

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO  
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

***ESTUDOS DOS PROCESSOS DE DESTILAÇÃO  
MOLECULAR PARA A OBTENÇÃO DE ALFA-  
TOCOFEROL (VITAMINA E) E DE EXTRAÇÃO  
SUPERCRÍTICA PARA A OBTENÇÃO DE ALFA-  
TOCOFEROL E BETA-CAROTENO (PRÓ-VITAMINA A)***

**Autora: Elenise Bannwart de Moraes Torres**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Regina Wolf Maciel**

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

Setembro 2004

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	
	M791e
V	EX
TOMBO BC/	60729
PROC.	10-27-04
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00
DATA	02-11-04
Nº CPD	

*Traído da autora*  
M791e

8 do Id 333500

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

T636e

Torres, Elenise Bannwart de Moraes

Estudos dos processos de destilação molecular para a obtenção de alfa-tocoferol (vitamina E) e de extração supercrítica para a obtenção de alfa-tocoferol e beta-caroteno (pró-vitamina A) / Elenise Bannwart de Moraes Torres.--Campinas, SP: [s.n.], 2004.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.


1. Destilação. 2. Extração com fluido supercrítico. 3. Simulação (computadores). 4. Vitamina E. 5. Vitamina A. I. Maciel, Maria Regina Wolf. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Tese de Doutorado defendida por Elenise Bannwart de Moraes Torres e aprovada no dia 01 de setembro de 2004 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



---

Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel (Orientadora)



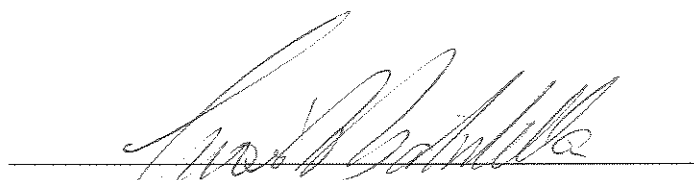
---

Prof. Dr. Galo Antonio Carrillo Le Roux



---

Prof. Dra. Marisa Masumi Beppu



---

Dr. César Benedito Batistella



---

Dr. Rogério Favinha Martini

20040901

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.



Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

(Orientadora)

IMMER WENN DU MEINST "ES GEHT NICHT MEHR",  
KOMMT VON IRGENDWO EIN LICHTLEIN HER!

## AGRADECIMENTOS

A Deus, que me deu o dom da vida, por estar presente em todos os momentos.

Aos meus queridos pais, Benedito e Filomena e às minhas queridas irmãs, Tercila e Rosana, pela constante presença em minha vida e por incentivarem todos os meus sonhos, apoiando-me sempre e ensinando-me que o amor e o respeito são os sentimentos mais plenos em nossa existência.

Ao meu amado esposo Mario, pelo amor incondicional, pela presença amiga em todas as horas, pela felicidade imensa que sinto de poder contar com seu amor e sua presença sempre em minha vida. E, também, pela sua grande ajuda, para a concretização deste trabalho.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Regina Wolf Maciel, minha orientadora e amiga, pelo incentivo, pela força, por acreditar no meu trabalho, por todo o aprendizado profissional e de vida e pelo sucesso dos trabalhos realizados.

Ao meu grande amigo César Benedito Batistella, pela amizade, pelas discussões, pelos aprendizados profissionais, pela grande parceria e por todas as ocasiões que passamos nestes 08 anos de trabalho e de amizade.

À minha grande amiga Paula Sbaite Duarte dos Santos, pela amizade, pela presença constante no laboratório e em minha vida, pelas discussões, pela ajuda e pela força em todos os momentos.

À minha amiga Claudia Jovita Garcia Vasconcellos, pela sua amizade, pela sua grande contribuição na realização de parte deste trabalho, dividindo seus valiosos conhecimentos referentes ao Simulador Comercial de Processos HYSYS.

Às minhas queridas amigas Edinara e Marcela, pela amizade, pela força e por todos os momentos que acabaram tornando esse trabalho uma realidade.

Aos amigos e companheiros de sala, Luciana Lintomen, Renata Torres Pinto, Aline C. Costa, Luis Augusto Meleiro, Vera Lúcia, Patrícia e dos Laboratórios *LDPS* e *LOPCA*, Eduardo Coselli Vasco de Toledo, José Marcos Ferreira da Silva, enfim, todos que fizeram parte da minha vida durante este trabalho de tese.

Aos meus amigos Eduardo César Dechechi e Ana Valéria, pela amizade e pela constante presença em minha vida, neste último ano em Toledo-PR.

À Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP e a todos os professores, que contribuíram para o meu desenvolvimento profissional.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP – pelo apoio financeiro (Processo nº 99/04656-9).

## RESUMO

O Brasil se coloca em posição privilegiada devido à sua enorme potencialidade em recursos naturais e agrícolas, principalmente, neste momento em que a substituição de insumos utilizados nas áreas alimentícia, farmacêutica e de cosméticos por produtos de origem natural vem tendo destaque. Entretanto, falta explorar tecnologias para aproveitamento de tais recursos. Como exemplo, têm-se o Destilado da Desodorização do Óleo de Soja (DDOS) para a obtenção de tocoferóis (vitamina E) e o óleo de palma na obtenção de beta-caroteno (pró-vitamina A). Para tanto, este trabalho de tese teve por objetivo estudar e comparar, via simulação, dois processos de separação para a obtenção destes produtos: a Destilação Molecular e a Extração Supercrítica. Na parte de Destilação Molecular, foi apresentado o desenvolvimento do processo para a recuperação de tocoferóis, a partir do DDOS. Conclui-se que, como os tocoferóis destilam em condições similares às dos ácidos graxos, a recuperação dos tocoferóis em um único estágio de destilação não será possível. No caso, o processo irá requerer mais de um estágio de destilação e operação em mais de uma temperatura para obter o produto desejado. Em sistemas onde se deve separar componentes que apresentam características semelhantes, principalmente em termos de peso molecular e pressão de vapor, como é o caso, o destilador molecular de filme descendente apresenta melhor desempenho. Na parte de Extração Supercrítica, foi feita a exploração e montagem do processo no Simulador Comercial de Processos HYSYS, utilizando como caso estudo a separação etanol/água. Esta etapa foi realizada para a familiarização com o simulador no que concerne ao desenvolvimento de uma metodologia para a simulação de um processo supercrítico. Foi desenvolvido o processo completo de Extração Supercrítica (incluindo recuperação e reciclo do solvente) para a recuperação de tocoferóis e para a recuperação de carotenos, usando CO<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>/etanol, como solvente supercrítico, respectivamente. Concluiu-se que, a destilação molecular foi mais efetiva na recuperação de beta-carotenos, enquanto que a extração supercrítica foi mais efetiva na recuperação dos tocoferóis. Finalmente, foi feita uma comparação entre os processos estudados, para a recuperação de tocoferóis, a partir do DDOS, onde foram levados em consideração gastos com aquisição de equipamentos, com utilidades e a qualidade pretendida dos produtos finais (produtividade e pureza). Foi uma comparação breve, destacando-se os pontos mais relevantes para a comparação entre os processos.

**Palavras-chave:** Destilação Molecular, Extração Supercrítica, Simulação, Vitamina E, pró-vitamina A.



## ABSTRACT

Brazil has a privileged position due to its potentiality of natural resources and agriculture, mainly, in this moment that the substitution of conventional materials used in the nutritious, pharmaceutical and cosmetic areas by natural products has gained interest and importance. However, technologies to take advantage of such resources are not fully explored. As example, the products derived from vegetable oils refining, the Deodorizer Distillate of Soy Oil (DDSO) for obtaining tocopherols (Vitamin E) and the Palm Oil for obtaining beta-carotene (pro-vitamin A) can be cited. So, the objectives of this work are to study and to compare, through simulation, two separation processes for obtaining these products: Molecular Distillation and Supercritical Extraction. In molecular distillation, the process development for recovering tocopherols from DDSO is presented. It was concluded that, as the tocopherols distill at similar conditions that the fatty acids, the tocopherols recovery in a single stage of distillation is not possible. In this case, it is necessary more than one stage of distillation and operation in more than one temperature, for obtaining the desired product. For systems, presenting similar characteristics, mainly in terms of molecular weight and vapor pressure, as it is this case, the falling film molecular distillator presents the best performance. In supercritical extraction, firstly, it was made an exploration on the layout of this process using the Commercial Simulator HYSYS, for separating ethanol from water. After that, this process was used to study the complete process (including solvent recovery and recycle) for recovering tocopherols from DDSO and for recovering carotenes from palm oil, using CO<sub>2</sub> or CO<sub>2</sub>/ethanol as supercritical solvent, respectively. It was concluded that, the molecular distillation was more effective for beta-carotene recovering and the supercritical extraction was more effective for tocopherols recovering. Finally, it was made a comparative study between both processes for recovering tocopherols from DDSO, where costs with acquisition of equipment and utilities and the intended quality of the final product have been taken into consideration (productivity and purity). This comparative study was brief, showing only the most important points for the comparison of both processes.

**Keywords:** Molecular Distillation, Supercritical Extraction, Simulation, Vitamin E, Pro-vitamin A.

# SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
AGRADECIMENTOS	VI
RESUMO	VIII
ABSTRACT	IX
SUMÁRIO	X
SÍMBOLOS USADOS	XVI

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

I.1. Introdução	1
I.2. Objetivos deste trabalho de tese	6
I.3. Apresentação da tese	8

## CAPÍTULO II

### DEFINIÇÃO DOS PRODUTOS E PROCESSOS CONSIDERADOS NESTE TRABALHO E ESTADO DA ARTE

II.1. Introdução	11
II.2. Matéria Prima para a Obtenção da Vitamina E	11
II.2.1. O óleo de soja	11
II.2.2. Composição do óleo de soja	12
II.2.3. Os ácidos graxos de soja	14
II.2.4. Estrutura do triglicerídeo	15
II.2.5. Matéria Insaponificável	16
II.2.5.1. Fitoesteróis	16
II.2.5.2. Tocoferóis	17
II.2.5.2.1. Propriedades físico-químicas e estabilidade dos tocoferóis	21
II.2.5.2.2. Função antioxidante dos tocoferóis	22
II.2.5.3. Hidrocarbonetos	23
II.2.6. Refino do óleo de soja	23
II.2.7. Destilado da Desodorização do Óleo de Soja (DDOS) – Matéria prima na	27
	X

obtenção de Vitamina E	
II.2.7.1. Composição do DDOS	27
II.2.7.1.1. Composição do DDOS em ácidos graxos	30
II.2.7.1.2. Composição do DDOS em esteróis livres	31
II.2.7.1.3. Composição da matéria insaponificável do DDOS	32
II.2.7.1.4. Composição dos tocoferóis individuais do DDOS	33
II.2.8. Informativo de mercado	33
II.3. Matéria Prima para a Obtenção da Pró-Vitamina A – o Óleo de Palma	33
II.3.1. Óleo de Palma	34
II.3.2. Processamento de Refino Físico	34
II.3.3. Fracionamento	34
II.3.4. Propriedades Nutricionais do Óleo de Palma e seus Derivados	35
II.3.4.1. Ácidos graxos do Óleo de Palma	35
II.3.4.2. Componentes secundários do Óleo de Palma	36
II.3.5. Usos do Óleo de Palma	38
II.3.6. Óleo de Palma no Comércio Mundial	41
II.3.7. Informativo de mercado	43
II.4. A Destilação Molecular – Definição do Processo	43
II.4.1. Contribuições da literatura – Destilação Molecular	44
II.5. A Extração Supercrítica – Definição do Processo	51
II.5.1. Contribuições da literatura – Extração Supercrítica	54
II.6. Outros métodos de obtenção de Tocoferóis e de Carotenóides	71
II.7. Conclusão	72

## **CAPÍTULO III**

### **EXPLORAÇÃO E MONTAGEM DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA EM SIMULADOR COMERCIAL USANDO A SEPARAÇÃO ETANOL/ÁGUA**

III.1. Introdução	75
III.2. Método de predição do equilíbrio líquido-vapor a altas pressões	75
III.2.1. Fundamentos	76
III.2.2. Coeficiente de fugacidade através de uma equação de estado	77
III.2.3. Equação de estado de Peng-Robinson	80

III.2.3.1. Parâmetro $k_{ij}$ da equação de Peng-Robinson	84
III.2.4. Equação de Estado de Peng-Robinson Stryjek-Vera (PRSV)	84
III.3. Revisão da literatura envolvendo a separação água-álcool	86
III.4. Uso do simulador de processo HYSYS para simular o processo de extração supercrítica	91
III.4.1. Resultados obtidos na simulação com o HYSYS do sistema etanol-água	91
III.5. Conclusão	127

## CAPÍTULO IV

### CRIAÇÃO DE COMPONENTES HIPOTÉTICOS NO SIMULADOR COMERCIAL DE PROCESSOS *HYSYS*

IV.1. Introdução	129
IV.2. Criação de um componente hipotético	130
IV.3. Introdução dos componentes do DDOS bruto como componentes hipotéticos no simulador comercial HYSYS.	137
IV.3.1. Estudo dos componentes presentes no DDOS bruto	137
IV.4. Introdução dos componentes do óleo de palma esterificado como componentes hipotéticos no simulador comercial HYSYS	140
IV.4.1. Estudo dos componentes presentes no Óleo de Palma Esterificado	140
IV.5. Conclusão	141

## CAPÍTULO V

### ESTUDO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA PARA A RECUPERAÇÃO DE TOCOFERÓIS, A PARTIR DO DDOS BRUTO

V.1. Introdução	143
V.2. Simulações do processo de extração supercrítica para a recuperação de Tocoferóis a partir do DDOS bruto	143
V.3. Otimização do processo proposto	153
V.4. Conclusão	157

## CAPÍTULO VI

### ESTUDO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA PARA A RECUPERAÇÃO DE BETA-CAROTENO, A PARTIR DO ÓLEO DE PALMA ESTERIFICADO

VI.1. Introdução	159
VI.2. O óleo de palma	160
VI.2.1. Neutralização do óleo de palma	162
VI.2.2. Transesterificação do óleo de palma	163
VI.3. Simulações do processo de extração supercrítica para a recuperação de beta-caroteno a partir do óleo de palma esterificado	165
VI.4. Conclusão	171

## CAPÍTULO VII

### AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR PARA A RECUPERAÇÃO DE TOCOFERÓIS, A PARTIR DO DDOS BRUTO

VII.1. Introdução	173
VII.2. Destilador molecular de filme descendente	174
VII.2.1. Modelagem matemática	177
VII.2.1.1. Perfil de velocidade	177
VII.2.1.2. Taxa de evaporação da superfície sob vácuo	179
VII.2.1.3. Perfil de temperatura na camada líquida	180
VII.2.1.4. Perfil de concentração na camada líquida	181
VII.2.1.5. Composição local do destilado	182
VII.2.1.6. Fator de separação local	183
VII.2.2. Resolução numérica do sistema de equações	183
VII.2.2.1. Algoritmo	184
VII.3. Destilador molecular centrífugo	184
VII.3.1. Modelagem matemática	187
VII.3.1.1. Perfis de velocidades e espessura do filme	187
VII.3.1.2. Taxa de evaporação na superfície sob vácuo	191
VII.3.1.3. Perfil de temperatura na camada líquida	191
VII.3.1.4. Perfil de concentração na camada líquida	193
VII.3.1.5. Composição local do destilado	194

VII.3.1.6. Fator de separação local	194
VII.3.2. Solução numérica do sistema de equações	194
VII.3.2.1. Algoritmo	195
VII.4. Desenvolvimento do processo de destilação molecular via simulação	196
VII.4.1. Dados de entrada para a simulação no simulador DISMOL	196
VII.4.1.1. Características do Equipamento	197
VII.4.1.2. Características do Processo	197
VII.4.1.3. Caracterização dos Componentes	197
VII.5. Cálculos e estimativas de propriedades físicas, termodinâmicas e de transporte	198
VII.5.1. Para a mistura	198
VII.5.1.1. Densidade do Líquido	199
VII.5.1.2. Capacidade Calorífica	200
VII.5.1.3. Condutividade Térmica	203
VII.5.1.4. Cálculo da Viscosidade do Destilado da Desodorização do óleo de Soja (DDOS) bruto	204
VII.5.2. Para os componentes	205
VII.5.2.1. Composição mássica percentual de cada componente	205
VII.5.2.2. Peso Molecular de cada componente	205
VII.5.2.3. Livre Percurso Médio	205
VII.5.2.4. Entalpia de Vaporização	206
VII.5.2.5. Difusividade Mássica	207
VII.5.2.6. Cálculo da Pressão de Vapor dos Componentes do Destilado da Desodorização do óleo de Soja (DDOS) bruto	208
VII.6. Dados de entrada para a simulação no simulador dismol	214
VII.6.1. Destilador Molecular Centrífugo	214
VII.6.2- Destilador Molecular de Filme Descendente	220
VII.7. Resultados do estudo da recuperação de tocoferóis e de fitoesteróis a partir do DDOS bruto	221
VII.7.1. Destilador Molecular de Filme Descendente	221
VII.7.1.1. Estudo da Concentração de tocoferóis durante o percurso sobre o evaporador - Destilador Molecular de Filme Descendente	225
VII.7.2. Destilador Molecular Centrífugo	229
VII.8. Recuperação de tocoferóis a partir do DDOS esterificado	232
	XIV

## CAPÍTULO VIII

### AValiação EconôMica dos Processos de Extração Supercrítica e Destilação Molecular para a Recuperação de Tocoferóis

VIII.1. Introdução	241
VIII.2. Processo de destilação molecular	242
VIII.3. Processo de extração supercrítica	246
VIII.4. Destilação Molecular <i>versus</i> Extração Supercrítica	252
VIII.5. Conclusão	254

## CAPÍTULO IX

### CONCLUSões, Sugestões para Trabalhos Futuros e Produção Científica

IX.1. Introdução	257
IX.2. Conclusões	257
IX.3. Sugestões para trabalhos futuros	260
IX.4. Produção científica	260
IX.4.1. Publicações em Congressos , Reuniões e Encontros Nacionais e Internacionais (resumos e artigos completos)	260
IX.4.2. Publicações em revistas especializadas	262
IX.4.3. Publicações como capítulo de Livro	262
IX.4.4. Participação em Congressos , Reuniões e Encontros Nacionais e Internacionais	262
IX.4.5. Patente	263
IX.4.6. Programa de Estágio Docente – PED	263
IX.4.7. Participação em Projetos de Pesquisa referentes ao Processo de Destilação Molecular	263
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	265
APÊNDICE A	285
APÊNDICE B	301
APÊNDICE C	323

## SÍMBOLOS USADOS

- $A_k$  Área superficial de condensação, [m<sup>2</sup>]  
 $A_v$  Área superficial de evaporação, [m<sup>2</sup>]  
 $B$  Constante definida pela equação III.6, [-]  
 $C$  Concentração, em fração molar, [-]  
 $D$  Difusividade mássica, [m<sup>2</sup>/s]  
 $E$  Taxa de evaporação, [kg/m<sup>2</sup>.s]  
 $F$  Fração da área de condensação em relação às áreas de evaporação e de condensação, [-]  
 $g$  Aceleração da gravidade, [m/s<sup>2</sup>]  
 $G$  Total de destilado, [kg/m<sup>2</sup>.s]  
 $h$  Distância entre as superfícies de evaporação e condensação, [m]  
 $k$  Grau de anisotropia da fase vapor, [-]  
 $L$  Distância do filme líquido a ser percorrido no evaporador, [m]  
 $m$  Taxa mássica, [kg/s]  
 $M$  Peso molecular, [kg/kgmol]  
 $n$  Número total de componentes, [-]  
 $P^{sat}$  Pressão de saturação, [Pa]  
 $r$  Coordenada radial, [m]  
 $R$  Raio do evaporador, [m]  
 $R_g$  Constante universal do gás, [J/kgmol.K]  
 $S$  Espessura do filme líquido, [m]  
 $T$  Temperatura, [K]  
 $u$  Velocidade na direção  $x$ , [m/s]  
 $v$  Velocidade na direção  $y$ , [m/s]  
 $W_s$  Velocidade axial na superfície do líquido, [m/s]  
 $W_z$  Velocidade axial no filme, [m/s]  
 $x$  Distância do centro do rotor, [m]  
 $X$  Composição, fração mássica da fase líquida, [-]  
 $y$  Distância da parede do rotor, [m]  
 $Y$  Composição, fração molar local do destilado, [-]



## ***SÍMBOLOS GREGOS***

- $\alpha$  Difusividade térmica, [m<sup>2</sup>/s]  
 $\beta$  Percurso livre médio da molécula de vapor, [m]  
 $\Delta H$  Entalpia de vaporização, [J/kg]  
 $\Delta S$  Variação da espessura do filme por um incremento de  $x$ , [m]  
 $\phi$  Ângulo de meio cone do rotor, [rad]  
 $\gamma$  Fator de separação local, [-]  
 $\lambda$  Condutividade térmica, [W/m.K]  
 $\eta$  Viscosidade, [Pa.s]  
 $\nu$  Viscosidade cinemática, [m<sup>2</sup>/s]  
 $\pi$  Constante matemática, [-]  
 $\rho$  Densidade, [kg/m<sup>3</sup>]  
 $\Omega$  Velocidade angular, [rad/s]

## ***SUBSCRITOS***

- $i$  Componente qualquer do sistema, [-]  
 $j$  Componentes, índice, [-]  
 $o$  Inicial, [-]  
 $r$  Distância radial do centro do evaporador, [m]  
 $s$  Superfície do filme líquido, [-]  
 $w$  Parede e aquecimento, [-]  
 $x$  Distância do centro do rotor, [m]  
 $y$  Distância da parede do rotor, [m]  
 $z$  Distância da alimentação, [m]  
 $\Delta r$  Incremento de  $r$ , [m]  
 $\Delta z$  Incremento de  $z$ , [m]  
 $\Delta x$  Incremento de  $x$ , [m]  
 $\Delta y$  Incremento de  $y$ , [m]

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

### I.1. INTRODUÇÃO

A substituição de insumos utilizados nas áreas alimentícia, farmacêutica e de cosméticos por produtos de origem natural vem ganhando forte destaque, principalmente em nível mundial. Neste sentido, o Brasil se coloca em posição de destaque haja visto a enorme potencialidade de seus recursos naturais e agrícolas. Entretanto, a reduzida capacidade tecnológica do país em processar tais recursos, coloca o Brasil na situação de exportador de matérias primas, desperdiçando a oportunidade do interessante mercado que se aflora para produtos naturais, numa posição expectadora, justamente em épocas de abertura econômica, onde o domínio tecnológico vale muito. Um conhecido exemplo é o produto derivado do refino de óleos comestíveis, o Destilado de Desodorização de Óleos Vegetais (DDOV), hoje exportado para os Estados Unidos, Japão e Inglaterra. O Japão, um país pobre em recursos naturais, tem se destacado em tecnologias para o aproveitamento desses recursos. Pode-se citar, além do DDOV, os óleos de palma para a obtenção de pró-vitamina A; óleos de peixe para a recuperação de vitaminas K, óleos de arroz para a recuperação de orizanol, dentre outros. Todos estes produtos dependem, em algum estágio do processo produtivo, de processos de separação potencialmente “limpos” e de alto desempenho. Neste caso, os processos de destilação molecular ou de extração supercrítica

são de importância e, além disso, são de certa forma processos competitivos entre si, apesar de utilizarem condições de operação totalmente diferentes, sendo que a destilação molecular faz uso de baixas pressões (cerca de  $10^{-6}$  mmHg =  $1,33 \times 10^{-10}$  MPa) e a extração supercrítica de altas pressões (cerca de 35 MPa).

A destilação molecular é um caso particular de evaporação, a qual ocorre em pressões extremamente baixas, de modo que o efeito do vapor gerado sobre o líquido praticamente não influencia a taxa de evaporação. Para tanto, a superfície de evaporação e a superfície de condensação devem estar separadas entre si por uma distância da ordem de grandeza do livre percurso médio das moléculas evaporadas, ou seja, as moléculas evaporadas atingirão o condensador facilmente, uma vez que encontrarão um percurso relativamente desobstruído. Por esse motivo, a destilação molecular é considerada um processo de não equilíbrio (Hickman, 1943), encontrando, assim, utilidades na separação e purificação de materiais com moléculas complexas, bem como para aqueles termicamente sensíveis (Erciyes et al., 1987).

