophosphorus in Dilutions by UNIFAC-VISCO: New Group and Structure Parameters from the DFTPCM Approach. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 2762-2768, 2012
- FERNANDEZ-MARTIN, F.; MONTES, F. Viscosity of multicomponent systems of normal fatty acids-Principle of congruence. **J. Amer. Oil Chem. Soc.**,v. 53, p. 130-131, 1976.
- FREDENSLUND A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 21, p. 1086-1099, 1975.
- FREDENSLUND, A.; SORENSEN, J.M. Group Contribution Estimation Methods, in Models for Thermodynamics and Phase Equilibria Calculations, edited by S.I. Sandler, **Marcel Dekker**, New York, 1994.
- FURTADO, M.. R. O azeite de dendê conquista o mundo. **Química e Derivados**. p. 16-23, 1997.
- GAGLIARDI, A. C. M.; FILHO, J. M.; SANTOS, R. D. Perfil nutricional de alimentos com alegação de zero gordura trans. **Rev. Assoc Med Bras**. São Paulo, v. 55(1), p. 50 – 53, 2009.
- GAIOTTO, J.B; MENTEN, J.F.M.; RACANICCI, A.M.C. Soybean Oil, Acidulated Soapstock, Beef Tallow, and Mixtures of Fat Sources in Broilers Diets. **Rev. Bras. Cienc. Avic.** v.2, 2000.
- GASTON-BONHOMME, Y.; PETRINO, P.; CHEVALIER, J. L. UNIFAC VISCO group-contribution method for predicting kinematic viscosity - extension and temperature-dependence. **Chemical Engineering Science**, v. 49, p. 1799-1806, 1994.
- GIOIELLI, L. A. Óleos e gorduras vegetais: composição e tecnologia. **Rev. bras. farmacogn**, v. 5, p. 211-232, 1996.

GONÇALVES, C. B. **Equilíbrio de Fases de Sistemas Compostos por Óleos Vegetais, Ácidos Graxos e Etanol Hidratado**. Tese De Doutorado. Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas-SP, 2004.

GONÇALVES, C. B.; BATISTA, E.; MEIRELLES, A.J.A. Liquid-Liquid Equilibrium Data for the System Corn Oil + Oleic Acid + Ethanol + Water at 298.15K. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 47, p. 416 – 420, 2002.

GONÇALVES, C. B.; GRANERO, M. G. Reduction of cholesterol in lard by solvent extraction. **Chemical Engineering Transactions**. v.17 , p. 909-914, 2009.

GONÇALVES, C.B.; MEIRELLES, A.J.A. Liquid-Liquid Equilibrium Data for the System Palm Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 318.2K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 221, p. 139-150, 2004.

GONÇALVES, C.B; CERIANI, R.; RABELO, J.; MAFFIA, M.C.; MEIRELLES, A.J.A. Viscosity of Fatty Mixtures: Experimental data and prediction. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 52, p. 2000-2006, 2007.

GONZALEZ, B.; CALVAR, N.; DOMINGUEZ, A.; TOJO, J. Dynamic viscosities of binary mixtures of cycloalkanes with primary alcohols at T = (293.15, 298.15, and 303.15) K: New UNIFAC-VISCO interaction parameters. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 39, p. 322-334, 2007.

GONZALEZ, B.; DOMINGUEZ, A.; TOJO, J. Dynamic viscosities of 2-pentanol with alkanes (octane, decane, and dodecane) at three temperatures T = (293.15, 298.15, and 303.15) K. new UNIFAC-VISCO interaction parameters. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.49, p. 1225-1230, 2004.

GONZALEZ, B.; DOMINGUEZ, A.; TOJO, J. Physical properties of the binary systems methylcyclopentane with ketones (acetone, butanone and 2-pentanone) at T = (293.15, 298.15, and 303.15) K. New UNIFAC-VISCO interaction parameters. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 38, p. 707-716, 2006a.

GONZALEZ, B.; DOMINGUEZ, A.; TOJO, J. Viscosities, densities, and speed of sound of the cycloalkanes with secondary alcohols at T = (293.15, 298.15, and 303.15) K: New UNIFAC-VISCO interaction parameters. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 51, p. 1076-1087, 2006b.

GRANERO M. G., RODRIGUES C. E. C., GONÇALVES C. B. Liquid–Liquid Equilibrium Data for the System Lard + Oleic Acid + Ethanol + Water at 318.2 K: Cholesterol Distribution Coefficients. **J. Chem. Eng. Data**, v. 57, p. 1728-1736, 2012.