A destilação molecular pode apresentar vantagens em relação a outras técnicas para a separação e/ou concentração, porque não há a necessidade de introdução de componentes estranhos aos produtos naturais, e isto é desejado pelo mercado. Neste sentido, houve a motivação para o estudo da destilação molecular para a recuperação de tocoferóis a partir do Destilado de Desodorização de Óleo de Soja (DDOS) para a obtenção da Vitamina E com as condições exigidas pelo mercado, não somente nacional, mas com qualidades para a exportação. Todavia, a destilação molecular é um processo que exige bastante conhecimento para ser conduzido. Pequenas variações nas condições de processo resultam em grandes alterações nas características das correntes emergentes (Batistella e Maciel, 1996a). Como exemplo, pode-se citar que o uso de modelagem matemática e de simulação para o desenvolvimento do processo para a recuperação de carotenos do óleo de palma (Batistella e Maciel, 1998) proporcionou o domínio tecnológico deste processo rapidamente. A aplicação dos conhecimentos já adquiridos e utilizando-se dos recursos da simulação com o simulador DISMOL (Batistella, 1996) como base, foram importantes para os desenvolvimentos deste trabalho de tese.

Por outro lado, uma outra técnica de separação que vem sendo bastante utilizada para os mesmos objetivos é a extração supercrítica.

A extração com fluido supercrítico (EFS) tem sido usada na produção comercial da descafeinização do café e concentração de extratos (Volbrecht, 1982). Cadoni et al. (2000) usaram CO<sub>2</sub> supercrítico para a extração de licopeno e beta-caroteno de tomates. Entretanto, a sua viabilidade econômica para outras áreas de produção alimentícia e farmacêutica está sendo, ainda, avaliada. Na indústria de processamento de óleos e gorduras, numerosos estudos da aplicação da EFS têm sido realizados. Dentre eles, a degomagem do óleo de soja (List et al., 1993), desodorização e desacidificação do óleo de amendoim (Ziegler e Liaw, 1993), fracionamento do óleo de canola oxidado termicamente (Hansen e Artz, 1994), processamento e fracionamento da gordura do leite (Lim et al., 1991), refino do óleo de oliva (Bondioli et al., 1992), fracionamento do óleo de palma, usando CO<sub>2</sub> supercrítico (Markom et al., 2001), dentre outros.

A grande vantagem da extração com fluidos supercríticos é o seu poder de solubilização, devido às apreciáveis mudanças de densidade causadas por pequenas variações de pressão e temperatura imediatamente acima do ponto crítico (Mendes, 2002).

O processo de extração com fluido supercrítico apresenta um grande número de vantagens frente aos processos de extração convencionais, como por exemplo, baixa temperatura, tecnologia limpa, solvente inerte, separação seletiva, fracionamento dos produtos finais e extração de produtos de alto valor agregado ou de um novo produto com características nutricionais. Alguns solventes usados na EFS são dióxido de carbono, etileno, propano, nitrogênio, óxido nítrico, monoclórofluorometano, água, etc. O solvente mais comumente usado é o CO<sub>2</sub>, pois possui um grande número de propriedades desejáveis, como, por exemplo, sua disponibilidade, não é explosivo, tem baixo custo, é atóxico, o que o torna vantajoso para processamentos em alimentos, dentre outros (Ooi et al., 1996).

A soja dominou e, provavelmente, continuará dominando os mercados de proteína e de óleos vegetais nos Estados Unidos e no mundo, apesar da competição com as outras sementes oleaginosas. Razões para esta dominância incluem fatores como características agronômicas favoráveis, retorno razoável para quem planta e para quem comercializa, proteína de alta qualidade para ração animal, alta qualidade de produtos de óleo comestível e o abundante abastecimento de soja disponível a um preço competitivo. A proteína e o óleo oferecem um grande benefício ao consumidor a um baixo custo (Pryde, 1987a). Os quatro principais produtores de soja são os EUA, Brasil, Argentina e China.

Além disso, o Brasil é responsável por cerca de 26% da produção mundial de soja, sendo o segundo maior produtor e exportador mundial de soja em grão, farelo e óleo de soja e a safra de 2002/2003 foi considerada recorde, em torno de 51 milhões de toneladas.

Para dar introdução ao problema científico que envolve este trabalho de tese, sabe-se que os óleos e as gorduras naturais são consumidos, atualmente, em todo o mundo. Os óleos vegetais correspondem a 70% da totalidade dos óleos e gorduras consumidos. Somente o óleo de soja é responsável por 20 a 30% do total deste mercado (Mendes, 2002).

O processamento da soja para a produção do óleo envolve inúmeras etapas tais como a extração com hexano, o refino e branqueamento do óleo e a desodorização. Esta última etapa tem como objetivo a eliminação de todos os compostos responsáveis pelo odor e pelo *flavour*, gerando um subproduto conhecido como destilado da desodorização, rico em tocoferóis (11-13%), ácidos graxos (79%), escaleno (6%) e esteróis (4%). Os tocoferóis são conhecidos por terem atividade como vitamina E estando presentes na forma de quatro isômeros homólogos ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ ). Por isso, são muito utilizados como aditivos em alimentos e como antioxidantes e serão o foco deste trabalho de tese. Os ácidos graxos, presentes em maior quantidade no destilado da desodorização, são o linoléico, oléico e palmítico, podendo ser empregados em diversos fins, contanto que não estejam relacionadas à indústria de alimentos, pois estão contaminados devido às várias etapas de processamento pelas quais o óleo de soja passa. O escaleno é um hidrocarboneto precursor da síntese do colesterol. Os esteróis, por sua vez, apresentam interesse para a indústria de fármacos por serem precursores da síntese de vários hormônios (Mendes, 2002).

Considerando-se que todo o cultivo de soja fosse empregado na produção do óleo, sendo que o óleo representa de 18% a 22% da massa do grão e com uma produção anual de 51 milhões de toneladas, tem-se cerca de 10,2 milhões de toneladas de óleo de soja bruto. Sendo que, segundo Araújo et al. (1996), 0,1% do total do óleo bruto produzido (10,2 mil toneladas) é um subproduto, conhecido como o Destilado da Desodorização do Óleo de Soja (DDOS) ou “borra” de soja. Sabendo-se que existem cerca de 11 a 13% de tocoferóis no DDOS, então, seria possível produzir 1224 toneladas de tocoferóis por ano. No entanto, essa matéria-prima, rica em compostos de alto valor agregado, é usada em rações animais e vendida para o exterior. Cabe aqui, então, o estudo proposto para o aproveitamento deste

subproduto na recuperação de Vitamina E (tocoferóis), fazendo uso de dois processos de separação : Destilação Molecular e Extração Supercrítica.

Segundo Eitenmiller (1997), os óleos de soja e de dendê (palma) são responsáveis por 50% do mercado. O óleo de palma (óleo de dendê), pode ser utilizado como matéria prima para a concentração de carotenos (pró-vitamina A).

O óleo de palma tem uma composição de ácidos graxos que é de, aproximadamente, 51% insaturada e 49% saturada, enquanto que a oleína de palma é até mais insaturada, cerca de 56%. Esta composição de óleo provê para nossa exigência diária de ácido graxo essencial, 11% de conteúdo de ácido linoléico. Considerando-se que ele é um óleo comestível dietético de origem vegetal, está, essencialmente, livre de colesterol. Sua composição natural de ácido graxo também requer uma mínima modificação química para uso em uma grande variedade de formulações alimentícias. Isto é vantajoso em relação a outros óleos comestíveis líquidos, pois estes requerem hidrogenação (resultando na formação de ácidos graxos trans), fato este que pode estar danificando a saúde humana. Além dos ácidos graxos do óleo de palma, os seus componentes secundários são inigualáveis em propriedades nutricionais. Os mais importantes dentre estes componentes secundários são o carotenóide (principalmente alfa e beta-carotenos) e a vitamina E da palma (tocoferóis e tocotrienóis). O óleo de palma bruto é a fonte mais rica da natureza em carotenóides com concentrações na ordem de 700-1000 ppm. Por exemplo, isto é, aproximadamente, 15 vezes mais que aquele presente em cenouras. O principal carotenóide em óleo de palma é o beta-caroteno (55%), alfa-caroteno (35%), e porcentagens menores de licopeno, fitoeno e zeacarotenos. Este carotenóide de palma natural tem propriedades antioxidantes e anticancerígenas. Por outro lado, foi reportado que a vitamina E da palma age como um antioxidante biológico que protege contra a oxidação acentuada e o processo de arteriosclerose. Os tocotrienóis atuam como reguladores de colesterol no sangue e também estão sendo investigados ativamente, especialmente para as propriedades anticancerígenas informadas no câncer mamário. Neste trabalho de tese, o foco será na recuperação de beta-caroteno, que é conhecido como pró-vitamina A, fazendo uso do processo de Extração Supercrítica. O processo de Destilação Molecular para a recuperação de carotenos, a partir do óleo de palma, foi estudado por Batistella (1999) e Moraes (1999), tanto teórica quanto experimentalmente.

## I.2. OBJETIVOS DESTE TRABALHO DE TESE

O presente trabalho de tese tem, como objetivo principal, simular os processos de destilação molecular e extração supercrítica na obtenção de tocoferóis (Vitamina E), a partir do DDOS e do processo de extração supercrítica para obtenção de  $\beta$ -caroteno (pró-vitamina A), a partir do óleo de palma. Serão, também, estudados o grau de pureza e a produtividade obtida em ambos os processos, assim como a flexibilidade, as vantagens e as desvantagens que um processo apresenta em relação ao outro, principalmente em relação à produtividade e ao custo. Trabalhos experimentais na área de Destilação Molecular ou já foram realizados (pró-vitamina A) ou estão sendo realizados (vitamina E) no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS).

Constituem, portanto, objetivos específicos deste trabalho de tese:

### 1) Para o Processo de Destilação Molecular:

- a) Simulação do processo de Destilação Molecular para obtenção dos produtos desejados (recuperação de tocoferóis a partir do DDOS bruto);
- b) Estudo do Simulador DISMOL, o qual representa o Processo de Destilação Molecular e que foi desenvolvido por Batistella (1996). Este simulador é altamente dependente do sistema a ser estudado, devendo este, ser completamente caracterizado;
- c) Caracterização do sistema a ser estudado, o DDOS bruto. Apresentação dos cálculos e das estimativas de propriedades físicas, termodinâmicas e de transporte da mistura e dos componentes puros que deverão ser introduzidos no Simulador DISMOL;
- d) Simulações no Simulador DISMOL, tanto para o destilador molecular de filme descendente como também para o destilador molecular centrífugo, para definição de condições operacionais, rendimento, recuperação e conhecimento global do processo;
- e) Com os resultados obtidos, será feita a comparação com o processo de extração supercrítica na recuperação dos tocoferóis, no que se refere à produtividade e custo.

## 2) Para o Processo de Extração Supercrítica:

- a) Simulação do processo de Extração Supercrítica para obtenção dos produtos desejados (recuperação de tocoferóis a partir do DDOS bruto e recuperação de beta-caroteno a partir do óleo de palma esterificado);
- b) Estudo do Simulador Comercial de Processos HYSYS, para formulação do problema para a representação do processo de Extração Supercrítica, já que esta tarefa não é direta no simulador. Para isto, a separação etanol/água foi utilizada como caso estudo;
- c) Criação dos componentes hipotéticos do DDOS bruto e do óleo de palma esterificado. Como ambas as matérias-primas se tratam de um conjunto de moléculas complexas, estas foram representadas pelo método de contribuição de grupos UNIFAC, ferramenta disponível e muito útil no Simulador HYSYS;
- d) Simulação do processo completo de Extração Supercrítica (incluindo recuperação e reciclo do solvente) para o sistema DDOS bruto para a recuperação de tocoferóis, usando CO<sub>2</sub> como solvente supercrítico, definindo as condições operacionais, rendimento, recuperação e tendo um conhecimento global do processo;
- e) Simulação do processo completo de Extração Supercrítica (incluindo recuperação e reciclo do solvente) para o sistema óleo de palma esterificado para a recuperação de beta-carotenos, usando CO<sub>2</sub>/etanol como solvente supercrítico, definindo as condições operacionais, rendimento, recuperação e tendo um conhecimento global do processo;
- f) Com os resultados obtidos no item d, fazer a comparação com o processo de Destilação Molecular na recuperação de tocoferóis, no que se refere à produtividade e custo;
- g) Com os resultados obtidos no item e, fazer a comparação com o processo de Destilação Molecular na recuperação beta-carotenos, realizado por Batistella (1999), em sua tese de Doutorado.



### I.3. APRESENTAÇÃO DA TESE

A tese será apresentada da seguinte maneira:

No Capítulo II, serão apresentadas a definição e a origem dos produtos a serem obtidos: os tocoferóis, a partir do Destilado da Desodorização do Óleo de Soja (DDOS) e os carotenos, a partir do óleo de palma e, também, as características de ambos os processos: Destilação Molecular e Extração Supercrítica.

No Capítulo III, serão realizadas a exploração e a montagem do processo de Extração Supercrítica no Simulador Comercial de Processos HYSYS, usando como exemplo a separação etanol/água. Esta etapa foi realizada, principalmente, para a familiarização com o simulador, mas acabou sendo bastante interessante, resultando na publicação de vários trabalhos.

No Capítulo IV, será apresentada a criação dos componentes hipotéticos no Simulador Comercial de Processos HYSYS. Esta é uma ferramenta muito útil dentro do simulador, já que os compostos de interesse são moléculas bastante complexas, sendo possível representá-las pelo Método de Contribuição de Grupos UNIFAC (*HYSYS™*, 2001). As propriedades que foram encontradas, principalmente no Merck Index (Windholz et al., 1976), foram utilizadas, enquanto que aquelas que não foram encontradas, foram estimadas pelo próprio simulador HYSYS. Neste capítulo, serão chamados os seguintes apêndices: Apêndice A - Componentes Presentes no DDOS Bruto e Apêndice B - Componentes Presentes no Óleo de Palma Esterificado.

No Capítulo V, será apresentada a avaliação do processo de Extração Supercrítica para a recuperação de tocoferóis, a partir do Destilado da Desodorização do Óleo de Soja (DDOS), usando CO<sub>2</sub> como solvente supercrítico. Foi proposto um diagrama para representar o processo completo de recuperação de vitamina E (tocoferóis) e fitoesteróis. Foi colocado, também, o reciclo a fim de recuperar o solvente para sua reutilização no processo.

No Capítulo VI, será apresentada a avaliação do processo de Extração Supercrítica para a recuperação de carotenos, a partir do óleo de palma. Foi proposto um diagrama para representar o processo completo de recuperação de carotenos. Foi colocado, também, o reciclo a fim de recuperar o solvente para sua reutilização no processo.

No Capítulo VII, será apresentada a avaliação do processo de Destilação Molecular para a recuperação de tocoferóis. Primeiramente, houve a necessidade de calcular e estimar várias propriedades físicas, termodinâmicas e de transporte da mistura e dos componentes presentes na matéria-prima que será introduzida no Simulador DISMOL, no caso, propriedades do DDOS bruto. Algumas destas propriedades, tais como, temperatura crítica, volume crítico, pressão crítica e fator acêntrico, foram obtidas através da criação de grupos hipotéticos no Simulador Comercial de Processos HYSYS, uma vez que eles já tinham sido criados para o estudo do processo de Extração Supercrítica, conforme já apresentado no Capítulo IV.

No Capítulo VIII, será feita uma comparação entre os processos estudados, extração supercrítica e destilação molecular, para a recuperação de tocoferóis a partir do DDOS. Nesse estudo, serão levados em consideração gastos com aquisição de equipamentos, utilidades e a qualidade pretendida do produto final (produtividade e pureza).

No Capítulo IX, serão apresentadas as conclusões tiradas a partir dos processos estudados e resultados obtidos, algumas sugestões para trabalhos futuros e, também, os frutos deste trabalho de tese, que foram os trabalhos publicados.

# **CAPÍTULO II**

## **DEFINIÇÃO DOS PRODUTOS E PROCESSOS CONSIDERADOS NESTE TRABALHO E ESTADO DA ARTE**

### **II.1. INTRODUÇÃO**

Neste capítulo, serão apresentadas a definição e a origem dos produtos a serem obtidos: os tocoferóis, a partir do Destilado da Desodorização do Óleo de Soja (DDOS) e os carotenos, a partir do óleo de palma. Além disso, serão consideradas as características de ambos os processos: Destilação Molecular e Extração Supercrítica e demonstrados os estudos que vêm sendo realizados utilizando estes processos e produtos.

### **II.2. MATÉRIA PRIMA PARA A OBTENÇÃO DA VITAMINA E**

#### **II.2.1. O óleo de soja**

A produção do óleo de soja constitui um dos mais importantes setores do complexo agroindustrial, pela ampla utilização dos seus produtos nas indústrias

siderúrgicas, de cosméticos e como matéria-prima no processamento de alimentos para o consumo humano (Mendes, 2002).

O óleo de soja tem mostrado um crescimento similar à semente, pois é mais barato que o milho e o girassol e tem muitas das características desejáveis destes óleos vegetais “premium”. O óleo de soja apresenta um grande conteúdo de ácido linoléico e um baixo conteúdo de ácidos graxos saturados, o que é mais interessante nutricionalmente do que os óleos mais saturados.

De acordo com Minshew (1977), o óleo de soja apresenta um grande número de vantagens e algumas desvantagens quando comparado com outros óleos vegetais. Como vantagens, têm-se que: um alto nível de insaturação está presente; o óleo permanece líquido em uma vasta faixa de temperatura; o óleo pode ser hidrogenado seletivamente, misturando-o com óleos semi-sólidos ou líquidos; o óleo parcialmente hidrogenado pode ser usado como um óleo semi-sólido por causa dos níveis relativamente baixos de ácido palmítico, o qual em uma concentração maior causaria uma forma sólida e plástica; o óleo pode ser processado facilmente para remover os fosfatídeos, traços de metais e sabões, o que melhora a estabilidade; apresentam antioxidantes naturais (tocoferóis) e estes não são completamente removidos durante o processo de refino. E, como desvantagens, têm-se que: os fosfatídeos, presentes em quantidades relativamente grandes (acima de 2%), devem ser removidos por processamento, entretanto, a goma recuperada é fonte de lecitina comercial; o óleo contém de 7 a 8% de ácido linolênico, o qual é responsável pelo sabor e pelo cheiro, entretanto, uma hidrogenação parcial e seletiva pode ser realizada facilmente para diminuir a concentração de ácido linolênico para valores menores que 3%, com grande melhora nos resultados de estabilidade.

### **II.2.2. Composição do óleo de soja**

O óleo bruto extraído necessita de tratamentos adicionais para ser convertido em um produto estável, nutritivo e com sabor agradável, que é utilizado na fabricação de margarina, óleos para salada e para cozinhar. O refino pode incluir degomagem, neutralização (refino alcalino), branqueamento e desodorização. É necessário remover fosfatídeos e ácidos graxos livres, pois ambos afetam a sua estabilidade (Pryde, 1987b).

O processo de refino não afeta a composição de ácido graxo do glicerídeo, mas remove a maioria dos ácidos graxos livres e a pigmentação, além de diminuir os conteúdos de alguns dos constituintes minoritários, como os tocoferóis (31-47%), os esteróis (25-32%) e escaleno (15-37%) (Gutfinger e Letan, 1974a).

Além dos constituintes minoritários já mencionados, existem no óleo bruto quantidades muito pequenas de um número de outros materiais incluindo ceras, pigmentos e minerais. Um dos pigmentos mais predominantes é o  $\beta$ -caroteno, o qual é responsável pela cor amarela do óleo de soja e a mais importante das pró-vitaminas A. Os grupos cromóforos do  $\beta$ -caroteno (duplas ligações conjugadas) são destruídos pela hidrogenação e pela alta temperatura de desodorização.

A composição típica do óleo de soja bruto e do óleo de soja refinado é apresentada na Tabela II.1.

**Tabela II.1:** Composição média do óleo bruto e do óleo refinado.

Componentes	Óleo Bruto	Óleo Refinado
Triglicerídeos (%)	95-97	>99
Fosfatídeos <sup>a,b</sup> (%)	1,5-2,5	0,003-0,045 <sup>c</sup>
Matéria Insaponificável (%)	1,6	0,3
Fitoesteróis <sup>d</sup> (%)	0,33	0,13
Tocoferóis <sup>e</sup> (%)	0,15-0,21	0,11-0,18
Hidrocarbonetos – escaleno <sup>f</sup> (%)	0,014	0,01
Ácidos graxos livres (%)	0,3-0,7	<0,05
Traços de metais <sup>a</sup>		
Ferro (ppm)	1-3	0,1-0,3
Cobre (ppm)	0,03-0,05	0,02-0,06

<sup>a</sup>Evans et al. (1974)

<sup>b</sup>List et al. (1978)

<sup>c</sup>Correspondente a 1-15 ppm de fósforo.

<sup>d</sup>Weihrauch e Gardner (1978)

<sup>e</sup>Bauernfeind (1977)

<sup>f</sup>Gutfinger e Letan (1974a)

### II.2.3. Os ácidos graxos de soja

Os triglicerídeos do óleo de soja contêm ambos os ácidos graxos, saturados e insaturados, que estão apresentados na Tabela II.2 (Pryde, 1987b).

A única etapa do processamento que tem algum efeito nos tipos de ácidos presentes é a hidrogenação parcial, a qual resulta na formação de pequenas quantidades de isômeros geométricos e de posição dos ácidos insaturados originalmente presentes.

**Tabela II.2:** Faixa de composição e composição média de ácidos graxos no óleo de soja

Ácido graxo	Faixa <sup>a</sup> (% peso)	Média <sup>b</sup> (% peso)
<b>Saturados</b>		
Láurico	---	0,1
Mirístico	<0,5	0,2
Palmítico	7-12	10,7
Estearico	2-5,5	3,9
Araquídico	<1,0	0,2
Behênico	<0,5	---
Total	10-19	15,0
<b>Insaturados</b>		
Palmitoléico	<0,5	0,3
Oléico	20-50	22,8
Linoléico	35-60	50,8
Linolênico	2-13	6,8
Eicosenóico	<1,0	---
Total	---	80,7

<sup>a</sup>O'Connor (1970)

<sup>b</sup>Brignoli et al. (1976)

A composição do óleo de soja bruto varia bastante, particularmente, no tipo de ácido graxo insaturado, dependendo da variedade da soja e das condições climáticas de onde foi plantada.

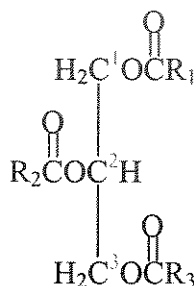
O óleo de soja é bem conhecido devido ao seu alto conteúdo de ácido linoléico, um ácido graxo poli-insaturado, que é essencial para uma nutrição correta. Apresenta também de 2 a 13% de ácido linolênico (média=7%), um ácido graxo poli-insaturado não essencial e é muito mais susceptível à oxidação que os ácidos oléico ou linoléico. Por causa desse conteúdo relativamente alto de ácido linolênico, o óleo de soja não é tão estável à

auto-oxidação quanto desejável e o aroma e cheiro desagradáveis se desenvolvem mais rapidamente, do que em óleos que não o contém (Evans et al., 1965).

O conteúdo de ácido linolênico pode ser diminuído através de uma hidrogenação parcial.

#### II.2.4. Estrutura do triglicerídeo

Devido ao alto conteúdo de ácido graxo insaturado no óleo de soja, quase todas as moléculas de glicerídeo contêm pelo menos dois ácidos graxos insaturados e di- e triglicerídeos saturados estão ausentes.



Três regras simples podem ser usadas para calcular a composição de glicerídeo, contanto que uma análise precisa dos ácidos graxos seja disponível (Evans et al., 1969):

- 1) Ácidos graxos, como o palmítico, esteárico e  $>\text{C}_{18}$  são exclusivamente fixados para as posições 1 e 3;
- 2) Os ácidos oléico e linoléico são tratados similarmente e distribuídos ao acaso e igualmente em todas as três posições; qualquer excesso destes ácidos serão adicionados na posição 2;
- 3) Todas as posições restantes são preenchidas pelo ácido linoléico.

De acordo com Fatemi e Hammond (1977), há pouco ácido palmítico, esteárico na posição 2. Entretanto, foi mostrado que a posição 1 é rica em ácidos palmítico, esteárico e

linolênico, enquanto que a posição 3 é rica em ácido oléico e a posição 2 é rica em ácido linoléico.

### II.2.5. Matéria Insaponificável

A seguinte composição dos insaponificáveis da soja foi relatada por Itoh et al. (1973a), obtida por extração direta do óleo saponificado: 15% de hidrocarbonetos, 14% de álcoois triterpênicos, 11% de 4-metilesteróis e 60% de esteróis.

Já Gutfinger e Letan (1974b) relataram a seguinte composição média para o óleo de soja bruto: 1,6% de insaponificáveis, 135 µg de escaleno /g de óleo, 3,650 µg de esteróis /g de óleo e 1,240 µg de tocoferóis /g de óleo.