GROMPONE, M. A. **Bailey's industrial oil and fat products**. Sunflower Oil. 6.ed. Hoboken: John Wiley & Sons, New York, 2005.

GRUNBERG, L.; NISSAN, A.H. Mixture law for viscosity. **Nature**, p 164-799, 1949.

GUNSTONE, F. D. **Bailey's industrial oil and fat products**. Vegetable oils. 6.ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.

- GUNSTONE, F. D.; HERSLÖF, B.G. **The Oily Press Lipid Library**. v. 12, p 247. The Oily Press Bridgwater, 2000.
- HALVORSEN, J.D.; MAMMEL Jr, W.C.; CLEMENTS, L.D. Density estimation for fatty acids and some vegetable oils based on their fatty acid composition. **J. Amer. Oil Chem. Soc.**, v. 30, p. 875-880, 1993.
- HANSON, C. **Recent Advances In Liquid-Liquid Extraction**. Pergamon Press, 1971.
- JOBACK, K.G.; REID, R.C. Estimation of pure-component properties from group-contributions. **Chemists' Engineering Communication**, v. 53, p. 233-243, 1987.
- KENDALL, J.; MONROE, K.P. The viscosity of liquids. II. The viscosity-composition curve for ideal liquid mixtures. **J. Amer. Oil Chem. Soc.**, v. 39, p. 1787-1802, 1917.
- LARSEN, B. L.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 26, p. 2274-2286, 1987.
- LAWSON, H. W. **Standards for Fats and Oils**. Westport: Avi Publing Company, 1985.
- MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria. **In. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v. 20, p. 331-339, 1981.
- MARQUES, P. **Mais uma “vilã”: Gordura trans**. Disponível em: <<http://www.smarcos.br/extensao/nucleodequalidadedevida/assuntos.php?codAssunto=98>>. Acesso em: 10 dez. 2005.
- MAW, S. J.; FOWLER, V. R.; HAMILTON, M.; PETCHEY, A. M. Physycal characteristics of pig fat and their relation to fatty acid composition. **Meat Science**. v. 63, p. 185-190, 2003.
- NOUREDDINI, H.; TEOH, B.C.; CLEMENTS, L.D. Viscosities of Vegetable Oils and Fatty Acids. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 69, p. 1189-1191, 1992.
- OCKERMAN, H. W. **Industrialización de subproductos de origen animal**. Acribia, Zaragoza, 1994.
- PEREIRA, A. F. C. **Determinação simultânea de acidez, índice de refração e viscosidade em óleos vegetais usando espectrometria NIR, calibração multivariada e seleção de variáveis**. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza/Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007. Disponível em: <http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/dissertacoes/Dissertacao_Alessandra_Felix.pdf>. Acesso em 27 dez. 2011.
- POLING B. E.; PRAUSNITZ J. M.; O'CONNELL J. P. **The Properties of Gases and Liquid**. Liquid viscosity. 5. ed. McGraw-Hill, 2004.
- PRATAS, M. J.; FREITAS, S.; OLIVEIRA, M. B.; MONTEIRO, S. C.; LIMA A. S.; COUTINHO, J. A. P. Densities and Viscosities of Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters. **Journal of Chemical and Engineering Data**. v.55, p.3983–3990, 2010.

PRATAS, M. J.; FREITAS, S.; OLIVEIRA, M. B.; MONTEIRO, S. C.; LIMA A. S.; COUTINHO, J. A. P. Densities and Viscosities of Minority Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters Present in Biodiesel. **Journal of Chemical and Engineering Data**. v.56, p.2175–2180, 2011.

PRZYBYLSKI, R.; MAG, T.; ESKIN, N. A. M.; McDONALD, B. E. **Bailey's industrial oil and fat products**. Canola oil. 6.ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.

RABELO, J. **Viscosidade de compostos e misturas graxas: Determinação experimental e desenvolvimento de uma metodologia de predição**. Tese de Mestrado. Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas-SP, 2005.

RABELO, J., BATISTA, E., CAVALERI, F. W., MEIRELLES, A. J. A., Viscosity Prediction for Fatty Systems, **J. Amer. Oil Chem. Soc.**, v. 77, p. 1255-1261, 2000.