#### II.2.5.1. Fitoesteróis

A maioria dos óleos vegetais contém de 100-500mg de esteróis por 100g de óleo. O óleo de soja contém em média 327mg por 100g de óleo (Weihrauch e Gardner, 1978).

O processo de refino reduz esta quantidade para 32% e a hidrogenação parcial para 27%. Dentre os fitoesteróis presentes estão o  $\beta$ -sitosterol, campesterol, estigmasterol e outros, já em menor quantidade. Os fitoesteróis estão apresentados na Figura II.2.

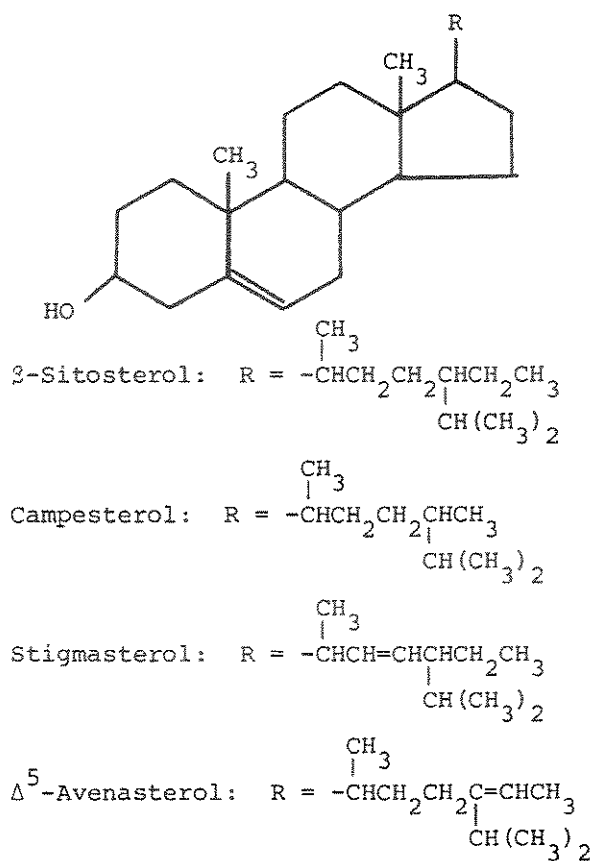
Na Tabela II.3 estão apresentados os conteúdos de esteróis no óleo de soja.

**Tabela II.3:** Conteúdo de esterol no óleo de soja<sup>a</sup>

Esterol	Bruto	Refinado	Refinado e Hidrogenado
	mg/100 g de óleo de soja		
$\beta$ -sitosterol	183	123	76
Campesterol	68	47	26
Estigmasterol	64	47	30
$\Delta^5$ -avenasterol	5	1	nd
$\Delta^7$ -estigmasterol	5	1	nd
$\Delta^7$ -avenasterol	2	0,5	nd
Total	327	221	132

<sup>a</sup>Weihrauch e Gardner (1978), (nd=não detectado)





**Figura II.2.** Alguns dos fitoesteróis do óleo de soja.

Além dos fitoesteróis já apresentados, ocorre no óleo de soja, em pequenas quantidades, um número de compostos de 4-metilesterol e álcool triterpênico, que também estão presentes na maioria dos óleos vegetais (Itoh et al., 1973b).

### II.2.5.2. Tocoferóis

Os tocoferóis são uma mistura de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ - tocoferóis que podem ser encontrados em várias proporções e concentrações e estão presentes em óleos vegetais como soja, girassol, canola, algodão, milho, palma e arroz (Eitenmiller, 1997).

Quatro tipos de tocoferóis estão apresentados na Figura II.3 (Kasperek, 1980).

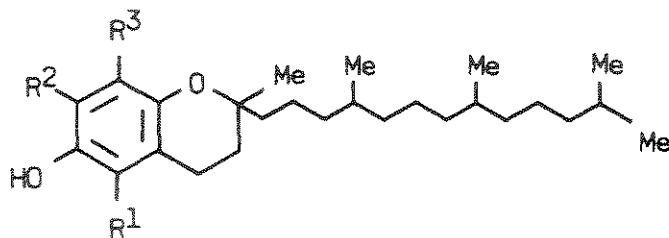


Figura II.3. Estruturas dos tocoferóis.

sendo que,

$\alpha$ -tocoferol:  $R^1=R^2=R^3=Me=CH_3$

$\beta$ -tocoferol:  $R^1=R^3=Me=CH_3$  e  $R^2=H$

$\gamma$ -tocoferol:  $R^2=R^3=Me=CH_3$  e  $R^1=H$

$\delta$ -tocoferol:  $R^1=R^2=H$  e  $R^3=Me=CH_3$

Os tocoferóis conferem ao óleo estabilidade à oxidação e deterioração (Barnicki et al., 1996). Durante o refino, com a finalidade de torná-los agradáveis ao paladar, estes óleos são submetidos a um tratamento para retirar os componentes que promovem o cheiro e o sabor desagradáveis: a desodorização. A desodorização é feita sob pressão reduzida e altas temperaturas, cuja corrente de destilado apresenta um efluente orgânico denominado de destilado de desodorização de óleo. O destilado de desodorização é composto basicamente de ácidos graxos, triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, hidrocarbonetos, terpenóides e outros compostos minoritários, além de tocoferóis e fitoesteróis (Mattikow e Periman, 1955), os quais são retirados indesejavelmente do óleo na etapa de desodorização. A composição destes elementos, principalmente dos tocoferóis, depende de diversos fatores como a espécie do vegetal em que é extraído o óleo, a variedade da espécie, estágio de maturação das sementes, estação do ano, condição de colheita das sementes, procedimento de extração e purificação do óleo, tempo e condições de armazenamento do DDOV (Eitenmiller, 1997).

Os tocoferóis são os constituintes não esterificáveis (Bauernfield, 1980) presentes em óleos vegetais como, por exemplo, em óleos de girassol, soja, algodão, amendoim, palma e são chamados de componentes minoritários (Pryde, 1980), por se apresentarem em quantidades reduzidas em relação aos glicerídeos e ácidos graxos, em valores máximos de 0,16% mássico (Eitenmiller, 1997, Jung et al., 1989). Entretanto, os tocoferóis apresentam-se em concentrações elevadas nos DDO vegetais, obtidos durante o processamento dos

óleos, em concentrações que podem variar de 1% a 14 % (Ramamurthi e McCurdy, 1993). Assim os DDO vegetais são importantes fontes desses componentes e podem ser utilizados para a produção de tocoferóis.

Os tocoferóis têm duas propriedades muito importantes que os tornam muito usados na alimentação, cosmética e farmacêutica: atividade vitamínica, vitamina E (Kamal-Eldin e Appelqvist, 1996) e excelente antioxidante natural (Osiki, 1980; Burton et al., 1983).

Os tocoferóis apresentam a seguinte seqüência decrescente de atividade vitamínica (Bougeois, 1992):  $\alpha > \beta > \gamma > \delta$  – tocoferol, sendo que o  $\alpha$ -tocoferol é a vitamina E. Já como antioxidante apresentam atividades inversas à da vitamina E:  $\delta > \gamma > \beta > \alpha$  – tocoferóis (Bauernfield, 1980).

Verificando a Tabela II.4, pode-se concluir que o DDO de girassol apresenta principalmente propriedade vitamínica, e o DDO de soja apresenta principalmente propriedade antioxidativa.

**Tabela II.4:** Composição média dos principais componentes de alguns destilados de desodorização.

	$\alpha$ - tocoferol (%)	$\beta$ - tocoferol (%)	$\gamma$ - tocoferol (%)	$\delta$ - tocoferol (%)	Gliceróis (%)	Ácidos Graxos (%)	Fito- Esteróis (%)	Comp. leves (%)
Soja <sup>a</sup>	1,3	0,2	6,1	2,5	17,0	36,0	24,1	10,2
Girassol <sup>b</sup>	4,1	-	0,7	-	46,3	29,0	9,8	10,4
Canola <sup>a</sup>	0,4	0,05	0,6	-	5,1	79,2	2,5	8,7

<sup>a</sup> Ramamurthi e McCurdy (1993); Eitenmiller (1997)

<sup>b</sup> Ghosh e Bhattacharyya (1996); Eitenmiller (1997)

O uso de tocoferóis como vitamina E tem sido amplamente difundido pelo mundo, já que é a forma natural da vitamina. Também seu uso como antioxidante tem se tornado uma das principais aplicações; além de ser o principal antioxidante natural que apresenta características muito melhores que os outros antioxidantes artificiais (BHT, BHA, TBHQ entre outros), como por exemplo a sua baixa volatilidade e elevada solubilização em óleos. Sua atividade antioxidante, em muitos casos, é maior que as dos artificiais (Henkell, 1996).

Também, estudos têm demonstrado a importância, tanto econômica quanto científica, dos tocoferóis como fontes naturais de vitamina E e de antioxidante, características estas que previnem de enfermidades relacionadas ao processo de oxidação lipídica, como câncer, doenças cardiovasculares e cataratas (Stampfer et al., 1993).

Embora presentes em uma quantidade pequena, os tocoferóis presentes no óleo de soja realizam uma valiosa função, pois eles possuem propriedades anti-oxidantes e protegem o óleo contra a oxidação.

O  $\alpha$ -tocoferol apresenta maior atividade como vitamina E e o  $\delta$ -tocoferol é um antioxidante mais efetivo. Os  $\alpha$ -,  $\gamma$ - e  $\delta$ -tocoferóis estão presentes tanto no óleo refinado como no óleo de soja bruto. Alguns valores representativos estão dados na Tabela II.5.

**Tabela II.5:** Conteúdo de tocoferol no óleo bruto e no óleo refinado de soja

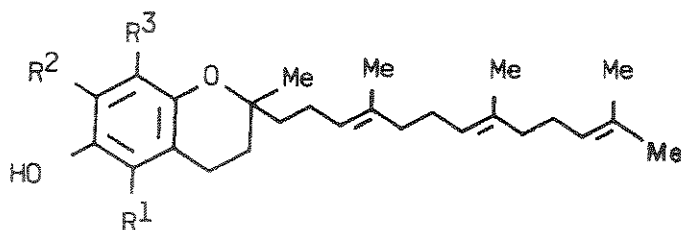
Óleo de soja	Tocoferóis, mg/100g			
	$\alpha$ -	$\gamma$ -	$\delta$ -	Total
<sup>a</sup> Bruto	9-12	74-102	24-30	113-145
<sup>a</sup> Refinado	6-9	45-50	19-22	73-77

<sup>a</sup>Gutfinger e Letan (1974a)

O  $\gamma$ -tocoferol está presente em maior quantidade. O  $\beta$ -tocoferol está presente em menor quantidade (menor que 3% do total de tocoferóis) (Mordret e Laurent, 1978).

Os tocoferóis encontrados na natureza pertencem a dois grupos distintos de compostos: os pertencentes ao grupo dos tocoferóis, que possuem uma cadeia lateral de fitol e o grupo dos tocotrienóis, que possuem estrutura similar com dupla ligação nos carbonos 3, 7 e 11 na cadeia lateral (Kutsky, 1973).

Os tocoferóis e tocotrienóis ocorrem como uma variedade de isômeros que diferem em número e localização do grupo metila no anel cromanol como apresentado nas Figuras II.3 e II.4.



**Figura II.4.** Estruturas dos tocotrienóis.

sendo que,

$\alpha$ -tocoferol:  $R^1=R^2=R^3=Me=CH_3$

$\beta$ -tocoferol:  $R^1=R^3=Me=CH_3$  e  $R^2=H$

$\gamma$ -tocoferol:  $R^2=R^3=Me=CH_3$  e  $R^1=H$

$\delta$ -tocoferol:  $R^1=R^2=H$  e  $R^3=Me=CH_3$

O  $\alpha$ -tocoferol natural é, normalmente, designado (d)- $\alpha$ -tocoferol e o  $\alpha$ -tocoferol sintético é denominado (d,l)- $\alpha$ -tocoferol (Machlin, 1980 e 1982).

A nomenclatura usada para tocoferóis e tocotrienóis está apresentada na Tabela II.6 (Desai, 1980).

**Tabela II.6:** Nomenclatura de compostos tocoferóis e tocotrienóis

Nome comum	Designação estereoquímica
$\alpha$ -tocoferol	5,7,8-trimetiltocol
$\beta$ -tocoferol	5,8-dimetiltocol
$\gamma$ -tocoferol	7,8-dimetiltocol
$\delta$ -tocoferol	8-metiltocol
$\alpha$ -tocotrienol	5,7,8-trimetiltocotrienol
$\beta$ -tocotrienol	5,8-dimetiltocotrienol
$\gamma$ -tocotrienol	7,8-dimetiltocotrienol
$\delta$ -tocotrienol	8-metiltocotrienol

#### II.2.5.2.1. Propriedades físico-químicas e estabilidade dos tocoferóis

Os tocoferóis apresentam-se na forma de um óleo viscoso à temperatura ambiente. São insolúveis em água e solúveis em óleos e em diversos solventes de lipídeos tais como acetona, álcoois, clorofórmio, éter, benzeno e hexano (Ball, 1988).

Kofler et al. (1962) apresentaram os seguintes pontos de fusão (Tabela II.7):

**Tabela II.7:** Pontos de fusão para o  $\alpha$ -tocoferol

$\alpha$ -tocoferol	2,5 a 3,5°C
acetato de $\alpha$ -tocoferol	26,5°C a 27,5°C
succinato de $\alpha$ -tocoferol	76 a 77°C
$\gamma$ -tocoferol	-3 a -2°C

Os tocoferóis são lentamente oxidados pelo oxigênio atmosférico. Por outro lado, esta oxidação é acelerada pela exposição à luz (radiação UV), calor e álcali e na presença de sais de ferro e cobre. Na ausência de oxigênio são estáveis ao calor até 200°C e não são afetados por ácido sulfúrico e clorídrico até 100°C. Os ésteres derivados dos tocoferóis, como o acetato de  $\alpha$ -tocoferol e succinato de  $\alpha$ -tocoferol, apresentam maior estabilidade em relação ao oxigênio, íons metálicos, luz e calor, sendo, portanto, esta a forma de maior interesse comercial (Ames, 1972 e Machlin, 1982).

A rotação ótica dos tocoferóis naturais é de pequena magnitude e dependente da natureza do solvente. O  $\alpha$ -tocoferol possui poder rotatório de 0,32 em etanol a 25°C (Machlin, 1980).

O espectro na região do ultra-violeta apresenta absorção máxima entre 292 a 298 nm em etanol. A acilação do grupo hidroxila fenólico desloca a absorção máxima para comprimentos de onda menores de 276 a 285 nm. Na região do infravermelho, o espectro mostra vibração de estiramento comum do grupo –OH (2,8 a 3,0  $\mu$ m) (Sebrell e Harris, 1972).

#### II.2.5.2.2. Função antioxidante dos tocoferóis

Os tocoferóis, além da atividade vitamínica, possuem aplicação tecnológica em alimentos como antioxidantes naturais. Os antioxidantes sintéticos, apesar de serem eficazes, não são universalmente aceitos devido ao fato de sua segurança não estar totalmente comprovada (Schuler, 1990).

Foi feita uma comparação entre os antioxidantes naturais e sintéticos, apontando suas vantagens e desvantagens (Valenzuela e Nieto, 1996). Os antioxidantes sintéticos apresentam um menor custo e uma menor solubilidade em água em relação aos naturais.

Os tocoferóis possuem um grupo hidroxila fenólico essencial para sua ação antioxidante, que basicamente consiste em interromper a reação em cadeia dos radicais livres pela doação de 1 átomo de hidrogênio ao radical hidroperóxido. O radical resultante derivado do tocoferol é relativamente estável e cessa a reação em cadeia (Almeida, 2000). Do mesmo modo, os tocotrienóis têm atividade antioxidante similar aos respectivos tocoferóis (Clark et al., 1990).

### **II.2.5.3. Hidrocarbonetos**

De acordo com Evans et al. (1964), a fração de hidrocarbonetos da matéria insaponificável tem a seguinte composição: 4% de n-alcenos, mais de 50% de alcenos (escaleno) e, aproximadamente, 45% de hidrocarbonetos de cadeia ramificada.

O escaleno é um hidrocarboneto terpenóide que ocorre naturalmente em óleos de fígado de peixes. É o hidrocarboneto mais importante presente nas frações insaponificáveis de óleos e gorduras. É, normalmente, usado na sua forma natural ou hidrogenada em preparações cosméticas como agente emoliente (Mendes, 2002).

O escaleno é o maior componente da fração dos hidrocarbonetos e é o precursor biossintético do colesterol (Bondioli et al., 1993) e de outros esteróides. É incolor, pois possui suas ligações duplas não conjugadas.

Sua formação sintética ocorre através de uma reação enzimática do pirofosfato de farnesila, quando se junta a dois grupos farnesila (Allinger et al., 1978). Sua forma natural apresenta maior atividade que sua forma sintética.

### **II.2.6. Refino do óleo de soja**

Assim como a maioria dos óleos de outras fontes vegetais, o óleo de soja bruto possui compostos indesejáveis que podem ser prejudiciais à estabilidade oxidativa e à qualidade final do produto. As impurezas são, geralmente, de dois tipos: as solúveis em óleo e as insolúveis em óleo. As impurezas solúveis no óleo são mais difíceis de serem

removidas e, dentre elas, estão as principais: ácidos graxos livres, fosfatídeos, substâncias mucilaginosas, corpos coloridos, proteínas ou frações de proteína, tocoferóis, esteróis, hidrocarbonetos, cetonas e aldeídos. Essas impurezas podem estar na solução ou em suspensão coloidal. Algumas estão presentes em quantidades muito pequenas.

Nem todos os constituintes não-glicerídicos são indesejáveis. Os tocoferóis ajudam a proteger o óleo da oxidação, a qual tem um efeito prejudicial no gosto do óleo. Os esteróis são inodoros, insípidos, sem cor, estáveis ao calor. As outras impurezas, geralmente, são ruins para o gosto, o cheiro, a cor, à estabilidade ao calor e à estocagem e isso influi na utilidade do óleo (Brekke, 1987a).

Para a eliminação de todas estas impurezas, emprega-se o refino do óleo, consistindo numa série de operações (Erickson, 1983). O refino químico é o mais usado, por ser um processo bastante conhecido e versátil e, também, por poder ser aplicado a uma grande variedade de óleos (Kim et al., 1985).

Inicia-se com a etapa de degomagem com água, que irá remover a lecitina, os fosfatídeos e as gomas mucilaginosas que, quando hidratados, tornam-se insolúveis no óleo. A lecitina constitui 1,5 a 3% do óleo bruto e é separada por hidratação e centrifugação. Os ácidos graxos livres, corpos coloridos e os pró-oxidantes metálicos serão removidos na etapa de refino alcalino (Brekke, 1987a). Este produto, sem lecitina, é conhecido como óleo degomado e é usado na indústria química e alimentícia. Em seguida, faz-se a neutralização alcalina, onde serão removidos os ácidos graxos, metais, clorofilas e outros pigmentos, os fosfatídeos não hidratáveis residuais e parte dos tocoferóis, formando uma borra que é removida por centrifugação. O óleo neutro é lavado várias vezes para a remoção dos sabões residuais e, em seguida, centrifugado (Gunstone, 1983). A borra produzida é utilizada na fabricação de sabões e de rações.

Apesar do pré-tratamento com ácido fosfórico, degomagem ou refino cáustico para remover os fosfatídeos, ácidos graxos livres e alguns pigmentos, o óleo ainda continua contendo corpos coloridos (clorofilas, carotenóides), cheiro e várias impurezas que necessitam ser removidas até que o óleo chegue na cor e gosto aceitáveis. Algumas dessas impurezas remanescentes serão reduzidas, em suas quantidades, através de um processo chamado branqueamento, embora o termo mais apropriado seria tratamento de adsorção. O grau de branqueamento vai variar de acordo com o produto final que se deseja (Brekke,



1987b). A prática do branqueamento do óleo de soja quase sempre melhora o odor e sabor iniciais. Outra função é a de remover quantidades mínimas de materiais que podem causar problemas na próxima etapa do processo. Remoção de sabões residuais provenientes do refino alcalino do óleo por adsorção é um exemplo. O adsorvente deve remover os íons metálicos pró-oxidantes presentes na forma de sabões metálicos. Esses sabões irão causar problemas no processo de hidrogenação, como também no gosto e estabilidade do óleo desodorizado. O adsorvente também remove compostos sulfúricos, decompõe peróxidos e adsorve os aldeídos e cetonas resultantes da decomposição dos peróxidos (Brekke, 1987b). E, finalmente, como última etapa, tem-se a desodorização, que é um processo para eliminar substâncias que provocam odores ou sabores indesejáveis ao óleo. Quando se têm estas substâncias contidas no óleo, tem-se um produto final que é chamado de "óleo rançoso" ou "cheirando a peixe". Estes termos são vulgarmente usados para caracterizar um estado no óleo, adquirido pela falta de tecnologia na desodorização (Miyasaka e Medina, 1981).

Na desodorização, busca-se eliminar substâncias que, baseadas na grande diferença que existe na volatilidade, comparada aos componentes fixos do óleo de soja, podem ser combatidas em condições especiais. A desodorização baseia-se na destilação, em corrente de vapor, no qual as substâncias voláteis se separam do óleo não volátil.

O processo se dá em alta temperatura, baixa pressão absoluta, o que favorece na aceleração da destilação, protege o óleo contra oxidação, impede a hidrólise do óleo pela ação do vapor e diminui a quantidade necessária deste vapor. A estabilidade de um produto final depende da eliminação das substâncias voláteis indesejáveis, que são aquelas que resistiram ao tratamento da neutralização, portanto não se saponificaram, sendo conhecidas como insaponificáveis. Além destas, uma quantidade de ácidos graxos livres também são eliminados na desodorização.

As substâncias eliminadas pela desodorização são: os ácidos graxos livres (cujos pontos de ebulição de alguns estão na Tabela II.8, em função da temperatura); os peróxidos, que são instáveis, produtos de oxidação do óleo, e que se transformam em substâncias estáveis que provocam alteração no gosto e odor do óleo; cetonas e aldeídos; terpenos; ácidos graxos de baixo peso molecular (butírico, caprício), que transmitem fortes odores; além dos pigmentos naturais, cuja eliminação durante a desodorização indica relativa eficiência nesta etapa do processo. Junto a este grupo de substâncias, também são arrastados hidrocarbonetos, esteróis e tocoferóis, cuja presença no óleo não é prejudicial,

pelo contrário, já que estes últimos são antioxidantes naturais; um pouco de óleo neutro também é eliminado por arraste.

Portanto, o gosto, o odor, a cor e a estabilidade (o que significa uma duração maior ao óleo, antes de iniciar-se a rancificação) são fatores afetados pela desodorização. A alteração destes fatores não depende tão somente das substâncias que estão presentes naturalmente no óleo, como também daquelas que se formam durante o armazenamento e do próprio processamento.

**Tabela II.8:** Pontos de ebulição dos ácidos graxos saturados (Almeida, 2000)

Pressão mmHg	Pontos de Ebulição em °C						
	Cáprico	Caprílico	Capróico	Láurico	Mirítico	Palmítico	Estearico
1	61,7	87,5	110,3	130,2	149,2	167,4	183,6
2	71,9	97,9	121,1	141,8	161,1	179,0	195,9
4	82,8	109,1	132,7	154,1	173,9	192,2	209,2
8	94,6	121,3	145,5	167,4	187,6	206,1	224,1
16	107,3	134,6	159,4	181,8	202,4	221,5	240,0
32	120,8	149,2	174,6	197,4	218,3	238,4	257,1
64	136,0	165,3	191,3	214,6	236,3	257,1	276,8
128	152,5	183,3	209,8	234,3	257,3	278,7	299,7
256	171,5	203,0	230,6	256,6	281,5	304,6	324,8
512	192,5	225,6	254,9	282,5	309,0	332,6	355,2
760	205,8	239,7	270,0	298,9	326,2	351,5	376,1

A remoção dos materiais indesejáveis dependerá (Almeida, 2000):

- a) da pressão do vapor dos materiais a serem removidos;
- b) da pressão absoluta reduzida do processo;
- c) da temperatura;
- d) do tempo de desodorização;
- e) da quantidade de vapor direto em relação ao óleo;
- f) da eficiência do aparelho.

As condições a que normalmente são submetidos óleos em processos de desodorização são (Almeida, 2000):

- Pressão absoluta = 1 a 6 mmHg;
- Temperatura de desodorização = 210 a 270°C
- Tempo de residência para desodorização:
  - sistema descontínuo ou batelada (“batch”) = 2 a 6 h;
  - sistemas semi-contínuos ou contínuos = 15 a 120 minutos;
- Vapor direto (% em relação ao peso do óleo):
  - sistema descontínuo = 5 a 15%;
  - sistemas semi-contínuos ou contínuos = 1 a 5%
- Produtos em ácidos graxos livres:
  - alimentação, incluindo refinação física = 0,05 a 6%;
  - óleo desodorizado = 0,02 a 0,05%.

### **II.2.7. Destilado da Desodorização do Óleo de Soja (DDOS) – Matéria prima na obtenção de Vitamina E**

O DDOS, ou também conhecido como borra de soja, que é concentrada em tocoferóis e esteróis, é uma das correntes resultantes da desodorização, que normalmente é considerada como sendo um subproduto na produção de óleo de soja.

Como a desodorização é a etapa que sofre maior perda, em relação a qualquer um dos compostos, com 21 a 27% em relação aos tocoferóis, de 25 a 32% para os esteróis e 35 a 40% para o escaleno, isto demonstra que o DDOS constitui uma matéria-prima rica em compostos de alto valor agregado, enfatizando nosso interesse por este subproduto.

#### **II.2.7.1. Composição do DDOS**

Muitos autores estudaram a composição do DDOS, como pode ser observada na Tabela II.9 (Almeida, 2000).

As diferenças entre os valores obtidos pelos autores abaixo se devem aos diversos sistemas empregados para a desodorização e variações nos parâmetros do processo e sistemas utilizados na recuperação do destilado (Almeida, 2000). Na desodorização, gotas de óleo são arrastadas pelo vapor de saída, havendo uma perda de triglicérides da ordem de 0,6% (Dudrow, 1983; Gavin, 1981).

**Tabela II.9:** Características e composição do DDOS determinadas por vários autores

Características	A	B	C	D	E	F
Peso específico (g/ml)	0,9116	-	-	-	-	-
Sólidos totais (%)	95,26	-	-	-	-	-
Acidez (g ácido oléico/100 g)	37,09	44,8	-	-	-	50,4
Índice de saponif. (mg <sub>KOH</sub> /g)	159,40	120,2	-	-	-	-
Ácidos Graxos totais (%)	58,13-65,50	-	60,0-62,1	-	-	50,8
Ácidos Graxos livres (%)	37,09	44,8	36,0	39,7	33,0	-
Matéria insaponificável (%)	26,10-36,46	58,1	-	-	-	23,7
Tocoferóis totais (%)	8,51	12,74	7,6-8,7	12,4	14,5	-
α-tocoferol (%)	1,14	0,68	1,0-1,1	2,4	-	-
β-tocoferol (%)	-	0,18	0,2-0,4	-	-	-
δ-tocoferol (%)	2,75	4,73	2,0-2,4	2,5	-	-
γ-tocoferol (%)	4,62	7,16	4,2-5,0	7,7	-	-
Esteróis totais (%)	17,05	11,39	-	18,6	14,5	8,0
Campesterol (%)	4,17	2,13	-	-	-	-
Estigmasterol (%)	3,55	3,88	-	-	-	-
β-sistosterol (%)	9,33	5,38	-	-	-	-
Triglicérides (%)	-	-	4,0	-	16,7	17,2
Diglicérides (%)	-	-	-	-	16,2	-
Monoglicérides (%)	-	-	-	-	5,1	-
Hidrocarbonetos (%)	4,4	-	3,5-4,1	-	-	11,6

A Augusto (1988)

B Ramamurthi e McCurdy (1993)

C Contreras e Barata (1984)

D Woerfel (1981)

E Sheabar e Neeman (1987)

F Ruiz-Mendez et al. (1995)

O teor original de tocoferol do óleo bruto vai sendo reduzido, gradualmente, no decorrer das etapas de refino. O valor das perdas expresso em tocoferóis totais varia muito. O processo de refino por sua vez não altera significativamente a relação entre a concentração dos isômeros (Tabela II.10) (Almeida, 2000).

**Tabela II.10:** Conteúdo de tocoferóis nas diversas etapas de processamento do óleo de soja

Tocoferóis	Óleo de soja			
	Bruto <sup>a</sup>	Refinado <sup>a</sup>	Branqueado <sup>a</sup>	Desodorizado <sup>b</sup>
Tocoferóis totais (µg/g óleo)	1129-1452	726-773	845,9	760,4
α-tocoferol (%)	7,0-11,0	8,2-12,4	6,25	5,75
γ-tocoferol (%)	65,2-69,9	62,0-65,0	48,86	44,06
δ-tocoferol (%)	28,6-21,3	25,6-29,7	29,47	26,23

<sup>a</sup>Gutfinger e Letan (1974a)

<sup>b</sup>Nogala-Kalucka et al. (1993)

Gutfinger e Letan (1974a) estudaram a variação do teor de tocoferóis totais durante as diversas etapas de refino de óleo de soja e obtiveram os valores médios de tocoferóis (µg/g óleo): Bruto-1132µg/g óleo, Degomado-1116µg/g óleo, Neutralizado-977µg/g óleo, Branqueado-863µg/g óleo, Desodorizado-726µg/g óleo. Avaliaram também a concentração dos isômeros dos tocoferóis no óleo bruto original e no óleo refinado.

A perda de tocoferóis durante o refino para obtenção do óleo comestível é da ordem de 6% do teor de tocoferol total, ocorrendo, principalmente, no refino alcalino e branqueamento (Swern, 1964a). Na desodorização, as perdas dependem das condições do processo, sendo, às vezes, necessária a reincorporação de tocoferóis ao óleo refinado.

De acordo com Contreras (1984), de cada tonelada de óleo desodorizado pode ser obtido de 1 a 2 kg de DDOS, com rendimento de 0,1 a 0,3 kg de tocoferol, baseando-se na perda média de tocoferol durante a desodorização de 11 a 22 mg/100 g e uma porcentagem média de tocoferol no DDOS de apenas 6,68%.

### II.2.7.1.1. Composição do DDOS em ácidos graxos

Os ácidos graxos representam outra classe de compostos presentes no DDOS que segundo Nogala-Kalucka et al. (1993), faz-se necessário avaliar sua interdependência qualitativa e quantitativa em relação aos tocoferóis para se estabelecer um método adequado para o fracionamento destes compostos (Almeida, 2000).

Os ácidos graxos predominantes tanto no óleo de soja bruto, quanto no DDOS são, em ordem decrescente de concentração, o linoléico, o oléico e o palmítico, representando os principais compostos a serem separados do DDOS para a obtenção do concentrado de tocoferol (Augusto, 1988).

A Tabela II.11 apresenta a composição em ácidos graxos totais do óleo de soja bruto e do DDOS (Almeida, 2000).

**Tabela II.11:** Composição em ácidos graxos totais do óleo de soja bruto e do DDOS

Ácido graxo	Óleo de soja Bruto (%)		DDOS (%)	
	A	B	C	D
Laúrico (12:0)	-	<0,1	3,38	0,2
Mirístico (14:0)	0,06	<0,5	0,78	0,2
Palmítico (16:0)	9,7	7,0-12,0	19,39	15,8
Esteárico (18:0)	3,4	2,0-5,0	4,82	3,5
Oléico (18:1)	26,1	19,0-30,0	21,95	18,0
Linoléico (18:2)	51,3	48,0-58,0	40,23	55,9
Linolênico (18:3)	8,4	8,3-8,8	-	5,7
Araquídico (20:0)	-	<1,0	traços	0,2
Eicosenóico (20:1)	0,3	<1,0	7,56	-
Behênico (22:0)	0,3	<0,5	-	0,4
Linocérico (24:0)	-	-	-	0,2

A Nogala-Kalucka et al. (1993)

B Swern (1964b)

C Augusto (1988)

D Ramamurthi e McCurdy (1993)

Com o aumento quantitativo e qualitativo de ácidos de cadeia média no DDOS, quando comparado com óleo de soja, é possível notar um grande acréscimo de ácido

palmítico no DDOS, indicando uma certa facilidade de hidrólise dos triglicerídeos contendo este ácido graxo. Provavelmente, a sua posição na molécula do glicerol seja responsável por esta susceptibilidade (Augusto, 1988).

O ácido linolênico, pelo contrário, encontra-se em menor proporção no DDOS, fato que pode ser explicado de novo pela posição preferencial no carbono 2 da molécula do glicerol. É interessante notar que os ácidos palmítico, esteárico e oléico existem em maior proporção na forma livre, enquanto que os ácidos linoléico e linolênico parecem esterificados com esteróis, hidrocarbonetos e outros compostos, alguns destes ésteres podem ter sido formados durante o próprio processo de refino (Augusto, 1988).

#### II.2.7.1.2. Composição do DDOS em esteróis livres

Os esteróis são compostos que, também, estão presentes no DDOS. Sua extração do óleo apresenta grande interesse para a indústria farmacêutica devido a ser material fonte para a síntese de hormônios sexuais e vitamina D (Swern, 1964b). A recuperação pode ser realizada na matéria insaponificável do DDOS por cristalização fracionada. Os esteróis ocorrem nos óleos tanto na forma livre, quanto como ésteres dos ácidos graxos e também na forma de glicosídeos (Almeida, 2000).

O refino alcalino dos óleos também remove uma porção destes esteróis. Outra parte é removida na etapa de desodorização. Mas mesmo assim, pode-se dizer que o DDOS é outra fonte apreciável de esteróis, cuja concentração é igual ou cerca de quase o dobro da dos tocoferóis. Assim sendo, os esteróis, depois dos ácidos graxos, ocupam o segundo lugar em prioridade de remoção para a obtenção de um concentrado de tocoferol (Augusto, 1988).

De acordo com Augusto (1988), os esteróis livres do DDOS, determinados por cromatografia em fase gasosa, encontram-se na Tabela II.12.

**Tabela II.12:** Composição percentual de esteróis do DDOS

Esteróis	Porcentagem
Campesterol	24,45
Estigmasterol	20,85
$\beta$ -sitosterol	54,70

### II.2.7.1.3. Composição da matéria insaponificável do DDOS

Os componentes principais da matéria insaponificável do DDOS ficaram entre 26,10 e 36,46% segundo o método aplicado na determinação feita por Augusto (1988) e encontram-se na Tabela II.13.

Alguns resultados diferentes podem ser encontrados na composição da matéria insaponificável do DDOS, pois a composição do DDOS está em função do cultivo de soja processado, condições operacionais da desodorização e manejo posterior do DDOS.

**Tabela II.13:** Composição percentual da matéria insaponificável do DDOS

Componentes	Porcentagem (%)
Tocoferóis totais	28,21
$\alpha$ -tocoferol	4,96
Esteróis totais	56,24
Hidrocarbonetos	14,83

Com relação à matéria insaponificável do óleo bruto, a fração de esteróis corresponde a 60°C: 20% campesterol, 20% estigmasterol, 53%  $\beta$ -sitosterol e 7% misturas de  $\Delta^5$ -avenasterol e  $\Delta^7$ -estigmasterol (Almeida, 2000).

Na matéria insaponificável do óleo de soja também se encontra outra classe de compostos denominada álcoois triterpênicos, que consistem de compostos com estrutura de 5 anéis de ciclohexanos condensados contendo 30 átomos de carbono. Os álcoois triterpênicos correspondem a 14% da matéria insaponificável estando presentes a  $\beta$ -amirina, o ciclo artenol, o 24-metileno cicloartenol e o ciclobranol (Swern, 1964b).

Os hidrocarbonetos representam outra classe de compostos orgânicos encontrados na matéria insaponificável do óleo de soja bruto, sendo o escaleno ( $C_{30}H_{50}$ ) o mais importante, um hidrocarboneto altamente insaturado. Embora sua estrutura assemelha-se à de um carotenóide, o composto não apresenta cor devido ao fato de suas ligações duplas não serem conjugadas. Esta classe de compostos representa de 5 a 22 mg/100 g de óleo de soja e é concentrada na etapa da desodorização, quando são removidos juntos com outros compostos voláteis.



O DDOS contém cerca de 8,8% de hidrocarbonetos, 50% de escaleno, sendo uma mistura composta por 4,2% de compostos com 29 a 31 átomos de carbono e o restante dos compostos apresentam número de carbonos inferior a 29 e superior a 31 (Evans et al., 1964).

#### II.2.7.1.4. Composição dos tocoferóis individuais do DDOS

Os tocoferóis individuais existentes numa amostra de DDOS (Augusto, 1988) foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e sua distribuição percentual se encontra na Tabela II.14.

O contribuinte principal é o  $\gamma$ -tocoferol, sendo que o  $\alpha$ -tocoferol (vitamina E) corresponde a 13,4% dos tocoferóis totais do DDOS.

**Tabela II.14:** Composição percentual de tocoferóis do DDOS

Tocoferóis	Porcentagem (%)
$\alpha$ -tocoferol	13,40
$\beta$ -tocoferol	n.q.
$\gamma$ -tocoferol	54,30
$\delta$ -tocoferol	32,30

n.q. = não quantificável

#### II.2.8. Informativo de mercado (Fonte: <http://www.aboissa.com.br/palma/cotdia.htm>)

##### Valor do Óleo de Soja Bruto Degomado (em 08/07/2004):

**Compra:** R\$ 1.700,00/ton

**Venda:** R\$ 1.790,00/ton

### II.3. MATÉRIA PRIMA PARA A OBTENÇÃO DA PRÓ-VITAMINA A – O ÓLEO DE PALMA (Fontes: <http://www.aboissa.com.br/palma/palma10.htm> e Malaysian Palm Oil Promotion Council Latin America)

### **II.3.1. Óleo de Palma**

A palma, *Elaeis guineensis*, também chamada de “palmeira do dendê” produz um rendimento em óleo de aproximadamente 3700 kg/hectare, anualmente. Em comparação com os rendimentos do óleo de soja 389 kg/hectare e do óleo de amendoim 857 kg/hectare, estes dois últimos são muito baixos quando comparados com o óleo de palma.

As áreas produtoras no Brasil são encontradas no Pará, Amazonas, Amapá e Bahia, sendo o Pará o maior produtor de óleo de palma do Brasil e é onde se concentra mais de 80% da área plantada. Nessa região ocorre maior flutuação em energia solar, temperatura do ar, umidade atmosférica (distribuição das chuvas), que é o elemento climático de maior variação espacial e de maior repercussão na produtividade do dendê nesta região.

### **II.3.2. Processamento de Refino Físico**

O óleo de palma bruto deve ser refinado com padrões aceitos internacionalmente para óleos comestíveis (Codex Alimentarius), antes do seu uso como alimento. O refino remove os ácidos graxos livres, cor e material com mau cheiro, que estão presentes no óleo bruto. O refino físico (ou a vapor) é a técnica mais amplamente utilizada. O refino físico significa o pré-tratamento do óleo bruto com ácido fosfórico alimentício para a remoção das impurezas e, então, é alvejado seguido de filtração a vácuo. Depois de pré-tratado, o óleo é destilado a vácuo em um desodorizador para a remoção dos ácidos graxos livres e materiais odoríferos. O óleo de palma refinado, clarificado e desodorizado tem como cor o amarelo dourado.

### **II.3.3. Fracionamento**

Por causa da sua versátil composição em ácidos graxos e de triglicerídeos, o óleo de palma, presta-se através de processamento, para a produção de uma grande variedade de produtos. O fracionamento tira proveito das características do óleo de palma quando da fusão de triglicerídeos, produzindo oleína de palma e frações de estearinas sólidas. Mais adiante, os processos de fracionamento resultam no comumente usado “double olein” de

palma fracionada (líquida) ou fração intermediária de palma, utilizada principalmente, em gorduras de confeitaria industrial.

Sendo utilizados principalmente para a indústria de alimentos, o óleo de palma e de palmiste devem ter manuseios e armazenagem adequados, para que não haja qualquer alteração na qualidade e propriedades do produto na entrega ao consumidor.

### **II.3.4. Propriedades Nutricionais do Óleo de Palma e seus Derivados**

O objetivo dos estudos das propriedades nutricionais do óleo de palma e seus derivados tem sido entender os efeitos do óleo de palma no fator de risco da doença coronária, câncer e os papéis fisiológicos de seus componentes secundários. Isto faz do óleo de palma e seus derivados um dos óleos mais extensivamente pesquisados no mundo de hoje.

#### **II.3.4.1. Ácidos graxos do Óleo de Palma**

Como outros óleos e gorduras comestíveis, o óleo de palma e seus derivados, por exemplo, a oleína de palma e a estearina de palma, são facilmente absorvidas e utilizadas, normalmente, no processo metabólico. Cada grama do óleo concentrado tem uma densidade de energia equivalente a nove calorias e é, então, fonte alimentícia útil que satisfaz as exigências diárias de energia. O óleo de palma tem uma composição de ácidos graxos que é de aproximadamente 51% insaturada e 49% saturada, enquanto que a oleína de palma é até mais insaturada (cerca de 56%). Esta composição de óleo provê para nossa exigência diária de ácido graxo essencial na forma de 11% de conteúdo de ácido linoléico. Considerando-se que é um óleo comestível dietético de origem vegetal está, essencialmente, livre de colesterol. Sua composição natural de ácido graxo também requer uma mínima modificação química para uso em uma grande variedade de formulação alimentícia. Isto é vantajoso, em relação a outros óleos comestíveis líquidos, pois estes requerem hidrogenação (resultando na formação de ácidos graxos trans), fato este que pode estar danificando a saúde humana.

Um estudo mostrou que, fazendo-se uso de óleo de palma e oleína em dietas, não há elevação do nível de colesterol no sangue e, sim, um aumento na quantidade de

colesterol bom (HDL-C), modulando o de baixa densidade, o colesterol ruim (LDL). O colesterol de alta densidade (HDL) é um protetor contra doenças coronárias. Também foi mostrado que uma dieta enriquecida com óleo de palma tem uma tendência em reduzir a coagulação do sangue.

Basicamente, o óleo de palma e seus derivados se comportam como "gorduras neutras" na resposta colesterolêmica. Além disso, o óleo de palma, quando utilizado em muitas formulações alimentícias, não requer nenhuma hidrogenação e é livre de ácidos graxos trans. Estes ácidos graxos trans foram, recentemente, reportados por elevar o LDL- colesterol ruim e por reduzir o HDL- colesterol benéfico.

#### II.3.4.2. Componentes secundários do Óleo de Palma

À parte dos ácidos graxos do óleo de palma, seus componentes secundários são inigualáveis em propriedades nutricionais. Os mais importantes destes são a vitamina E da palma (tocoferol e tocotrienóis) e o carotenóide (principalmente alfa e beta-carotenos).

A vitamina E da palma age como um antioxidante biológico que protege contra a oxidação acentuada e o processo de arteriosclerose. Os tocotrienóis foram mostrados como reguladores de colesterol no sangue e que também poderiam ajudar a explicar a neutralidade do óleo de palma no enriquecimento das dietas. Os tocotrienóis também estão sendo investigados ativamente, especialmente para as propriedades anticancerígenas, principalmente no câncer mamário.

O óleo de palma bruto é a fonte mais rica da natureza em carotenóides, com concentrações na ordem de 700-1000 ppm. Por exemplo, isto é aproximadamente 15 vezes mais que aquele presente em cenouras. O principal carotenóide em óleo de palma é o beta-caroteno (55%), alfa-caroteno (35%) e, em porcentagens menores, o licopeno, o fitoeno e os zeacarotenos (Tabela II.15). Este carotenóide de palma natural tem propriedades antioxidantes e anticancerígenas. A propriedade mais interessante dele, é a de pró-vitamina A.

O óleo de palma e seu derivado líquido, a oleína de palma, são consumidos mundialmente como óleo de cozinha e como componente de margarinas e *shortenings* (gorduras especiais). Estes óleos também estão incorporados em misturas de gorduras, utilizadas na fabricação de uma variedade de produtos alimentícios, como também na

preparação de alimentos domésticos. O óleo de palma, como outros óleos vegetais, é livre de colesterol. Tendo um nível natural de saturação moderado, não requer hidrogenação para uso em componentes gordurosos para alimentos, e como tal, não contém ácidos graxos trans (prejudiciais à saúde).

**Tabela II.15:** Carotenos em Óleo de Palma Vermelho

Carotenos	Composição (%)
Fitoeno	1,27
Fitoflueno	0,68
Cis- $\beta$ -caroteno	0,68
$\beta$ -caroteno	56,0
$\alpha$ -caroteno	35,2
cis- $\alpha$ -caroteno	2,49
$\gamma$ -caroteno	0,33
$\xi$ -caroteno	0,69
$\delta$ -caroteno	0,83
Neurospereno	0,29
$\beta$ -zeacaroteno	0,74
$\alpha$ -zeacaroteno	0,23
licopeno	1,30
TOTAL (ppm)	500-700

A oleína de palma contém uma mistura de ácidos graxos poliinsaturados, monoinsaturados e saturados. As respectivas concentrações são: 44% de ácido oléico, 10% de ácido linoléico, 40% de ácido palmítico e 15% de ácido esteárico. São invertidas as concentrações de palmítico e ácidos oléicos em óleo de palma não fracionado, ou seja, 44% e 40%, respectivamente.

Os triglicédeos de óleo de palma levam predominantemente o ácido linoléico (um ácido graxo essencial) na posição 2, a qual favorece a absorção e disponibilidade para uso no organismo.

### II.3.5. Usos do Óleo de Palma

Os produtos do óleo de palma são processados, normalmente, para alcançar uma larga faixa de propriedades, o que possibilita o seu uso na maioria das formulações que requerem um componente gorduroso. O uso de vários processos tecnológicos, incluindo fracionamento, mistura, interesterificação e hidrogenação permitem ao refinador fazer produtos sob encomenda, com a finalidade de satisfazer as exigências dos fabricantes de produtos alimentícios para consumo final, tais como margarinas, biscoitos, gorduras para sorvetes, chocolates e outros. As características físicas e químicas destes produtos podem diferir, significativamente, no maior intercâmbio com a maioria das matérias-primas usadas na indústria de óleos e gorduras.

A oleína, fração líquida do óleo de palma, é um excelente óleo doméstico para uso geral em muitos países tropicais e subtropicais. É extremamente estável a altas temperaturas durante a fritura, tem menos tendência para enfumaçar, espumar ou formar polímeros pegajosos insalubres. A oleína de palma também é um bom auxiliar para ser misturado com outros óleos vegetais e gorduras.

O óleo de palma é um ingrediente ideal para a fabricação de margarina. Sua larga faixa de teores de gorduras sólidas, aliado à capacidade dos refinadores em produzir diferentes tipos de produtos, faz do óleo de palma uma matéria-prima mais versátil para a produção de margarina. Ao contrário dos óleos líquidos, o óleo de palma dará o conteúdo de sólidos e textura exigidos sem a necessidade de hidrogenação, o que produz ácidos graxos trans, que são nutricionalmente danosos. Assim, quando é utilizado o óleo de palma na margarina, o produto final pode ser produzido para sua aplicação específica.

Excelentes *shortenings* de qualidade, com uma larga faixa de aplicações, são hoje produzidos com óleo de palma e seus derivados. Estes *shortenings*, baseados em palma, são adequados para fazer pães, bolos, massas, cremes e outros produtos de panificação. Novamente, quase nenhuma hidrogenação é requerida quando o óleo de palma e seus derivados tornam-se parte como ingrediente principal. A aplicação do produto pode ser ainda mais estendida quando o óleo de palma é utilizado em combinação com estearinas de palma com características diferentes de ponto de fusão.

Através da otimização das condições de fracionamento, podem ser produzidos vários graus de frações intermediárias de óleo de palma com diferente conteúdo sólido-

gorduroso e diferentes características de ponto de fusão. Estes têm aplicações na indústria de confeitaria, na qual eles substituem parcialmente ou completamente a manteiga de cacau.

O óleo de palma é, atualmente, um ingrediente comum na fabricação de sorvetes. A gordura do leite, ingrediente tradicional em sorvete, é substituída pelo óleo de palma em combinação com o óleo de palmiste. Um sorvete cremoso, com excelentes qualidades de palatabilidade, é produzido facilmente por esta substituição.

Uma mistura de gorduras que inclui óleo de palma, óleo de palmiste e outras gorduras são usadas para substituir a gordura do leite nos cremes não-lácticos. Isto também oferece vantagens em termos de durabilidade nas prateleiras (maior durabilidade à oxidação).