REIPERT, E. C. D.; RODRIGUES, C. E. C.; MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibria study of systems composed of refined babassu oil, lauric acid, ethanol, and water at 303.2 K. *J. Chem. Thermodyn.*, 43, 1784– 1790, 2011.

RODRIGUES, C.E.C.; ANTONIASSI, R.; MEIRELLES, A.J.A. Equilibrium Data for the System Rice Bran Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 298.2 K. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 48, p. 367-373, 2003.

RODRIGUES, C.E.C.; FILIPINI, A.; MEIRELLES, A.J.A. Phase Equilibrium for Systems composed by high unsaturated Vegetable Oils + Linoleic Acid + Ethanol + Water at 298.2 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 51, p. 15-21, 2006.

RODRIGUES, C.E.C.; MEIRELLES, A.J.A. Extraction of Free Fatty Acids from Peanut Oil and Avocado Seed Oil: Liquid-Liquid Equilibrium Data at 298.2 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 53, p. 1698-1704, 2008.

RODRIGUES, C.E.C.; REIPERT, E.C.C.D.; SOUZA, A.F.; PESSOA FILHO, P.A.; MEIRELLES, A.J.A. Equilibrium Data for Systems composed by Cottonseed Oil + Commercial Linoleic Acid + Ethanol + Water + Tocopherols at 298.2 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 238, p. 193-203, 2005.

RODRIGUEZ, A.; CANOSA, J.; DOMINGUEZ, A.; TOJO, J. Viscosities of dimethyl carbonate or diethyl carbonate with alkanes at four temperatures. New UNIFAC-VISCO parameters. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 48, p. 146-151, 2003.

RODRIGUEZ, A.; CANOSA, J.; DOMINGUEZ, A.; TOJO, J. Viscosities of dimethyl carbonate with alcohols at several temperatures UNIFAC-VISCO interaction parameters (-OCOO-/alcohol). **Fluid Phase Equilibria**, v. 216, p. 167-174, 2004.

ROPPA, L. **Carne suína: mitos e verdades**. Disponível em: <http://www.abipecs.org.br/mitos_verdades.pdf>. Acesso em: 10 dez. 2005.

SANAIOTTI, G.; SILVA, C. A. S.; PARREIRA, A. G.; TÓTOLA, M. R.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C. Densities, Viscosities, Interfacial Tensions, and Liquid-Liquid Equilibrium Data for Systems Composed of Soybean Oil + Commercial Linoleic Acid + Ethanol + Water at 298.2 K. **J. Chem. Eng. Data**, v. 55, p. 5237-5245, 2010.

SASTRI, S.R.S.; RAO, K.K. A new contribution method for predicting viscosity of organic liquids. **The Chemists' Engineering Journal**, v. 50, p. 9-25, 1992.

SINGH, R.P.; HELDMAN, D.R. **Introduction to Food Engineering**; Academic Press: London, 2001.

VALERI, D.; MEIRELLES, A.J.A. Viscosities of fatty acids, triglycerides and their binary mixtures. **J. Amer. Oil Chem. Soc.**, v. 74, p. 1221-1226, 1997.

VISWANATH D. S.; GHOSH T. K.; PRASAD D. H. L.; DUTT N. K.; RANI K. Y. **Viscosity of Liquids: Theory, Estimation, Experiment, and Data**. Dordrecht. Springer, 2007.

WESDORP, L.H. **Liquid-multiple solid phase equilibria in fats – theory and experiments**. Delft: Technische Universiteit Delft, 1990.

WON, K. W. Thermodynamic model of solid-liquid equilibria for natural fats and oils. **Fluid Phase Equilib.**, v. 82, p. 261-273, 1993.

YANG, C. S.; LAI, H. X.; LIU, Z. G.; MA, P. S. Density and viscosity of binary mixtures of diethyl carbonate with alcohols at (293.15 to 363.15) K and predictive results by UNIFAC-VISCO group contribution method. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 51, p. 1345-1351, 2006.

ZIVKOVIC E. M., KIJEVCANIN M. Lj., RADOVIC I. R., SERBANOVIC S. P., DJORDJEVIC B. D. Viscosity of the binary systems 2-methyl-2-propanol with n-alkanes at T = (303.15, 308.15, 313.15, 318.15 and 323.15) K: Prediction and correlation – New UNIFAC–VISCO interaction parameters. **Fluid Phase Equilibria**, v. 299, p. 191-197, 2010.