Destacando-se outros usos do óleo de palma, a estearina de palma e oleína do palmiste são excelentes matérias-primas na fabricação de sabões. Sabões são misturas de sais de sódio e ácidos graxos derivados de óleos e gorduras, através de saponificação química com soda cáustica. É possível produzir sabões que têm poder superior de espuma e cor, quando derivados da palma, comparados à maioria das fontes tradicionais, inclusive o sebo. Os ácidos graxos puros da palma também são utilizados para fazer sabões brancos de boa qualidade, onde as impurezas são removidas durante a preparação da matéria-prima. Ela também pode se misturar facilmente com outras matérias-primas na fabricação de sabões, que tem como resultado oferecer maior flexibilidade aos fabricantes. Exemplos de misturas habituais para produzir sabões brancos de qualidade superior são 70 a 80% de palma e 20 a 30% de ácidos graxos do palmiste.

O óleo epoxidado é extensivamente utilizado como planificador e estabilizador. Os planificadores aumentam a durabilidade de um plástico, enquanto o estabilizador reduz a taxa de degradação do plástico induzida pela luz, calor ou microorganismos.

Os ácidos, normalmente, são produzidos por hidrólise de gordura a alta temperatura. O óleo de palma é comparável em qualidade àqueles produtos produzidos com sebo. Estes ácidos de palma têm um conteúdo baixo de insaponificáveis, que é um importante indicador de qualidade. Os ácidos têm várias aplicações: na indústria de aromas e fragrâncias, em confeitarias e produtos de padaria e, ainda, como agentes de lubrificação. Os ácidos baseados na palma são utilizados como auxiliares na indústria da borracha, uma vez que eles têm um efeito plastificador amaciante. Eles agem como agentes lubrificantes e

aceleradores na vulcanização. Também, as velas feitas com ácidos de palma têm vida útil por muito mais tempo, pois, produzem menos fumaça e gotejam menos que a cera baseada em produtos de petróleo. Os ácidos, tais como o láurico, mirístico, palmítico e esteárico da mais alta qualidade, são freqüentemente utilizados em cosméticos que indicam a boa qualidade para ensaboamento, condição de limpeza e brilho. Ésteres graxos são produzidos pela esterificação de ácidos graxos com álcool ou pelos álcoois de triglicerídeos. Estes têm aplicações em várias indústrias, inclusive tecidos, cosméticos, farmacêuticos, plásticos e lubrificantes.

A estearina de palma é uma fonte econômica e satisfatória de matéria-prima para a produção de metil-ésteres alfa-sulfonados, que são excelentes surfactantes. As estearinas de palma derivadas de metil-ésteres alfa-sulfonados têm propriedades de detergentes comparáveis com os detergentes de origem petroquímica.

Os óleos vegetais têm uma história de uso como substitutos do diesel. Ésteres metílicos baseados na palma (diesel de palma) sofreram extensas provas para este propósito. Máquinas que partem a frio, com conteúdo de partículas de carbono reduzido e menos produção de fumaça são características vantajosas do diesel de palma. Além disso, a máquina não requer nenhuma modificação para funcionamento. À parte do diesel de palma, estudos recentes demonstraram que o óleo de palma bruto pode ser usado diretamente como combustível para veículos de corrida, que andaram normalmente através de algumas modificações feitas pelos engenheiros.

São produzidas misturas de 10-30% de glicerol e água (água-doce) durante a divisão da gordura para a produção de ácidos graxos ou alcoolizes de triglicerídeos. A água-doce pode ser processada para a obtenção do puro glicerol mais adiante. O glicerol graduado da farmacopéia é alcançado através do tratamento adicional com carbono ativado. O glicerol é um subproduto importante na indústria óleoquímica da palma. É freqüentemente utilizado como um componente para produtos farmacêuticos, como umectante em cosméticos e tabacos, como ingredientes na produção de explosivos e emulsificadores alimentícios (mono e diglicerídeos).



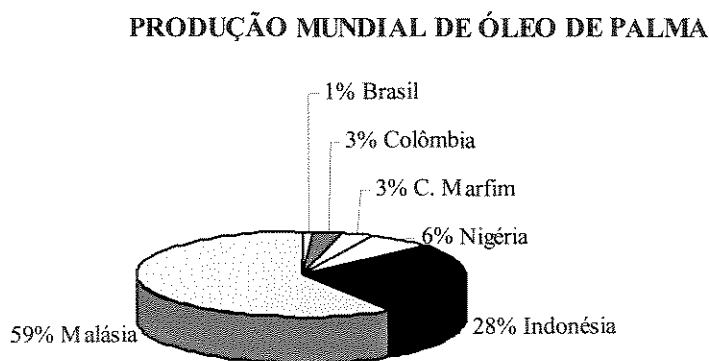
### II.3.6. Óleo de Palma no Comércio Mundial

A Malásia é o maior produtor e exportador de óleo de palma do mundo. Em 1999, respondeu por 9,70 milhões de toneladas (51%) de uma produção mundial de 19,27 milhões de toneladas, (42%) das exportações totais (8,05 milhões de toneladas). A produção de óleo de palma por hectare continua crescendo. Baseado na tendência existente (Tabela II.16), a média de produção na Malásia e Indonésia será trocada. A média mundial de produtividade de óleo de palma deverá chegar a 4 toneladas por hectare no ano 2008.

**Tabela II.16: Produtividade de Óleo de Palma (por ton/ha/ano)**

Anos	Malásia	Indonésia	Brasil	Nigéria	Mundial
1973/77	3,38	2,90	1,40	1,96	2,46
1978/82	3,61	3,31	2,09	1,74	2,88
1983/87	3,47	3,84	2,08	1,88	3,07
1988/92	3,49	3,72	1,86	2,18	< 3,14
1993/97	3,64	3,60	1,94	2,15	3,26
1998/02	3,69	3,75	2,18	2,25	3,38
2003/07	3,72	3,80	2,30	2,29	3,40
2008/12	3,81	3,87	2,40	2,33	3,46

A Figura II.5 mostra como está dividida a produção mundial de óleo de palma, entre os países produtores.



**Figura II.5.** Produção Mundial de Óleo de Palma (Fonte: <http://www.aboissa.com.br/palma/palma10.htm>)

Na Tabela II.17, são apresentadas as especificações do óleo de palma bruto e na Tabela II.18, são apresentadas as especificações do óleo de palma refinado.

**Tabela II.17:** Especificações do óleo de palma bruto

<b>ÓLEO DE PALMA BRUTO</b>	
Índice de Iodo (Wijs) (%)	52 - 55
Ácidos Graxos Livres (ppm)	1,5 - 3,0
Carotenos (ppm)	650 - 800
Tocoferóis (ppm)	600 - 800
Umidade e Impurezas (máx.)	0,5
Índice de Peróxido (meq/kg)	3 - 6
Ferro (ppm)	3 - 6
Cobre (ppm - máx.)	0,08
<b>CURVA DE SÓLIDOS (NMR)</b>	
10°C (%)	30 - 36
20°C (%)	9 - 15
25°C (%)	6 - 12
30°C (%)	4 - 8
35°C (%)	2 - 5
<b>PRINCIPAIS ÁCIDOS GRAXOS - GLC (%p/p)</b>	
C16:0 (%)	40,5 - 42,0
C18:0 (%)	4,5 - 5,2
C18:1 (%)	40 - 44
C18:2 (%)	9 - 10

**Tabela II.18:** Especificações do óleo de palma refinado

<b>ÓLEO DE PALMA REFINADO</b>	
Índice de Iodo (Wijs) (%)	52 - 55
Ácidos Graxos Livres (%)	0,05
Índice de Peróxido (meq/kg – máx.)	1
Ferro (ppm - máx.)	0,2
Fósforo (ppm - máx.)	3
<b>CURVA DE SÓLIDOS (NMR)</b>	
10°C (%)	32 - 36
20°C (%)	10 - 15
25°C (%)	6 - 12
30°C (%)	4 - 8
35°C (%)	2 - 5
<b>PRINCIPAIS ÁCIDOS GRAXOS - GLC (%p/p)</b>	
C16:0 (%)	40,5 - 42,0
C18:0 (%)	4,5 - 5,2
C18:1 (%)	40 - 43
C18:2 (%)	9 - 10
TRANS (%)	0

**II.3.7. Informativo de mercado** (Fonte: <http://www.aboissa.com.br/palma/cotdia.htm>)**Valor do Óleo de Palma Bruto – Integral (em 08/07/2004)****Compra:** R\$ 1.800,00/ton**Venda:** R\$ 1.900,00/ton**II.4. A DESTILAÇÃO MOLECULAR – DEFINIÇÃO DO PROCESSO**

Destilação molecular é um caso especial de evaporação, a qual ocorre em pressões extremamente baixas, de modo que o efeito do vapor gerado sobre o líquido, praticamente, não influencia a taxa de evaporação e o fator de separação, desde que a superfície de evaporação e a superfície de condensação estejam separadas entre si a uma distância da magnitude do livre percurso médio das moléculas evaporadas, ou seja, as moléculas evaporadas atingirão o condensador facilmente, pois encontrarão um percurso relativamente desobstruído (Batistella, 1996). Por esse motivo, a destilação molecular é considerada um processo de não equilíbrio (Hickman, 1943).

A destilação molecular encontra utilidade na separação e purificação de materiais sensíveis termicamente ou de alto peso molecular (Erciyes et al., 1987).

Na destilação convencional, em qualquer instante, a superfície do destilando é uma amostra verdadeira do líquido (devido à alta turbulência presente na fase líquida) e a difusão das moléculas voláteis para a superfície é rápida em comparação com a velocidade de evaporação. Já na destilação molecular, o fluxo do líquido destilando é extremamente “bem comportado”; aí a convecção devido à ebulição não existe, e a difusão é dificultada pela viscosidade alta e pelos pesos moleculares elevados. Para que a destilação molecular seja eficiente, é necessário haver a renovação mecânica do filme superficial onde ocorre a evaporação. Isto pode ser feito de três formas: pela agitação vigorosa do líquido, pelo fluxo gravitacional ou pelo espalhamento mecânico do líquido (Perry e Chilton, 1980 e Batistella, 1996).

Os destiladores moleculares são, basicamente, constituídos por um evaporador (onde o destilando é espalhado em uma fina camada – cerca de décimos de milímetro) com facilidades para aquecimento e por um condensador, com facilidades para resfriamento (normalmente, colocado muito próximo do evaporador, a alguns centímetros). Ambos devem operar sob pressão da ordem de 0,001 a 0,0001 mmHg. Os sistemas periféricos são constituídos de bombas dosadoras, bombas succionadoras, ambas responsáveis pelo fluxo de material no destilador, e de um sistema de geração de vácuo constituído, normalmente, por dois ou mais estágios (Batistella, 1996).

#### **II.4.1. Contribuições da literatura – Destilação Molecular**

Como já se sabe, a destilação molecular é um método muito importante na separação de materiais sensíveis ao calor, de alto peso molecular, pela qual a decomposição térmica pode ser evitada ou reduzida a um mínimo. Com o desenvolvimento de novos produtos nas mais variadas categorias da Indústria Química nos dias de hoje, houve a necessidade de se recorrer a uma tecnologia nova para a purificação ou separação de tais substâncias, geralmente muito complexas. Vários pesquisadores, na verdade, já começaram a estudar os tópicos teóricos e cinéticos e a tentar fazer um *design* de um equipamento para a destilação molecular há décadas (Holló et al., 1971).

Neste trabalho de tese, irá se fazer um apanhado geral da evolução do processo de destilação molecular e, posteriormente, focar a obtenção dos produtos de interesse: os tocoferóis e os carotenos.

Desde 1991, o Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) da FEQ/UNICAMP tem trabalhado e realizado importantes desenvolvimentos nesta área de destilação molecular, sendo uma das referências internacionais no assunto.

Este grupo de trabalho tem publicado vários trabalhos nesta área. Uma descrição do processo de destilação molecular foi feita por Batistella e Maciel (1996a), para mostrar as principais aplicações para processos químicos. Foi descrito o processo de transferência de massa e calor no filme líquido para ambos os destiladores moleculares: o de filme descendente e o centrífugo. O líquido flui no evaporador rotativo cônico do destilador centrífugo e no evaporador cilíndrico do destilador de filme descendente. As equações que caracterizam ambos os processos são os balanços de massa, energia e momento e a taxa de evaporação de Langmuir. As equações foram desenvolvidas pelo método de diferenças finitas. Foi estudado, também, o efeito de vários parâmetros para sistemas binários. Foi realizada uma análise comparativa entre os equipamentos: destilador molecular de filme descendente e destilador molecular centrífugo. Em outro trabalho, Batistella e Maciel (1996b) mostraram análises de sensibilidade paramétrica da destilação molecular para os dois tipos mais importantes de equipamentos de destilação (centrífugo e de filme descendente). Batistella e Maciel (1996c) avaliaram a aplicação da destilação molecular nas separações de produtos de química fina.

Batistella (1996), em sua dissertação de mestrado, apresentou os fundamentos da destilação molecular e fez a modelagem matemática e simulação deste processo para o destilador de filme descendente e para o destilador molecular centrífugo, a fim de conhecer e entender as variáveis de operação e suas inter-relações. Também foi validado o modelo desenvolvido, considerando o sistema dietilftalato-dietilsebacato para o destilador molecular centrífugo e o sistema dibutilftalato-dibutilsebacato para o destilador molecular de filme descendente, pois estes sistemas são ideais sob o ponto de vista termodinâmico.

Uma análise comparativa entre ambos os equipamentos, enfatizando características particulares entre eles, como por exemplo, tempos relativos de destilação, condições e perfis de temperaturas, etc, foi feita por Batistella e Maciel (1996d). Este

trabalho foi inédito na literatura. Em outro trabalho, Batistella e Maciel (1997a) apresentaram uma comparação usando destiladores centrífugos operando em cascata e em refluxo.

- **Recuperação de Tocoferóis – Destilação Molecular**

Smith (1967) mostrou que o DDO vegetais podem ser saponificados e acidulados para converter os glicerídeos e outros ésteres em ácidos graxos livres e álcoois livres. Os ácidos graxos livres são esterificados com um álcool monohídrico de baixo peso molecular em presença de um catalisador ácido. Os fitoesteróis são precipitados e cristalizados pela adição de água à mistura, e os tocoferóis são removidos dos ésteres de ácidos graxos por destilação molecular.

Ramamurthi e McCurdy (1993) e Ghosh e Bhattacharyya (1996) desenvolveram um processo via enzimática na etapa de esterificação, e a seguir, separou os ésteres formados por meio de uma destilação sob alto vácuo. Por estes processos conseguiram atingir uma concentração de aproximadamente 30% de tocoferóis.

Schwarzer et al. (1996) estudaram um método de concentrar tocoferóis e/ou esteróis a partir de tocoferol e/ou esterol contidos em misturas graxas e/ou derivados dessas misturas, no qual a mistura é submetida a uma destilação fracionada e a uma destilação molecular. Com este método, conseguiu-se obter acima de 90% de tocoferóis e/ou 80% de esteróis livres, a partir destas misturas, após apenas duas etapas.

Fizet (1996) e Barnicki et al. (1997) mostraram processos onde se utilizam o DDO e esterificam em condições de elevadas temperaturas para gerar ésteres de elevado peso molecular. Após várias etapas de destilação molecular obtém-se tocoferóis e fitoesteróis. Prossegue, então, um processo de adsorção com amberlite ativada, até obter-se tocoferóis com teores acima de 95 %.

Baird (1997) utilizou um processo onde, após várias etapas de destilação sob alto vácuo, obteve-se tocoferóis e fitoesteróis, separadamente, porém em concentrações não muito elevadas (20 a 30% de tocoferóis).

No trabalho de Batistella et al. (2002a), resultados importantes a partir de simulações foram apresentados, mostrando a potencialidade do processo de destilação

molecular na recuperação de vitamina E a partir de óleos vegetais. Foram considerados dois tipos de destiladores moleculares: o de filme descendente e o centrífugo. Os resultados enfatizam o grau de recuperação e os fatores que influenciam substancialmente a performance dos destiladores moleculares, assim como a vazão de alimentação, tempo de residência e temperatura de processo. Além disso, foi mostrado que cada tipo de destilador opera sob tempo de residência e temperatura específicos. Entretanto, uma análise cautelosa deve ser realizada a fim de determinar o melhor equipamento e as condições operacionais para a obtenção de produtos com alta qualidade e concentração e reduzidos problemas de decomposição térmica do material. O caso estudado foi para a recuperação de vitamina E (tocoferóis), a partir do destilado da desodorização do óleo de soja.

Xu et al. (2002) usaram a destilação molecular na purificação de lipídeos estruturados, produzidos a partir de óleo de colza com ácido cáprico (acidólise enzimática) e de óleo de peixe com tricaprina. Os lipídeos estruturados, obtidos a partir da acidólise enzimática, geralmente contêm uma larga proporção de ácidos graxos livres, de cadeias médias e longas. Duas etapas de destilação molecular foram aplicadas para remover estes ácidos graxos livres. Vários parâmetros foram otimizados, como temperatura do evaporador, vazão de alimentação usando a metodologia de superfície de resposta e dois modelos foram obtidos, levando-se em consideração a quantidade de ácidos graxos livres no produto residual e, também, a perda de tocoferol a partir do óleo de partida. No geral, em condições que resultam em um menor conteúdo de ácidos graxos livres, acarreta uma maior perda de tocoferóis.

Como o ácido gama-linolênico tem a função fisiológica de modular a reação imunológica e inflamatória, Kawashima et al. (2002) produziram triacilglicerol, rico em 1,3-dicapriolil-2-gama-linolenil glicerol (CGC), a partir de um óleo rico em ácido gama-linolênico (cerca de 45,4% p/p), o qual foi preparado a partir da hidrólise do óleo de borragem com a lipase *Candida rugosa* (primeira etapa) e da acidólise da mistura do óleo rico em ácido gama-linolênico/ácido caprílico (1:2 p/p), usando a lipase *Rhizopus oryzae* (segunda etapa). A reação converteu os acilgliceróis parciais em triacilgliceróis estruturados e tricaprilina e produziu 44,5 %mol de CGC, baseado no conteúdo total de acilgliceróis. Não somente os ácidos graxos livres contidos na mistura de reação, como também parte da tricaprilina e acilgliceróis parciais, foram removidos por destilação

molecular. A destilação resultou em um aumento do conteúdo de CGC no produto purificado de 52,6 %mol.

Rohr e Trujillo-Quijano (2002) patentearam um processo para a extração e a concentração de substâncias insaponificáveis, contendo vitaminas e pró-vitaminas lipossolúveis, fatores do crescimento e hormônios animais e vegetais, a partir dos resíduos da industrialização de produtos animais ou vegetais. Este processo não requer o uso dos solventes. Seu objetivo principal é obter a separação destes "produtos valiosos", por meio da destilação/evaporação a alto vácuo e a produção de ácidos graxos e outros ácidos orgânicos de alta qualidade, uma vez que a recuperação da fração insaponificável dos resíduos da industrialização dos produtos animais ou vegetais, é de grande interesse comercial. Isto é devido ao fato que "os produtos valiosos", têm, em muitos casos, atividade vitamínica, como os tocoferóis, esteróis, carotenóides, vitamina A, vitamina K, vitamina D, enquanto que outros produtos apresentam propriedades que reduzem o colesterol, como os esteróis, tocotrienóis, escualeno, etc.; ou ainda propriedades antioxidantes, como os tocoferóis, tocotrienóis; e, também, propriedades anticarcinogênicas, como os tocotrienóis, esteróis, licopeno, e alfa-caroteno. Alguns outros produtos são usados como uma estrutura para a síntese química, como por exemplo, os esteróis para a síntese de hormônios, síntese da vitamina D e outros produtos que têm propriedades nutracêuticas e cosmeceúticas.

Moraes et al. (2003, 2004b) usaram o simulador DISMOL para determinar as melhores condições operacionais que regem um trabalho experimental. Entretanto, este simulador necessita de diversas propriedades físico-químicas (normalmente disponíveis experimentalmente), mas muitas vezes são muito difíceis de encontrá-las, devido à complexidade dos componentes envolvidos. Então, suas determinações devem ser feitas através de correlações e/ou predições, a fim de ter uma melhor caracterização do sistema a ser estudado. Neste trabalho, foi feito um estudo para determinar estas propriedades, a fim de poder avaliar a recuperação de tocoferóis (vitamina E), usando o simulador DISMOL. A matéria-prima usada foi o destilado da desodorização do óleo de soja bruto (DDOS). Com este procedimento, foi possível também determinar as melhores condições operacionais para o trabalho experimental, analisando os perfis obtidos a partir destas simulações, para o destilador de filme descendente.



Hirota et al (2003) utilizaram a destilação molecular para separar tocoferóis e esteróis dos ésteres esterilicos (steryl esters), di e triacilgliceróis, partindo-se do destilado de desodorização do óleo de soja (DDOS). Eles purificaram a fração de ésteres esterilicos, obtidos após o tratamento de hidrólise catalisada por uma lipase (*Candida rugosa*) dos acilgliceróis. Baseado em estudos de vários fatores, como os que afetaram a hidrólise, foram determinadas as condições de reação. Os ésteres esterilicos, obtidos após a hidrólise dos acilgliceróis, foram purificados com sucesso, através da destilação molecular, obtendo 97,3% de pureza e 87,7% de recuperação.

Torres et al. (2003) realizaram uma reação de etanolise do óleo de peixe, catalizada pela lipase *Pseudomonas cepacia*, a fim de um enriquecimento seletivo de resíduos dos ácidos graxos ômega-3 no produto (acilgliceróis). A destilação molecular foi usada para remover os ésteres etilicos do produto. Uma re-esterificação do produto (acilgliceróis) com ácido linoléico conjugado foi estudada na presença de 3 lipases comerciais. Foram reportados os melhores resultados obtidos.

#### • **Recuperação de Carotenos – Destilação Molecular**

Lenfant e Thyron (1996) estudaram várias técnicas de extração de carotenos a partir do óleo de palma, dentre eles, a destilação molecular.

Batistella e Maciel (1997b) apresentaram um trabalho relatando a obtenção de carotenos a partir do óleo de palma, utilizando um destilador de filme descendente.

Batistella e Maciel (1998) mostraram os desempenhos dos destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo para a concentração de carotenos do óleo de palma. Antes do processo de destilação molecular, o óleo de palma foi neutralizado e, posteriormente, transesterificado e, somente feito isso, foi introduzido no destilador. Conseguiu-se obter uma concentração de carotenos próxima a 30000 ppm, partindo-se de uma concentração inicial de 600 ppm. Foram mostradas as influências da temperatura de operação, da concentração e dos equipamentos na decomposição térmica dos carotenos. Os resultados experimentais foram comparados com aqueles obtidos via simulação, utilizando o simulador DISMOL, desenvolvido por Batistella (1996). Neste mesmo ano, Batistella et al. (1998) estudaram a modelagem do destilador molecular de filme descendente,

validando-a com dados experimentais, para o sistema óleo de palma na concentração de carotenos.

Batistella et al. (1999) e Batistella (1999) fizeram uma análise comparativa dos destiladores moleculares centrífugo e de filme descendente usando refluxo e cascata para separações em química fina, com o sistema do óleo de palma, a fim de concentrar carotenos.

Com o intuito de dimensionar destiladores moleculares industriais, a partir de simulação de equipamentos com dimensões menores (laboratório/piloto), ou mesmo para estabelecer uma condição operacional, Batistella et al. (2000a) desenvolveram uma metodologia matemática que prediz, de forma fácil e rápida, a ampliação dos equipamentos de destilação molecular, utilizando o sistema óleo de palma para a recuperação de carotenóides. Um modelo mais rigoroso da fase vapor foi considerado por Batistella et al. (2000b) na caracterização mais realista do processo de destilação molecular. O modelo usado tenta prever o comportamento da destilação molecular em termos de vários fatores que influenciam a eficiência de evaporação, como o *design* de destiladores moleculares em relação à distância entre o evaporador e o condensador e suas geometrias, pressão do sistema e temperatura de condensação. O objetivo deste trabalho foi considerar isto no software DISMOL, desenvolvido por Batistella (1996).

Partindo-se do óleo de palma, foram recuperados carotenóides e biodiesel através de um processo envolvendo neutralização e transesterificação do óleo de palma, seguido da destilação molecular dos ésteres. O concentrado obtido continha mais de 30000 ppm de carotenóides e o destilado continha acima de 95% de biodiesel. Os dados experimentais foram obtidos usando o destilador de filme descendente e o destilador centrífugo. Foi observado que cada um tem suas próprias características, as quais são função das temperaturas de operação e da tendência de decomposição térmica do material. Estas características podem determinar o tipo de equipamento a ser utilizado, desde que tenham diferentes condições operacionais. Os resultados experimentais foram comparados com aqueles obtidos via simulação, usando a modelagem matemática desenvolvida para ambos destiladores (Batistella et al., 2002b).

Os estudos teóricos do processo de destilação molecular foram aplicados para a concentração dos beta-carotenos (pró-vitamina A) do óleo de palma por (Batistella et al.,

2003). O óleo de palma deve ser submetido a um tratamento que transforme o óleo, rico em triglicerídeos, que apresentam pontos de ebulição elevados, em componentes mais leves, como os ésteres etílicos (biodiesel) (Batistella et al., 2002b). Após este tratamento, os carotenos são concentrados, por destilação molecular, de 5000 ppm a 40000 ppm, partindo-se de uma concentração inicial de 600 ppm. Com as simulações, foi possível obter curvas de eliminação daqueles componentes presentes na mistura inicial. O simulador usado era DISMOL. Como resultados, os perfis de eliminação para todos os componentes foram obtidos. Analisando estes perfis, pode-se saber o comportamento da destilação molecular para este sistema para ambos equipamentos, o destilador molecular centrífugo e o de filme descendente.

## II.5. A EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA – DEFINIÇÃO DO PROCESSO

Extração com fluido supercrítico (EFS) é um processo de separação no qual se aplicam gases supercríticos como agentes de separação. Para a extração com fluido supercrítico, o solvente é um componente supercrítico ou uma mistura de componentes supercríticos (Brunner, 1998).

Esta tecnologia vem crescendo em importância em áreas onde a qualidade do produto final é o fator determinante, por permitir a substituição dos solventes líquidos convencionais como metileno e hexano, para o caso de desidratação de álcoois, por solventes ambientalmente seguros e não-tóxicos, como o dióxido de carbono. Desta forma, estas operações representam uma alternativa para processos convencionais de extração, como a extração com solvente orgânico e a destilação a vapor. Uma compilação destes casos foi apresentada por Couto et al. (1998).

Do ponto de vista industrial, a otimização de operações com fluidos supercríticos que, geralmente, envolvem o contato de uma fase sólida (leito fixo) com um fluido supercrítico, requer o conhecimento dos aspectos termodinâmicos (solubilidade e seletividade) e dos aspectos cinéticos (taxa de transferência de massa) do processo. Na extração com fluido supercrítico (EFS), os aspectos termodinâmicos definem a máxima concentração de soluto obtida na fase de fluido supercrítico, como função de condições de operação (temperatura e pressão do solvente) e da composição da fase condensada. Por

outro lado, os aspectos cinéticos representam a descrição e, eventualmente, a predição da taxa na qual o soluto é transferido da fase condensada para a fase de fluido supercrítico.

A densidade de um fluido supercrítico é comparável à densidade de líquidos, a viscosidade é, geralmente, de uma ordem de magnitude menor, enquanto que a difusividade é uma ordem de magnitude maior do que a de líquidos. Como resultado destas propriedades dos fluidos supercríticos, a viscosidade destes fluidos é excepcionalmente pequena, se comparada com a de líquidos normais. Isto sugere que as forças de empuxo representam um papel significativo no processo aumentando, assim, a importância da convecção natural.

A solubilidade de um soluto é, geralmente, função da densidade do solvente. No caso de um solvente líquido perto do ponto crítico, a densidade aumenta rapidamente com a diminuição da temperatura, embora variavelmente com a pressão, nesta região. Acima da temperatura crítica, a densidade é função da temperatura e pressão, aumentando com o aumento da pressão e diminuindo com o aumento da temperatura.

Definindo, então, qual é o princípio da extração com fluido supercrítico: o poder de solubilização de um solvente é tanto maior quanto mais denso ele for. Acima do ponto crítico e nas proximidades deste, um pequeno aumento de pressão produz um grande aumento do poder de solubilização do solvente. Esta é uma característica bastante peculiar do fluido supercrítico, que se constitui no princípio fundamental do processo de extração supercrítica.

Em síntese, pequenas variações de pressão e/ou temperatura na região supercrítica podem levar a grandes variações da densidade do solvente supercrítico, diretamente relacionada ao seu poder de solubilização. Mas esta não é a única propriedade aproveitada nos processos de separação que utilizam solventes supercríticos.

No estado supercrítico, as propriedades físico-químicas de um fluido assumem valores intermediários àqueles dos estados líquido e gás. Propriedades relacionadas à capacidade de solubilização, como a densidade de um fluido supercrítico, aproximam-se daquelas típicas de um líquido, enquanto que propriedades relacionadas ao transporte de matéria, como a difusividade e a viscosidade, alcançam valores típicos de um gás. Sabe-se que os líquidos são excelentes solventes, mas de difusão lenta e alta viscosidade. Já os gases, são péssimos solventes, mas se difundem com extrema facilidade e são pouco viscosos. Os solventes supercríticos, pela razão de combinar características desejáveis tanto

de líquidos quanto de gases, são ótimos solventes, apresentando alta difusividade e baixa viscosidade. Como consequência, tem-se a extração com fluido supercrítico como um processo rápido e eficiente.

Uma das grandes vantagens da extração com fluido supercrítico é permitir o processamento de materiais a baixas temperaturas, o que é especialmente adequado quando estão presentes compostos sensíveis à alta temperatura. Outra vantagem é a possibilidade de recuperação do solvente supercrítico após o processo de extração, apenas pelo ajuste de pressão e/ou temperatura, podendo este ser continuamente reciclado. Isto elimina uma das etapas mais dispendiosas dos processos de extração convencionais que é a separação entre produto extraído e solvente orgânico. Além disso, a manipulação de grandes quantidades de solventes orgânicos poluidores representa uma dificuldade adicional para o controle ambiental, seja da qualidade do ar, seja dos efluentes líquidos ou rejeitos sólidos. Como consequência positiva da eficiente separação entre soluto e solvente supercrítico, tem-se a obtenção de produtos com alto grau de pureza, já que o processo não deixa resíduos de solvente no produto final.

Meireles (2004) tem contribuído para o desenvolvimento desta tecnologia de separação a tal ponto que seu Laboratório é uma das referências internacionais no assunto.

O processo de extração com fluido supercrítico apresenta um grande número de vantagens frente aos processos de extração convencionais, como, por exemplo, uso de temperaturas moderadas, as quais permitem a recuperação dos produtos naturais, geralmente termossensíveis; a recuperação do solvente é rápida e completa, fornecendo produtos com pequena quantidade de resíduos; grande poder de solvatação junto com uma enorme capacidade de penetração nos sólidos, o que permite o esgotamento rápido e praticamente total dos sólidos extraídos; as propriedades dos solventes podem ser ajustadas convenientemente através da variação das condições de operação (temperatura e pressão), modificando a seletividade e a solubilidade do solvente e possibilitando a extração de diferentes frações do soluto durante a separação soluto-fluido supercrítico; amplas margens de polaridade e tamanho molecular dos solventes supercríticos, visto que a quantidade de solventes utilizados na extração supercrítica é muito maior que na extração com solventes líquidos; operação livre de poluição, solvente inerte e extração de produtos de alto valor agregado ou de um novo produto com características nutricionais.

### II.5.1. Contribuições da literatura – Extração Supercrítica

Serão apresentados, a seguir, alguns trabalhos que têm sido desenvolvidos utilizando o processo de extração supercrítica. Pode-se notar que o interesse é grande e há muita ênfase para este tipo de processo de separação não-convencional, evidenciado pelo grande número de trabalhos publicados na área.

- **Recuperação de Tocoferóis - Extração Supercrítica**

Em uma investigação feita por Ohgaki et al. (1989) da possibilidade de se extrair  $\alpha$ -tocoferol do óleo de palma usando um solvente supercrítico, a solubilidade do  $\alpha$ -tocoferol em CO<sub>2</sub> comprimido foi medida a 25°C e 40°C usando um método de fluxo. As solubilidades do ácido palmítico e da tripalmitina (representantes dos ácidos graxos livres e triglicerídeos, respectivamente, no óleo de palma) também foram medidas. Os equilíbrios sólido-fluido e fluido-fluido foram correlacionados usando a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong com dois parâmetros binários. A quantidade de soluto dissolvido por unidade de volume foi calculada da relação P-V-T para CO<sub>2</sub>. Uma alta concentração de  $\alpha$ -tocoferol pode ser separada elevando-se a temperatura sob uma pressão relativamente moderada.

Um método de extração com fluido supercrítico foi aplicado por Lee et al. (1991) para testar a viabilidade da concentração de tocoferol da borra da soja (DDOS) com dióxido de carbono a temperaturas e pressões na faixa de 35 a 70°C e 200 a 400 bar, respectivamente. A solubilidade supercrítica da borra da soja esterificada foi acima de 4-6 vezes maior que a da borra de soja original. Por um método simples do tipo batelada em um único estágio, os tocoferóis na borra de soja esterificada puderam ser concentrados acima de 40% em peso. Os resultados deste estudo mostraram que a borra de soja, inicialmente, contendo aproximadamente 13-14% em peso de tocoferóis pode requerer uma coluna de multi-estágios em contracorrente para ser altamente e efetivamente concentrados. O objetivo principal do trabalho foi examinar a viabilidade e os méritos técnicos da extração supercrítica, como uma potencial alternativa para a destilação molecular na concentração efetiva dos tocoferóis. A destilação molecular é o processo mais utilizado para este tipo de concentração, após a remoção dos esteróis via recristalização alcoólica. A principal

vantagem da extração supercrítica é a fácil separação do solvente do material extraído sem o resíduo de solvente, além de proporcionar baixa resistência à transferência de massa.

A possibilidade de enriquecimento de tocoferóis a partir de condensados do desodorizado em um processo de separação em contracorrente usando CO<sub>2</sub> supercrítico como solvente, foi estudada por Brunner et al. (1991). Para se obter os fatores de separação, os equilíbrios de fase foram medidos. Condições favoráveis para separação foram determinadas pela condução dos experimentos de extração em batelada. A separação sob condições de estado estacionário foi estudada através de operação em contracorrente da coluna de separação. Os experimentos de separação forneceram informações sobre a distribuição de componentes de baixa concentração, a qual é difícil de se obter somente de medidas de equilíbrio. Experimentos sobre equilíbrios de fase e o comportamento de separação foram realizados com misturas de vários ácidos graxos e conteúdos de tocoferol para gerar informação sobre diferentes faixas de concentração.

O equilíbrio de fase para o sistema dióxido de carbono + dl- $\alpha$ -tocoferol foi estudado por Pereira et al. (1993), a temperaturas de 292 K a 333 K e pressões até 26 MPa. Isotermas de pressão-composição foram medidas para as fases líquida e vapor em equilíbrio, usando um método analítico, a pressões de 9 MPa a 26 MPa e a cinco temperaturas entre 298 K e 333 K. Os resultados foram modelados usando a equação de Peng-Robinson (1976) com regras de mistura dependentes da composição de Panagiotopoulos e Reid (1986). Foram obtidas boas concordâncias com os resultados experimentais.

Meier et al. (1994) mostraram que a cromatografia com fluido supercrítico é uma ferramenta útil para medir com precisão e com rapidez o equilíbrio de fases de fluidos a altas pressões sem manuseio. Perdas de amostras através de despressurização são evitadas pelo acoplamento direto do cromatógrafo com o sistema de equilíbrio de fases. Diferenças de densidade de duas fases são pequenas a altas pressões. As solubilidades de tocoferol na fase densa do dióxido de carbono são baixas quando comparadas com estas em solventes orgânicos padrões, o que tem que ser considerado se solventes gasosos densos estão para substituir um solvente orgânico. O dióxido de carbono dissolve uma razão muito alta da fase que contém tocoferol (acima de 90%mol, na faixa considerada). Isto afetará as propriedades de transporte, como, por exemplo, a alta viscosidade original do tocoferol, a qual foi obviamente grandemente diminuída. A correlação e a predição do equilíbrio de

fases de fluidos a alta pressão com solventes padrões estão ainda distantes do real. As grandes diferenças na composição das duas fases e a falta de dados, como também o desenvolvimento de modelos termodinâmicos apropriados, requerem mais pesquisas, especialmente o complexo comportamento das fases, que será um considerável desafio para melhorar os modelos e as técnicas de medidas.

Yu et al. (1994) estudaram a solubilidade de ésteres metílicos, ésteres etílicos, ácidos graxos, triglicerídeos, gorduras e óleos usando CO<sub>2</sub> supercrítico como solvente em uma faixa de temperatura de 313 a 333K e pressão de 1 a 30 MPa. Dados de equilíbrio da literatura foram correlacionados usando a equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura de van der Waals e de Panagiotopoulos e Reid. Os dados foram, também, correlacionados usando métodos estatísticos e as solubilidades, preditas por vários modelos, foram comparadas com as solubilidades obtidas experimentalmente às condições de temperatura e pressão estudadas. O método da equação de estado forneceu uma boa concordância da teoria com o experimental para solubilidades dos ácidos graxos e seus ésteres, mas menor concordância para os triglicerídeos, gorduras e óleos. Os métodos estatísticos, por outro lado, não somente predisseram bem as solubilidades dos ácidos graxos e seus ésteres, como também apresentaram boa concordância com as solubilidades dos triglicerídeos, gorduras e óleos. Como esperado, as solubilidades decrescem partindo dos ésteres de ácidos graxos, para ácidos graxos, para os triglicerídeos.

A tensão interfacial tem um papel importante na modelagem e no *design* de ambos os sistemas de extração com solvente, o convencional ou o de fluido supercrítico. O comportamento do fluido/interfaces do fluido nas proximidades do ponto crítico é de fundamental importância. Os fenômenos da tensão superficial e da tensão interfacial a altas pressões são de particular relevância para a separação de fase e para a transferência de massa. Fatores determinantes da eficiência da transferência de massa incluem o diâmetro da gota, o qual é dependente da tensão interfacial. Para se fazer o *design* de uma coluna de extração que opera na região onde um fluido é supercrítico, há a necessidade da informação fundamental das propriedades físicas do sistema, incluindo a tensão interfacial. Então, Moser et al. (1996) mediram a tensão interfacial do sistema binário dl- $\alpha$ -tocoferol/dióxido de carbono usando o método de gota pendente na faixa de pressão entre 10 e 37 MPa a nove diferentes temperaturas (313 a 420 K). A toda medida de tensão interfacial, as densidades de ambas as fases líquida e gás supercrítico também foram determinadas, já que



o conhecimento destes valores é essencial para calcular a tensão interfacial a partir da forma e do tamanho das gotas. A tensão interfacial diminui com o aumento da pressão a uma temperatura constante e aumenta com o aumento da temperatura, a uma pressão constante. A tensão interfacial encontrada foi principalmente uma função da solubilidade mútua dos dois componentes do sistema e da densidade do dióxido de carbono puro.

O isolamento de tocoferóis e esteróis juntos como um concentrado do destilado do desodorizado do óleo de girassol foi investigado por Ghosh e Bhattacharyya (1996). O destilado do desodorizado do óleo de girassol era composto de 24,9% de matéria insaponificável com 4,8% de tocoferóis e 9,7% de esteróis, 28,8% de ácidos graxos livres (AGL) e 46,3% de glicerídeos neutros. A tecnologia de isolamento inclui as etapas de processo como a de biohidrólise, bioesterificação e destilação fracionada. Os glicerídeos neutros do destilado da desodorização foram hidrolisados pela lipase *Candida cylindracea*. Os ácidos graxos totais (AGL inicial + AGL dos glicerídeos neutros) foram convertidos em ésteres butílicos com a lipase *Mucor niehei*. O produto de esterificado foi, então, destilado. A primeira fração, a qual foi coletada a temperaturas de 180-230°C, a 1,00 mmHg de pressão por 45 min, continha principalmente ésteres butílicos, hidrocarbonetos, produtos oxidados e alguma quantidade de ácidos graxos livres. A fração coletada a temperaturas de 230-260°C, a 1,00 mmHg por 15 min, estava rica em tocoferóis (aproximadamente 30%) e esteróis (cerca de 36%). A recuperação total de tocoferóis e esteróis após a hidrólise, esterificação e destilação foi em torno de 70% e 42%, respectivamente, do conteúdo original do destilado do desodorizado de óleo de girassol.

Stoldt et al. (1996) realizaram medidas de equilíbrio de fases isotermicamente a 70°C e a 20, 26, 29 e 35 MPa; e isobaricamente a 26 MPa e a 50, 70 90 e 110°C de quatro misturas de DDOS com CO<sub>2</sub> supercrítico. Estas misturas complexas não estão disponíveis na natureza, mas são produzidas durante os processos de separação. Elas são diferentes na composição e cobrem uma extensa faixa de concentração. Amostras das fases líquida e vapor foram coletadas e analisadas por cromatografia gasosa. Os tocoferóis, esteróis e escaleno foram identificados. Os outros componentes foram agrupados em pseudocomponentes. Foram calculados os coeficientes de distribuição a partir dos dados experimentais e foi discutida a influência da temperatura e composição para estas misturas complexas. Dados pseudobinários para uma mistura foram correlacionados usando a modificação de Hederer-Peter-Wenzel da equação de estado de Redlich-Kwong com a

regra de mistura de van der Waals ou a de Melhem. Ajustando os parâmetros de interação, chegou-se a uma boa concordância com os dados experimentais.

Koga et al. (1996) estudaram a influência de co-solventes sobre as solubilidades de ácidos graxos (ácido palmítico e ácido esteárico) e álcoois superiores em dióxido de carbono supercrítico. Foram usados como co-solventes etanol e octano, numa concentração maior que 10 %molar.

A extração com fluido supercrítico foi combinada com a cromatografia com fluido supercrítico em um modo preparativo para desenvolver um sistema para fracionamento e enriquecimento de componentes de alto valor agregado contidos em sementes de óleo (King et al., 1996). O sistema consistia em uma etapa de extração, seguida de uma coluna cheia de sorvente, que permitiu uma extração com fluido supercrítico enriquecendo a fração de tocoferol para ser desviada para uma coluna cromatográfica para um novo enriquecimento de tocoferóis. Para a etapa da extração com fluido supercrítico, o enriquecimento de tocoferol foi otimizado a 25 MPa e a 80°C para flocos de soja e farelo de arroz. Entretanto, a recuperação de tocoferóis totais e o enriquecimento foi também encontrado sendo uma função crítica da razão mássica de CO<sub>2</sub>/“carga de semente”. Aproximadamente 60% dos tocoferóis disponíveis em flocos de soja puderam ser recuperados na etapa da extração com fluido supercrítico, podendo render fatores de enriquecimento de 1,83-4,33 para as quatro espécies de tocoferóis encontrados no óleo de soja. Um enriquecimento adicional das espécies de tocoferóis pode ser realizado na etapa de cromatografia com fluido supercrítico.

Dados de equilíbrio de fases foram requeridos para extrair escaleno do óleo de fígado de tubarão, o qual contém triglicerídeos e éteres de gliceril, assim como outros componentes principais (Catchpole e von Kamp, 1997). O equilíbrio líquido/vapor para o sistema binário dióxido de carbono/escaleno foi medido a uma faixa de pressão de 100-250 bar e de temperatura de 313-333 K. A solubilidade do escaleno na fase de vapor foi correlacionada usando uma equação simples baseada na densidade. Equilíbrios de fase para os sistemas dióxido de carbono/escaleno e triglicerídeo/dióxido de carbono foram correlacionados usando a equação de estado de Peng-Robinson. Os parâmetros de atração e de repulsão de Peng-Robinson para dióxido de carbono foram otimizados para reproduzir a sua densidade, conhecida a uma determinada temperatura e pressão. Usando esta aproximação, foi possível correlacionar o equilíbrio líquido/vapor e densidades de fase,

com precisão, para ambos os sistemas binários dióxido de carbono/escaleno e triglicerídeo/dióxido de carbono e prever o equilíbrio de líquido/vapor e densidades de fase para a mistura de três componentes na mesma faixa de temperatura e de pressão que os dados experimentais. Os parâmetros de interação requeridos eram muito pequenos, o que sugere que deficiências no modelo do equilíbrio de fases para componentes com tamanhos variados podem ser devido aos parâmetros inexatos de atração e repulsão usados para o componente mais leve (dióxido de carbono).

Solubilidades de oito espécies diferentes de vitaminas lipo-solúveis A, D, E, e K em dióxido de carbono supercrítico foram medidos por Johannsen e Brunner (1997) a 313, 333, e 353 K e numa faixa de pressão de 20 MPa a 35 MPa. As solubilidades foram determinadas por um método analítico que usava a junção direta de uma cela de equilíbrio a um sistema cromatográfico com fluido supercrítico com detecção UV. As solubilidades de todas as vitaminas lipo-solúveis em dióxido de carbono supercrítico sob as condições investigadas estavam na faixa de 10 g/kg, com exceção do  $\beta$ -caroteno (pró-vitamina A) que é 3 ordens de magnitude menos solúvel. Aumentando a massa molecular da vitamina, sua solubilidade em dióxido de carbono supercrítico diminui. A uma temperatura constante, a solubilidade de todas as substâncias aumenta com o aumento da densidade. A uma densidade constante, um aumento na temperatura resulta em um aumento na solubilidade. Isto é causado pelo aumento da pressão de vapor do sólido.

Isotermas pressão-composição para o sistema dl- $\alpha$ -tocoferol/metanol foram medidas por Crevatin et al. (1998) a quatro temperaturas entre 473,15 e 543,15 K e pressões até 115 bar. As medidas foram realizadas usando um equipamento estático de volume constante. Para este sistema as curvas das isotermas revelaram um padrão regular de comportamento. Os dados experimentais, junto com os dados da literatura para o sistema dl- $\alpha$ -tocoferol/dióxido de carbono foram modelados com equações cúbicas de estado usando diferentes regras de mistura; o modelo modificado de Redlich-Kwong-Soave forneceu a melhor concordância com os dados experimentais para ambos os sistemas. Os resultados obtidos para o sistema dl- $\alpha$ -tocoferol/dióxido de carbono foram comparados com aqueles informados na literatura. Com base nestes novos dados experimentais e naqueles encontrados na literatura e usando um modelo termodinâmico, o comportamento do sistema ternário dl- $\alpha$ -tocoferol/metanol/dióxido de carbono foi predito.

Métodos para tratar o problema de separação para misturas multi-componentes foram estudados por Brunner (1998). Primeiro, métodos analíticos têm que ser desenvolvidos para caracterizar a mistura. Então, dados de equilíbrio de fases são experimentalmente determinados e tenta-se correlacioná-los com equações de estado e/ou equações empíricas. Solubilidades de equilíbrio, coeficientes de distribuição de equilíbrio de componentes individuais e dependência de fatores de separação na concentração são determinados. Com o fator de separação conhecido, o problema de separação é e aplicam-se pseudo-componentes para caracterizar a mistura. O número de estágios teóricos é calculado na dependência das razões de refluxo, condições de estado, e fatores de separação. Neste momento, uma decisão deve ser tomada em relação ao tipo de equipamento de separação. Neste trabalho, colunas de separação operando em contracorrente foram consideradas para planejar experiências de coluna em escala de laboratório e para demonstração. Altura de estágios teóricos ou unidades de transferência e perfis de concentração foram determinados experimentalmente. Foram verificados fatores de separação, e misturas de diferentes composições da mistura de alimentação foram produzidas para experimentos adicionais de equilíbrio de fase, controle de produto e introdução de produto. Simulação da separação multi-componente e o ciclo do solvente foram realizados para a otimização do número de estágios e consumo de energia.

O *design*, a avaliação e a otimização de uma extração supercrítica que é baseada no equilíbrio de fase requer os dados de equilíbrio de fases. Esses tipos de dados são muito escassos para componentes naturais como esteróis e vitaminas. Esses componentes naturais são produzidos sinteticamente, mas hoje em dia, o está crescendo o interesse em extraí-los de fontes naturais. Portanto, o objetivo do trabalho de Gerszt et al. (2000) foi estudar a modelagem termodinâmica do equilíbrio de sistemas contendo vitaminas A, D, E e K, usando um modelo preditivo. A sensibilidade das propriedades críticas no cálculo do comportamento de fases também foi estudada. Este estudo provou que a escolha de um método de contribuição de grupo para calcular as propriedades termodinâmicas é muito importante para a obtenção de bons resultados nos cálculos de equilíbrio de fases.

Zhao et al. (2000) estudaram a recuperação de esteróis e tocoferóis a partir do DDOS esterificado usando a extração com CO<sub>2</sub> supercrítico. Os resultados indicaram que a uma pressão de 12MPa, variando a temperatura de 30 a 80°C, a concentração de tocoferóis e o rendimento foram de 75% e 65%, respectivamente. Eles também concluíram que a

baixas pressões e a gradientes de temperatura altos, aumentava-se a seletividade de CO<sub>2</sub> supercrítico.

Pessoa et al. (2000) estudaram a extração de tocoferóis com CO<sub>2</sub> supercrítico em uma coluna em contra-corrente por uma técnica de simulação. As condições estudadas variaram de 50 a 90°C e de 100 a 250 atm. Os resultados indicaram que a separação entre os alfa-tocoferóis e escaleno na mistura ternária foi possível, mas a separação entre os alfa-tocoferóis e ácidos graxos foram difíceis.

Chang et al. (2000) investigaram um processo de destilação-extração de DDOS e revelaram que quando faziam a extração em semi-batelada a uma pressão de 31MPa e com gradiente de temperatura de 70°C na base e 90°C no topo e 1000 litros STP CO<sub>2</sub>, a recuperação de tocoferóis alcançou 83,6% e o valor médio do fator de concentração foi de 1,38.

Skerget et al. (2001) estudaram a eficiência da extração com altas pressões na produção de um óleo com alta concentração de vitamina E a partir de sementes de *Silybum marianum*. CO<sub>2</sub> e propano foram usados como fluidos supercríticos. A fim de determinar condições de operação ótimas, foram medidos os equilíbrios de fase nos sistemas binários contendo alfa-tocoferol e o gás denso em várias temperaturas, de 30 a 80°C e numa faixa de pressão de 10 a 300 bar. A solubilidade do óleo da semente em CO<sub>2</sub> foi medido e os fatores de separação para tocoferol - ácido oléico foram determinados. Baseado nos dados de equilíbrio, as corridas da extração foram realizadas. Os parâmetros operacionais foram 100, 200 e 300 bar de pressão e 25, 40, 60 e 80°C de temperatura para o CO<sub>2</sub> e 60, 150 e 200 bar de pressão e 40, 60 e 80°C de temperatura para o propano. Foi investigada a influência dos parâmetros de processo sobre o rendimento total e o conteúdo de vitamina E no extrato. O comportamento dinâmico das corridas de extração foi analisado por um modelo matemático baseado no equilíbrio de adsorção – dessorção do óleo a partir da matriz sólida, a difusão do óleo para a superfície e a transferência de massa através do filme externo dentro do “bulk”. Foi observado que as taxas de extração no caso do propano foram consideravelmente maiores que no caso do CO<sub>2</sub>. Além disso, o curso da taxa de extração não depende das condições operacionais (pressão e temperatura) quando o propano é usado como solvente. Por outro lado, as taxas de extração obtidas com CO<sub>2</sub> dependem da pressão e temperatura. A taxa de extração aumenta com o aumento da pressão e a 300 bar ela aumenta com o aumento da temperatura. A 200 bar, a taxa de extração diminui com o

aumento na temperatura. Outro fato importante, o qual pode ser visto a partir dos resultados da extração é que a quantidade de propano necessária para a extração do óleo a partir da *Silybum marianum* é geralmente muito menor (aproximadamente 10 vezes menor) do que do CO<sub>2</sub>. Foi concluído que as condições de operação ótimas para a extração do óleo rico em vitamina E com CO<sub>2</sub> foram 60°C e 200 bar, onde o rendimento da extração foi relativamente alto (19%) e o conteúdo de vitamina E no extrato foi de 0,08%. Quando o propano foi usado como solvente, o máximo rendimento obtido foi de 23%. Entretanto, o conteúdo de vitamina E no extrato foi baixo (0,02% ou menor ainda), portanto, o propano não é um solvente apropriado para a extração do óleo rico em vitamina E.

Chang et al. (2001) fizeram um estudo da extração com CO<sub>2</sub> supercrítico do óleo da borra de soja e seu respectivo óleo metilado, a fim de concentrar tocoferóis no óleo refinado. Extrações semi-batelada do óleo metilado a uma pressão de 12,4 MPa, com gradiente de temperatura de 50°C na base e 70°C no topo e 600 litros de CO<sub>2</sub> revelaram que a recuperação e o fator de concentração de tocoferóis no óleo refinado foram de 97,55% e 1,43, respectivamente. A extração contínua em contra-corrente indicou que a recuperação e o fator de concentração de tocoferóis foram de 52,90% e 1,35, respectivamente, quando 200 litros de CO<sub>2</sub> foram utilizados. Dados experimentais mostraram que os fatores de concentração de ácidos graxos, tocoferóis, esteróis e escaleno na extração contra-corrente foram melhores que na extração co-corrente. Isto foi possível devido a uma maior diferença na concentração e à maior força motriz da transferência de massa entre a fase líquida rica em óleo e a fase supercrítica rica em CO<sub>2</sub>, que aumenta na extração contra-corrente. Os resultados indicaram que quanto maior a razão de alimentação do óleo para CO<sub>2</sub> supercrítico, menor o fator de concentração de tocoferóis e esteróis. Além disso, representaram um efeito de aumento de uma maior vazão de CO<sub>2</sub> sobre o fator de concentração de tocoferóis. Os ácidos graxos metilados apresentam uma alta solubilidade na fase de CO<sub>2</sub> supercrítico, enquanto que os tocoferóis ficam em maior concentração no óleo refinado. Alguns experimentos demonstraram que extrações do óleo metilado e livre de esteróis deram um fator de concentração mais alto de tocoferóis. Os fatores de concentração de esteróis e tocoferóis aumentam com a quantidade de CO<sub>2</sub>.

Machado e Brunner (2001a) usaram uma metodologia para otimizar o consumo de solvente e minimizar o volume da coluna. Isto foi desenvolvido, originalmente, para ser usado no processo de destilação e, conseqüentemente, modificado para ser aplicado no

processo de extração gasosa multiestágio, incluindo a solubilidade na fase gasosa como um parâmetro de “design”. Esta metodologia descreve a influência do número de estágios e da razão de refluxo sobre o volume das colunas em contra-corrente. A otimização do número de estágios e o consumo de solvente para o fracionamento de ácidos graxos e alfa-tocoferol a 26 e 29 MPa e 373K foi feita usando os métodos de McCabe-Thiele e Ponchon-Savarit. Este trabalho assume que a otimização do número de estágios e a vazão de solvente/alimentação podem ser utilizadas em uma análise preliminar, levando em conta somente os custos operacionais, já que os custos operacionais são, freqüentemente, um componente dominante no custo anual total de um processo de separação. Os custos de operação, os quais envolvem custos de eletricidade, resfriamento de água, vapor e regeneração e compressão de solvente, podem ser aproximados em uma análise preliminar como consistindo basicamente de custos com a compressão do solvente. As regiões operacionais para extração gasosa multiestágio podem ser selecionadas otimizando a relação entre a solubilidade na fase gasosa, o fator de separação, e a diferença de densidade das fases líquida e gasosa. Estas variáveis estão relacionadas à quantidade de solvente necessário para alcançar a separação desejada (diâmetro de coluna e custos de compressão), o número de estágios (altura de coluna), e para limitações de fluxo em contracorrente de gás e líquido (inundação), respectivamente. Os parâmetros ótimos de “design” encontrados foram: a uma temperatura de 373K e pressão de 29 MPa, o número de estágios teóricos igual a 34, a razão solvente/alimentação igual a 145 e a razão de refluxo igual a 2,1.

Mendes et al. (2002) estudaram o processo de extração supercrítica a fim de concentrar o tocoferol presente no DDOS. A extração com o CO<sub>2</sub> supercrítico e a simulação do processo foram realizados em modo semi-contínuo a 40, 60 e 80°C e a pressões variando de 90 a 350 bar. Os melhores resultados foram obtidos a 40°C e 150 bar, onde os tocoferóis foram concentrados em 60%, livres de ácidos graxos. Os resultados obtidos da simulação também mostraram que à medida que a temperatura aumenta, a eficiência e a tendência do fator de concentração diminui. Isso porque a pressão e temperatura altas, a solubilidade dos tocoferóis aumenta e os mesmos são extraídos juntamente com os ácidos graxos e escaleno. Os fatores de concentração são maiores para a separação entre tocoferol e ácido linoléico, comparados aos obtidos entre tocoferol e escaleno. Isso significa que a separação entre o tocoferol e os ácidos graxos é mais fácil de

ocorrer. A explicação do fato de que separar o tocoferol do escaleno é mais difícil, devido à volatilidade do tocoferol ser muito próxima à do escaleno.

- **Recuperação de carotenos - Extração Supercrítica**

Ooi et al.(1996) fizeram estudo do processamento contínuo do óleo de palma, usando o processo de extração supercrítica com CO<sub>2</sub>. O processo reduziu o conteúdo de ácidos graxos livres, monoglicerídeos e diglicerídeos, certos triglicerídeos e alguns carotenos. O óleo de palma refinado apresentou menos que 0,1% de ácidos graxos livres, alto conteúdo de caroteno e baixo de diglicerídeos. A solubilidade do óleo de palma em CO<sub>2</sub> supercrítico aumentou com a pressão. Um co-solvente (etanol) melhorou o processo de refino do óleo de palma.

Machado e Brunner (1997) investigaram a separação de misturas multicomponentes em colunas em contracorrente com CO<sub>2</sub> supercrítico, usando uma metodologia de *design* de processo. Primeiro, a tarefa de separação foi definida e, então, experiências de equilíbrio de fases foram realizadas e os dados obtidos foram correlacionados com modelos termodinâmicos ou funções empíricas. Solubilidades mútuas, valores de K<sub>i</sub> e fatores de separação  $\alpha_{ij}$  foram determinados. Baseado nestes dados podem ser determinadas possíveis condições operacionais para experiências de extração adicionais. Uma análise de separação usando métodos gráficos foi realizada para otimizar os parâmetros de processo. A simulação numérica do processo de separação e sistemas auxiliares foi realizada para otimizar o número de estágios, relação solvente-alimentação, pureza de produto, rendimento e consumo de energia. O *scale-up* e análise de custo fecharam o *design* do processo. A separação de ácido palmítico e ácidos oléico e linoléico do destilado de ácidos graxos de palma foi usada como um caso de estudo.

França e Meireles (1997) extraíram óleo das fibras prensadas do dendê (*Elaeis guineensis*) usando CO<sub>2</sub> supercrítico. As fibras residuais do processo de produção de óleo de palma (óleo de dendê), é uma boa fonte de carotenos, pois contém, ainda, mais de 5% do óleo original, com cerca de 5000 ppm de carotenóides. Como os carotenóides são moléculas termodegradáveis, é importante um estudo do emprego de CO<sub>2</sub> supercrítico na extração deste óleo, visto que esta é uma técnica que emprega baixas temperaturas. Neste trabalho, foram mostrados os resultados de experimentos de extração do óleo das fibras



prensadas de dendê, feitos a 200, 250 e 300 bar e temperaturas de 45 e 55 °C. O óleo obtido foi analisado por espectrofotometria UVvisível para a determinação do teor de carotenos totais. Os resultados mostraram um aumento na taxa de extração entre 200 e 250 bar, mas esta variação foi pequena entre 250 e 300 bar. O teor de carotenos totais não aumentou durante a extração a 300 bar, mas teve variações importantes a 200 e a 250 bar. Os ácidos graxos livres estavam presentes em quantidades superiores àqueles encontradas em óleos comerciais.

Burri et al. (1997) desenvolveram procedimentos com fluidos supercríticos para extrair vitamina A e  $\beta$ -caroteno a partir de suplementos vitamínicos de tecido de fígado de vitela. Os extratos de fluido supercrítico podiam ser injetados sobre uma coluna de HPLC sem pré-tratamento adicional. As recuperações foram muito boas. Os extratos do fluido supercrítico de uma preparação vitamínica de composição uniforme teve um desvio padrão relativo de 4%. O método de extração com fluido supercrítico é menos trabalhoso que procedimentos líquido-líquido tradicionais para se extrair vitamina A e carotenóides de tecidos.

Subra et al. (1997) mediram as solubilidades de beta-caroteno em dióxido de carbono e em óxido nitroso nas temperaturas de 310, 320, 330 e 340 K e nas pressões de 9 a 28MPa. As frações molares de beta-caroteno estiveram na faixa de  $10^{-8}$ - $10^{-6}$  mol mol<sup>-1</sup> em dióxido de carbono e de  $10^{-7}$ - $10^{-5}$  mol mol<sup>-1</sup> em óxido nitroso. Apesar das solubilidades serem baixas, o óxido nitroso oferece um ganho de uma ordem de grandeza na solubilidade. Os dados de solubilidade foram correlacionados por uma equação baseada na densidade como proposto por Chrastil (1982) e modelada usando a equação de estado de Peng-Robinson. Por causa da imprecisão do modelo, quando os parâmetros críticos do soluto foram estimados por contribuição de grupos, os dados foram regredidos considerando o coeficiente de interação  $k_{ij}$ , a pressão crítica e a pressão de sublimação do beta-caroteno como parâmetros ajustáveis. Os valores de  $k_{ij}$  obtidos para N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> foram 0,10 e 0,13, respectivamente, e são praticamente insensíveis à temperatura.

Subra et al. (1998) investigaram a extração de  $\beta$ -caroteno usando CO<sub>2</sub> supercrítico e óxido nitroso a partir de leitos impregnados e de cenouras liofilizadas. A taxa de extração foi medida como uma função da temperatura, vazão e tamanho de partícula. Modelos matemáticos foram propostos para analisar o comportamento dinâmico de extração a partir de cenouras liofilizadas. A validade de um modelo de difusão ou de um modelo de balanço

de massa foi discutida através de resultados de tamanho de partícula. Apesar do modelo de difusão e os resultados experimentais apresentarem uma boa concordância, sob condição de que 2 estágios de difusão fossem considerados para o maior tamanho de partícula, além disso, foram analisados todos os dados com relação ao modelo de balanço mássico diferencial. Este modelo, responsável pela transferência de massa externa, difusão dentro da matriz e dissolução na interface sólido-fluido, descreveu o processo de tempo-dependência satisfatoriamente, apesar das suposições na descrição da matriz. Resultados mostraram que a transferência de massa externa e a dessorção do soluto da matriz foram as etapas limites. A extração de carotenóides a partir de cenouras liofilizadas foi realizada em um reator de leito fixo usando como solvente dióxido de carbono ou óxido nitroso. As taxas de extração da parte inicial das curvas foram encontradas sendo menores que a solubilidade do soluto nestes fluidos, indicando que a fração molar baixa não foi o parâmetro limite para a cinética. Um modelo de difusão foi proposto para analisar os resultados em vários tamanhos de partícula. Embora o modelo e os dados terem uma boa concordância na maioria dos casos, o modelo poderia ter sido melhorado na descrição da transferência dentro da partícula sólida. Uma descrição mais realista poderia considerar um equilíbrio local na interface sólido/poro.

Dados experimentais de equilíbrio de fases foram determinados para dióxido de carbono supercrítico e misturas complexas de condensado do desodorizado de óleo de palma contendo ácidos graxos e tocoferóis (Stoldt e Brunner, 1999). Uma aparelhagem analítica estática foi usada e amostras das fases líquida e vapor foram analisadas por cromatografia gasosa. Os coeficientes de distribuição dos componentes individuais ou pseudocomponentes puderam ser, desta maneira, determinados. Os dados obtidos foram correlacionados com as equações de estado (ASPEN) de Peng- Robinson e Redlich-Kwong, usando como regra de mistura o tipo van der Waals e Wong-Sandler. O modelo preditivo de Soave-Redlich-Kwong foi também usado. Além disso, dados da literatura do sistema CO<sub>2</sub>-ácido oléico foram tratados com essas equações. O modelo Redlich-Kwong (ASPEN) foi melhor interpretado nos sistemas (pseudo)-binários, enquanto que a regra de mistura do modelo g<sup>E</sup> não obteve sucesso. Nenhum dos modelos foi capaz de correlacionar um sistema pseudo-ternário CO<sub>2</sub>- ácidos graxos-tocoferóis de uma maneira satisfatória.

Dados de solubilidade são muito importantes em vários campos da tecnologia supercrítica, como a cromatografia, a extração e a cristalização. Estudos de solubilidade do

beta-caroteno sintético em vários solventes supercríticos têm sido realizados, seja em CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>+co-solventes (etanol, metanol e cloreto de metileno) (Cygnarowicz et al., 1990), em etileno e misturas de etileno/tolueno (Chang e Randolph, 1989), em CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O (Sakaki, 1992 e Subra et al., 1997), em CO<sub>2</sub> (Johannsen e Brunner, 1997 e Skerget et al., 1995) e em etano, etileno e xenônio (Jay e Steytler, 1992). Mendes et al. (1999a) fizeram os estudos de solubilidade de beta-caroteno em CO<sub>2</sub> supercrítico e etano, sendo que para CO<sub>2</sub> a temperaturas de 40, 50 e 60°C e pressões variando de 120 a 274 bar e para etano a temperaturas de 35, 50 e 60°C e pressões variando de 90 a 252 bar. Os valores de solubilidade para CO<sub>2</sub>, em termos de fração molar, variaram de  $2,06 \times 10^{-7}$  (a 121 bar e 60°C) a  $6,27 \times 10^{-7}$  (a 274 bar e 60°C). As solubilidades em etano foram uma ordem de magnitude maior que aquelas obtidas para CO<sub>2</sub>. Os valores de solubilidade para etano, em termos de fração molar, variaram de  $6,79 \times 10^{-8}$  (a 91 bar e 60°C) a  $6,05 \times 10^{-6}$  (a 252 bar e 60°C). As moléculas de ambos os fluidos são não polares, mas o etano é um solvente melhor, devido à uma maior polaridade molar que o CO<sub>2</sub>, respectivamente,  $4,4 \times 10^{-24}$  cm<sup>3</sup> e  $2,9 \times 10^{-24}$  cm<sup>3</sup>. A solubilidade do beta-caroteno aumenta em ambos os solventes com a pressão, a uma temperatura constante. A pressão de “cross-over” (abaixo deste valor, a solubilidade aumenta com a diminuição da temperatura) é entre 150 e 175 bar para o CO<sub>2</sub> e entre 115 e 125 para o etano. Os autores deste trabalho também fizeram a comparação dos dados obtidos com os dados já publicados na literatura. Além disso, os dados foram correlacionados com a equação de estado de Peng-Robinson, o que resultou em uma melhor concordância entre os valores experimentais e calculados para o etano. Os parâmetros de interação binária foram determinados para ambos os solventes supercríticos.

A polpa da fruta buriti foi extraída com CO<sub>2</sub> supercrítico para obter frações oleosas com uma grande concentração de vitaminas, especialmente β-caroteno (França et al., 1999). A matéria-prima constituía-se de uma mistura de polpa e casca que foi obtida da fruta não madura. O óleo extraído foi analisado por cromatografia gasosa e espectrofotometria e os resultados foram comparados com aqueles obtidos por extração usando hexano como solvente. O óleo extraído com hexano continha aproximadamente 1% de caroteno. A extração com CO<sub>2</sub> supercrítico foi capaz de remover aproximadamente 80% do conteúdo inicial de caroteno. Os experimentos de extração foram realizados a pressões de 20 e 30 MPa e temperaturas de 313 e 328K. As curvas de extração tipicamente mostraram as 3 regiões encontradas na extração com fluido supercrítico de produtos

naturais, começando com uma linha reta, que é característica de taxa constante do período de extração, seguida por um período de taxa descendente e, finalmente, por um período de taxa de difusão. Dados experimentais foram correlacionados usando o modelo proposto por Sovová (1994). O modelo mostrou uma boa correlação com os dados experimentais. Os coeficientes de transferência de massa da fase sólida foram obtidos ajustando a equação modelo. Os valores de solubilidade calculados estão dentro da faixa para óleos vegetais comuns.

Stoldt e Brunner (1999) determinaram dados experimentais do equilíbrio de fases para CO<sub>2</sub> supercrítico e misturas complexas do condensado do desodorizado do óleo de palma, que continha ácidos graxos e tocoferóis. Os resultados obtidos foram correlacionados com as equações de estado de Peng-Robinson e Redlich-Kwong-Aspen. O modelo preditivo Soave- Redlich-Kwong foi também usado. Além disso, dados da literatura do sistema CO<sub>2</sub>/ácido oleico foram tratados com estas equações. Entretanto nenhum dos modelos foi capaz de correlacionar um sistema pseudo-ternário CO<sub>2</sub>/ácidos graxos/tocoferóis de uma maneira satisfatória.

O CO<sub>2</sub> supercrítico é um solvente promissor para processos de extração e cristalização de compostos naturais, especialmente compostos termolábeis, pois apresenta grande vantagem quando comparado com solventes convencionais. Entretanto, um ponto crucial está sendo ignorado, a possível oxidação de compostos insaturados devido à presença de oxigênio no dióxido de carbono de alta pureza usado nestes processos. O maior grau de pureza de dióxido de carbono comercial é de aproximadamente 2 mg/L STP. Levando-se em conta que a solubilidade da maioria dos compostos naturais é  $\leq 0,1\%$ , isto significa que a razão de concentração oxigênio/composto deveria ser alta. Por isso, a extração de beta-caroteno com CO<sub>2</sub> supercrítico foi estudada por Cocero et al. (2000). A solubilidade de beta-caroteno encontrada foi de 3,8 mg/Kg a 30 MPa e 40°C. Portanto, 263 Kg de CO<sub>2</sub> seriam necessários para recuperar 1 g de beta-caroteno. Isto significa uma razão de 9 moles de oxigênio/1 mol de beta-caroteno. Estes resultados sugerem que o beta-caroteno foi oxidado durante a extração.

França e Meireles (2000) apresentaram um modelo matemático para representar a cinética da extração de caroteno e lipídeos a partir das fibras do óleo de palma pressionado usando CO<sub>2</sub> supercrítico. A equação do balanço de massa para a fase supercrítica foi resolvida analiticamente considerando um pseudo estado estacionário. Especificamente, o

fluxo na interface sólido/fluido foi, inicialmente, considerado constante e, depois, corrigido usando o comportamento da composição do extrato. Foram obtidos dados experimentais para testar o modelo, a pressões de 250 e 300 bar, temperaturas de 45 e 55°C e vazões de solvente de 1,2-2,0 g/min. O modelo representou bem os dados experimentais a 45°C assim como os dados da literatura obtidos a 250 bar, 55°C e vazões de solvente de 18,9 g/min. Observou-se que a concentração de carotenos aumenta enquanto que a concentração de ácidos graxos diminui.

Cadoni et al. (2000) descreveram a influência de alguns parâmetros operativos da extração com dióxido de carbono supercrítico empregados para o isolamento de licopeno e beta-caroteno a partir da polpa e da pele de tomates. As extrações foram realizadas a pressões na faixa de 2500 a 4000 psi e temperaturas de 40 a 80°C. O produto extraído a 4000 psi e 80°C continha cerca de 65% de licopeno e 35% de beta-caroteno. O licopeno e o beta-caroteno possuem solubilidades diferentes no solvente supercrítico, dependendo dos parâmetros do processo. Eles tentaram otimizar o método de extração de modo que o produto fosse mais rico em licopeno e livre de impurezas. Uma primeira extração foi feita a 40°C e 4000 psi, seguida por uma segunda extração da mesma amostra a 80°C e 4000 psi e como o beta-caroteno foi extraído na sua maioria na primeira extração, o produto obtido estava rico em licopeno. Desta forma, o extrato final continha 87% de licopeno e 13% de beta-caroteno.

O óleo de palma bruto foi fracionado usando CO<sub>2</sub> supercrítico em um equipamento semi-batelada. As condições de fracionamento estudadas por Markom et al. (2001) foram a temperaturas de 40, 50 e 60°C e a pressões 110, 140 e 200 bar, respectivamente. A pressão do sistema se mostrou mais significativa do que a temperatura para o aumento da solubilidade dos triglicerídeos do óleo de palma em CO<sub>2</sub> supercrítico. A solubilidade do óleo de palma bruto em CO<sub>2</sub> supercrítico foi, geralmente, baixa para triglicerídeos e ácidos graxos de pesos moleculares menores, como por exemplo C12:0, C14:0 e C16:0. Estes ácidos graxos são fracionados primeiramente, seguidos pelos mais pesados e, principalmente, ácidos graxos insaturados, como C18:1, C18:3 e C20:0. As frações extraídas primeiramente são de cor branca e amarela e têm aspecto sólido. As frações posteriores, entretanto, apresentam uma cor mais intensa e são semi-líquidas. Foi difícil de se extrair beta-caroteno do óleo de palma nas frações a altas pressões, pois este é concentrado no refinado. A solubilidade do óleo de palma bruto foi estimada usando uma

correlação proposta por Del Valle e Aguilera (1988), a qual tem sido validada para vários óleos vegetais. A adição de co-solventes polares, como o etanol, também não afeta a extração de carotenos a partir do óleo de palma (Ooi et al., 1996).

Machado e Brunner (2001b) estudaram o comportamento hidrodinâmico de uma coluna de extração (escala de laboratório) operando a altas pressões (entre 20 e 29 MPa) e temperaturas de 333, 353 e 373 K para o sistema destilado de ácidos graxos de palma/dióxido de carbono. Os dados hidrodinâmicos (pontos de carga e inundação) foram usados para computar a capacidade hidráulica de colunas empacotadas em contra-corrente para o fracionamento de ácidos graxos a partir do destilado de ácidos graxos de palma usando CO<sub>2</sub> como solvente. Para todas as isotermas, a tendência à inundação aumenta quando a pressão aumenta, mantendo a vazão do líquido constante. Para todas as isóbaras, a tendência à inundação diminui quando a temperatura aumenta, mantendo a vazão do líquido constante. O efeito da diferença de densidade entre as fases líquida e gás tem um importante papel sobre o fenômeno de inundação. O conhecimento do comportamento hidrodinâmico de colunas empacotadas operando no modo contra-corrente tem um papel fundamental no design, operação e *scale-up* no processo de extração gasosa multiestágio. Os dados hidrodinâmicos experimentais para o sistema destilado de ácidos graxos de palma/dióxido de carbono reforça a hipótese de que o fenômeno de inundação depende principalmente das vazões mássicas do solvente e do líquido, da geometria do empacotamento e da diferença de densidade das fases líquida e gasosa coexistentes.

Como já foi comentado, a extração com fluido supercrítico é considerada uma alternativa apropriada para a separação de biomoléculas a partir de alimentos e produtos farmacêuticos. A maior dificuldade na utilização desta técnica para as biomoléculas tem sido a dificuldade na medição e predição de suas solubilidades em solventes supercríticos a várias pressões e temperaturas para otimização do processo. Dados para parâmetros de energia intermolecular e/ou propriedades críticas, fatores acêntricos e refrações molares nos limita a usar as equações de estado simples para a predição de suas solubilidades nos solventes supercríticos. Hartono et al. (1997) usaram seis equações de estado cúbicas para predizer a solubilidade do colesterol e do beta-caroteno, as duas biomoléculas representativas, em fluidos supercríticos. Foram elas as equações de van der Waals, de Redlich-Kwong, de Mohsen-Nia-Moddaress-Mansoori, de Peng-Robinson, de Patel-Teja e a de Peng-Robinson modificada. De acordo com todos os cálculos e comparações feitas, a

equação de Mohsen-Nia-Moddaress-Mansoori foi a que apresentou muito melhor concordância com os dados experimentais do que as outras equações de estado estudadas. Tendo apenas dois parâmetros ajustáveis e um parâmetro de interação, a predição da solubilidade do colesterol e do beta-caroteno em fluidos supercríticos é comparável com a equação de Peng-Robinson modificada que possui quatro parâmetros ajustáveis e dois parâmetros de interação.

## II.6. OUTROS MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE TOCOFERÓIS E DE CAROTENÓIDES

Diversos métodos para a recuperação de tocoferóis de óleos vegetais têm sido estudados. Praticamente todas as técnicas desenvolvidas são para a recuperação desses componentes a partir de DDO vegetais. O DDO de soja é principalmente utilizado para este propósito, embora DDO de outros vegetais tenha sido utilizado.

Brown et al. (1964) desenvolveram um processo para recuperação de tocoferóis e fitoesteróis por esterificação dos ácidos graxos livres e glicerídeos para formar ésteres de ácidos graxos de álcool monohídrico utilizando um catalisador ácido. Os tocoferóis e fitoesteróis são separados utilizando uma combinação de solventes polares e não polares.

Rubel (1969) descreveu um método para a extração de tocoferóis empregando extração líquido-líquido em 2 etapas. Na primeira delas usavam-se solventes polares e apolares em uma determinada proporção de modo que uma fração maior de ácidos graxos, mono e diglicerídeos fosse dissolvida no solvente polar, enquanto que a fase do solvente apolar, ou extrato, continha maior concentração de tocoferóis, esteróis, ésteres de esteróis, di e triglicerídeos e hidrocarbonetos. Em uma segunda etapa, a partir do extrato apolar, rico em tocoferóis, efetuava-se outra extração de modo que os solventes e a proporção dos mesmos fosse tal que os tocoferóis e esteróis fossem extraídos pela fração polar e os compostos remanescentes permanecessem no solvente apolar.

A cristalização fracionada por resfriamento é considerada um método eficiente em substituição a outras técnicas como a saponificação, pois evita a exposição dos tocoferóis a altas temperaturas e álcalis. Com exceção da destilação molecular, a cristalização é o procedimento mais adequado para a separação dos tocoferóis dos esteróis (Zandi e McKay, 1976).

Um método rápido (dez minutos) e seletivo foi desenvolvido por Carpenter (1979) para medir os tocoferóis individuais encontrados em óleos vegetais usando cromatografia líquida de alta precisão (HPLC) com detecção de absorvância ultravioleta. As amostras foram analisadas diretamente seguindo a dissolução na fase móvel,  $\alpha$ - e  $\gamma$ -tocoferóis foram quantificados baseado nas áreas dos picos relativo às curvas de calibração padrão. A medida de  $\beta$ - e  $\delta$ -tocoferóis nas amostras também foi baseada nos dados de calibração para os padrões  $\alpha$ - e  $\gamma$ -tocoferóis, sendo que os  $\beta$ - e  $\delta$ - individuais não foram avaliados. Os dados obtidos foram comparados com o conteúdo de tocoferol total, encontrado por um procedimento colorimétrico padrão. Os resultados indicaram que o método de HPLC é o mais confiável nas medidas de amostras com altos níveis de  $\alpha$ -tocoferóis. Óleos de soja, açafrão, girassol, algodão, milho, amendoim e de oliva têm sido examinados usando este método.

Augusto (1988) fez a pré-purificação dos tocoferóis por extração com solventes e por partição entre dois solventes imiscíveis. Este autor citou que a partição líquido-líquido do DDOS entre hexano e etanol alcalino constitui em uma operação rápida e simples, pouco deteriorante dos tocoferóis e de baixo custo, podendo ser realizada à temperatura ambiente, portanto, consistindo em técnica adequada para pré purificar a matéria prima original removendo quase totalmente os ácidos graxos.

Barrera-Arellano (1998) estudou a otimização da esterificação (produção de ésteres metílicos e etílicos) da matéria saponificável do destilado da desodorização do óleo de soja, que é uma etapa importante para a utilização deste resíduo, como matéria-prima, na produção de extratos ou concentrados de tocoferóis (vitamina E).

## II.7. CONCLUSÃO

Como se pode observar, foram apresentadas algumas referências bibliográficas voltadas para o processo de destilação molecular e também para o processo de extração supercrítica, para a obtenção de tocoferóis (vitamina E), a partir do destilado da desodorização do óleo de soja e para a obtenção de beta-caroteno (pró-vitamina A), a partir do óleo de palma.

Dos vários trabalhos considerados, pode-se notar a preocupação de vários pesquisadores em usar tecnologias limpas, no caso a destilação molecular e a extração



supercrítica, para a recuperação de produtos de alto valor agregado (por exemplo, as vitaminas), a partir de óleos vegetais. Para o Brasil, esta recuperação é de grande importância, já que o país está entre os primeiros produtores de soja no mundo e é um grande exportador de matéria prima bruta, rica em produtos de alto valor agregado. Por falta de tecnologia nacional, estes produtos acabam sendo exportados como subprodutos, a um preço baixíssimo e, que depois de processados/recuperados, retornam ao país com um preço muito alto. Esta, portanto, é a grande motivação para este trabalho de tese.

Dos estudos apresentados, nota-se que a metodologia apresentada neste trabalho de tese, vem complementar os estudos na área de Extração Supercrítica, tendo em vista que será utilizada uma ferramenta de grande potencial e que é usada pelo setor empresarial – o Simulador Comercial de Processos HYSYS, o que os trabalhos anteriores não apresentam; será desenvolvida uma metodologia de implementação do processo completo, o que é de extrema importância devido às correntes de reciclo, o que também é novo; tentativa de obter produtos de alta pureza e alta produtividade. Primeiramente, será estudado o sistema etanol-água para uma melhor familiarização com o simulador comercial e, posteriormente, será feita a criação dos grupos hipotéticos, a fim de representar os sistemas a serem estudados: o DDOS e o óleo de palma, para a recuperação da vitamina E e da pró-vitamina A, respectivamente.

Com relação à Destilação Molecular, o método será explorado, via simulação, em todas as suas potencialidades, para a recuperação de vitamina E, a partir do DDOS.

Finalmente, será realizada uma análise comparativa em relação a custos e produtividade para conhecer o potencial destes dois processos competitivos.

# **CAPÍTULO III**

## **EXPLORAÇÃO E MONTAGEM DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA EM SIMULADOR COMERCIAL USANDO A SEPARAÇÃO ETANOL/ÁGUA**

### **III.1. INTRODUÇÃO**

Neste capítulo, serão feitas a exploração e a montagem do processo de Extração Supercrítica no Simulador Comercial de Processos HYSYS. Como caso estudo para a definição da metodologia de simulação foi considerada, primeiramente, a separação do sistema etanol/água, usando diferentes fluidos supercríticos. Para isso, foi necessário adaptar as unidades já existentes no simulador para as condições operacionais típicas deste processo. Esta etapa foi realizada, principalmente, para a familiarização com o simulador, todavia resultou na publicação de vários trabalhos.

### **III.2. MÉTODO DE PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR A ALTAS PRESSÕES**

### III.2.1. Fundamentos

No estado de equilíbrio de fases líquido-vapor, a equação (III.1) é válida (Ohe, 1990):

$$f_i^L = f_i^V \quad (\text{III.1})$$

onde  $f_i$  representa a fugacidade do componente  $i$  e V e L representam as fases vapor e líquida, respectivamente.

Se se adotar o procedimento  $\phi$ - $\phi$  (ambas as fases calculadas via coeficiente de fugacidade), tem-se:

$$\phi_i^L x_i = \phi_i^V y_i \quad (\text{III.2})$$

onde  $\phi_i^L$  e  $\phi_i^V$  são definidos como coeficientes de fugacidade das fases líquida e vapor.

Poder-se-ia considerar ao invés do procedimento chamado  $\phi$ - $\phi$ , o procedimento  $\gamma$ - $\phi$  (ou seja, usar para representação da fase líquida o coeficiente de atividade e para a fase vapor, o coeficiente de fugacidade).

Em ambos os casos, no entanto, têm-se alguns problemas. No caso do uso do procedimento  $\phi$ - $\phi$ , altas não-idealidades (como é o caso do sistema etanol/água) não poderiam ser bem representadas (já o seriam para o procedimento  $\gamma$ - $\phi$ ). Por outro lado, o procedimento  $\gamma$ - $\phi$  não seria adequado para altas pressões (que, no entanto, é o caso dos cálculos apresentados). Sendo assim, optou-se pelo procedimento  $\phi$ - $\phi$ .

A composição da fase vapor ( $y_i$ ) é estimada a partir dos coeficientes de fugacidade ( $\phi_i^L, \phi_i^V$ ) de ambas fases e da composição da fase líquida ( $x_i$ ).

### III.2.2. Coeficiente de fugacidade através de uma Equação de Estado

A primeira equação de estado derivada, que representa a fase líquida e a fase vapor, é a equação de van der Waals.

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (III.3)$$

onde  $a$  e  $b$  são parâmetros de atração e o co-volume de van der Waals, respectivamente. Isolando  $P$  da equação (III.3):

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (III.4)$$

Considerando-se o cálculo do coeficiente de fugacidade a partir da equação de van der Waals e da equação da fugacidade para substâncias puras.

Adotando-se o fator de compressibilidade ( $z$ ), para um gás real:

$$PV = zRT \quad (III.5)$$

À temperatura constante, diferenciando-se a equação (III.5) em relação a  $z$ ,

$$d(PV) = RTdz \quad (III.6)$$

então,

$$PdV + VdP = RTdz \quad (III.7)$$

Obtém-se,

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{dz}{z} \quad (\text{III.8})$$

Reescrevendo a equação da fugacidade para substâncias puras pelo fator de compressibilidade,

$$\ln \frac{f}{P} = \int_0^P \left( \frac{PV}{RT} - 1 \right) \frac{1}{P} dP = \int_0^P (z - 1) \frac{dP}{P} \quad (\text{III.9})$$

Com a equação (III.8), notando que  $z=1$  e  $V=\infty$  a  $P=0$ , tem-se:

$$\begin{aligned} \ln \frac{f}{P} &= \int_1^z (z - 1) \frac{dz}{P} - \int_\infty^V (z - 1) \frac{dV}{V} \\ &= \int_1^z \left( 1 - \frac{1}{z} \right) dz - \frac{1}{RT} \int_\infty^V \left( P - \frac{RT}{V} \right) dV \end{aligned}$$

Finalmente,

$$\ln \frac{f}{P} = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left( P - \frac{RT}{V} \right) dV - \ln z + z - 1 \quad (\text{III.10})$$

Substituindo-se a equação de van der Waals (III.4) na equação (III.10) e integrando-se, obtém-se:

$$\begin{aligned} \ln \frac{f}{P} &= \int_V^\infty \frac{dV}{V-b} - \frac{a}{RT} \int_V^\infty \frac{dV}{V^2} - \int_V^\infty \frac{dV}{V} - \ln z + z - 1 \\ &= -\ln\left(1 - \frac{b}{V}\right) - \frac{a}{VRT} - \ln z + z - 1 \end{aligned} \quad (\text{III.11})$$

Rearranjando-se a equação (III.11), tem-se:

$$\ln \frac{f}{P} = z - 1 - \frac{a}{VRT} - \ln\left[z\left(1 - \frac{b}{V}\right)\right] \quad (\text{III.12})$$

Pode-se calcular o coeficiente de fugacidade com a equação (III.12) a partir das constantes  $a$  e  $b$  e volume de van der Waals determinados pela equação de van der Waals.

O procedimento de cálculo é o seguinte: Primeiro, a equação (III.4) é resolvida para o volume ( $V$ ) a uma dada temperatura ( $T$ ) e pressão ( $P$ ); então, o fator de compressibilidade ( $z$ ) é calculado pela equação (III.5) a partir do volume ( $V$ ) e substituído na equação (III.12). As constantes  $a$  e  $b$  são pré-calculadas antes de resolver a equação (III.4).

Para misturas, o coeficiente de fugacidade é dado pela equação (III.13) correspondendo à equação (III.10) para uma substância pura.

$$\ln \frac{f_i}{P x_i} = \int_V^\infty \left[ \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j} - \frac{1}{V} \right] dV - \ln z \quad (\text{III.13})$$

onde  $N_i$  e  $N_j$  são número de moles para os componentes  $i$  e  $j$  na mistura, respectivamente.

O coeficiente de fugacidade dado pela equação (III.14) determinado por meio da equação de van der Waals é obtido de uma maneira similar.

$$\ln \frac{f_i}{Px_i} = \frac{b_i}{V-b} - \ln z - \ln \left( 1 - \frac{b}{V} \right) - \frac{2\sqrt{aa_i}}{VRT} \quad (\text{III.14})$$

onde  $a_i$  e  $b_i$  são constantes de van der Waals do  $i$ -ésimo componente na mistura. As constantes  $a$  e  $b$  de van der Waals como uma mistura são dadas pelas equações:

$$a = \left( \sum x_i \sqrt{a_i} \right)^2$$

$$b = \sum x_i b_i$$

Como foi mostrado acima, o coeficiente de fugacidade pode ser calculado a partir da equação de van der Waals. Entretanto, outras equações podem ser usadas.

Muitas equações de estado foram desenvolvidas após a equação de van der Waals. Em 1949, Redlich e Kwong modificaram a equação de van der Waals, cuja versão modificada foi aceita como uma equação prática.

Em 1972, Soave introduziu o fator acêntrico ( $\omega$ ) na equação modificada de Redlich-Kwong, surgindo a equação de Soave-Redlich-Kwong (equação SRK). Assim, o cálculo do equilíbrio líquido-vapor a altas pressões usando a equação de estado tem sido de uso geral.

### III.2.3. Equação de Estado de Peng-Robinson

Peng e Robinson (1976) apresentaram outra equação de estado do tipo de van der Waals, a qual representa bem o equilíbrio líquido-vapor a altas pressões e, portanto, tem sido muito usada:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (\text{III.15})$$

sendo que  $a(T)$  e  $b$  provêm da equação de van der Waals.

Aplicando-se a equação (III.15) no ponto crítico ( $T_c$ ,  $P_c$ ), pode-se determinar as constantes  $a(T_c)$  e  $b(T_c)$  para  $T_c$  e  $P_c$ :

$$a(T_c) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (\text{III.16})$$

$$b(T_c) = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{III.17})$$

e obtém-se,

$$z_c = 0,307 \quad (\text{III.18})$$

Em qualquer outra temperatura,

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T_r, \omega) \quad (\text{III.19})$$

$$b(T) = b(T_c) \quad (\text{III.20})$$

onde  $\alpha$  é uma função da temperatura reduzida  $T_r = T/T_c$  e do fator acêntrico ( $\omega$ ), o qual representa o tipo de forma molecular.

O valor de  $\alpha$  é determinado pelas seguintes equações:

$$\alpha^{1/2} = 1 + m(1 - T_r^{1/2}) \quad (\text{III.21})$$

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (\text{III.22})$$



A equação (III.22) foi determinada baseando-se em dados experimentais da pressão de vapor e aplicando-se a equação de Peng-Robinson.

A equação (III.22) foi constituída baseando-se em 17 tipos de substâncias como hidrocarbonetos (C1 a C10), N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S. Entretanto, a equação de Peng-Robinson também fornece bons resultados para diversas outras substâncias, incluindo H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>.

As equações seguintes dão os parâmetros  $a$  e  $b$  para misturas:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij} \quad (III.23)$$

$$b = \sum_{i=1}^N x_i b_i \quad (III.24)$$

onde,

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})(a_i a_j)^{1/2} \quad (III.25)$$

As equações (III.23), (III.24) e (III.25) são conhecidas como “regras de mistura” e foram, primeiramente, introduzidas na equação de Redlich-Kwong por Zudkevitch e Joffe (1970).

Quando a equação (III.25) é expandida, os parâmetros  $a_{ii}$ ,  $a_{jj}$ ,  $a_{ij}$  são obtidos; onde  $a_{ii}$  e  $a_{jj}$  são  $a_i$ ,  $a_j$  mostrados acima e  $a_{ij}$  é determinado pela equação (III.38).

O  $k_{ij}$  da equação (III.25) é chamado de parâmetro de Peng-Robinson, o qual pode ser determinado e otimizado.

O parâmetro  $k_{ij}$  reflete a interação entre as moléculas e tende a zero para uma solução ideal.

Por conveniência de cálculo, a equação (III.15) é simplificada quando introduzidas as variáveis  $A$ ,  $B$  e  $z$ , como a seguir:

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (\text{III.26})$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (\text{III.27})$$

$$z = \frac{Pv}{RT} \quad (\text{III.28})$$

e a equação (III.15) torna-se:

$$z^3 - (1 - B)z^2 + (A - 3B^2 - 2B)z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (\text{III.29})$$

A equação (III.29) é resolvida em  $z$ .

O valor máximo de  $z$  é estabelecido na fase vapor, enquanto que o valor mínimo de  $z$  é estabelecido na fase líquida. Os valores de  $A$  e  $B$  são calculados para cada fase independentemente.

Equações para o cálculo do coeficiente de fugacidade, baseadas na equação de Peng-Robinson, são mostradas a seguir:

Para substâncias puras;

$$\ln \frac{f}{P} = z - 1 - \ln(z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left( \frac{z + 2,414B}{z - 0,414B} \right) \quad (\text{III.30})$$

Para misturas;

$$\ln \frac{f_k}{Px_k} = \frac{b_k}{b} (z - 1) - \ln(z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \times \left( \frac{2 \sum_{i=1}^N x_i a_{ik}}{a} - \frac{b_k}{b} \right) \ln \left( \frac{z + 2,414B}{z - 0,414B} \right) \quad (\text{III.31})$$

### III.2.3.1. Parâmetro $k_{ij}$ da equação de Peng-Robinson

O parâmetro  $k_{ij}$  da equação de Peng-Robinson desempenha um importante papel na determinação do equilíbrio líquido-vapor sob altas pressões. Como mencionado acima,  $k_{ij}$  é determinado por dados binários.

O valor de  $k_{ij}$  para sistemas binários varia com a temperatura. Há várias interpretações para o valor mínimo. Pode-se dizer que há um efeito de separação da temperatura sobre a não idealidade das fases líquida e vapor; isto é, sob baixas temperaturas, a não idealidade da fase líquida é dominante e diminui com o aumento da temperatura, enquanto que sob altas temperaturas, a não idealidade da fase vapor é dominante e aumenta com o aumento da temperatura.

### III.2.4. Equação de Estado de Peng-Robinson Stryjek-Vera (PRSV)

O modelo termodinâmico adotado para simular o processo de extração supercrítica na separação água/etanol, utilizando o simulador comercial de processos HYSYS foi o Peng-Robinson Stryjek-Vera (PRSV). Esta equação de estado é uma modificação da Equação de estado de Peng-Robinson (PR) que estende a aplicação do método da PR original para sistemas moderadamente não ideais. Isto é mostrado quando se tratam as curvas de pressão de vapor de componentes puros e misturas com mais precisão que o método de PR, especialmente a baixas pressões de vapor (Stryjek e Vera, 1986).

Esta equação tem sido estendida com bastante sucesso para sistemas não ideais, dando resultados tão bons quanto aqueles obtidos usando-se funções de energia livre de Gibbs excedente, como as equações de Wilson, NRTL ou UNIQUAC.

A vantagem da equação de PRSV é que ela apresenta não somente o potencial para prever com mais precisão o comportamento de fase do sistema de hidrocarbonetos, particularmente, para sistemas compostos de componentes “dissimilares”, mas ela é também estendida para tratar sistemas não ideais, com a precisão das tradicionais outras alternativas: os modelos de coeficiente de atividade. O único compromisso é o aumento no tempo computacional e o parâmetro de interação adicional que é requerido pela equação.

Uma das modificações proposta por Stryjek-Vera para a equação de estado de PR é um alfa estendido, “ $\alpha$ ”, termo que se tornou uma função de acentricidade e um parâmetro empírico,  $\kappa_i$ , usado para ajustar pressões de vapor de componente puro.

$$\alpha_i = \left[ 1 + \kappa_i \left( 1 - T_r^{0,5} \right) \right]^2 \quad (\text{III.32})$$

$$\kappa_i = \kappa_{0i} + \kappa_{1i} \left( 1 + T^{0,5} \right) \left( 0,7 - T_{ri} \right) \quad (\text{III.33})$$

$$\kappa_{0i} = 0,378893 + 1,4897153\omega_i - 0,17131848\omega_i^2 + 0,0196554\omega_i^3 \quad (\text{III.34})$$

onde,

$\kappa_{i0}$  = parâmetro característico para componente puro

$\omega_i$  = fator acêntrico

O termo ajustável  $\kappa_{1i}$  permite um maior ajuste nas curvas de pressão de vapor para componente puro. Para este termo, é feita a regressão da pressão de vapor do componente puro para todos os componentes da biblioteca do HYSYS.

Para pseudocomponentes que foram gerados para representar frações oleosas, o HYSYS faz a regressão do termo  $\kappa_{1i}$  automaticamente para cada pseudocomponente para curvas de pressão de vapor de Lee-Kesler. Para os componentes adicionados pelo usuário (componentes hipotéticos), os termos  $\kappa_{1i}$  podem ser colocados ou eles serão automaticamente regredidos pelas correlações de Lee-Kesler, Gomez-Thodos ou Reidel.

A segunda modificação consiste de um novo conjunto de regras de misturas para misturas. Regras de mistura convencionais são usadas para parâmetros de volume e energia em misturas, mas a regra de mistura para o termo “cross”,  $a_{ij}$ , é modificada para adotar uma forma dependente da composição. Embora ter sido propostas duas diferentes regras de

mistura no artigo original, o HYSYS incorporou apenas a expressão de Margules para o termo “cross”.

$$a_{ij} = (a_{ii}a_{jj})^{0.5} (1,0 - x_i k_{ij} - x_j k_{ji}) \quad (\text{III.35})$$

onde,

$$k_{ij} \neq k_{ji}$$

**Obs.:** Note que se  $k_{ij} = k_{ji}$ , a regra de mistura se reduz à equação de estado de Peng Robinson original. É possível colocar diferentes valores para os parâmetros de interação binária.

Embora a regressão tenha sido feita apenas para um número limitado de pares binários para esta equação, a experiência limitada sugere que a PRSV pode ser usada para modelos moderadamente não ideais como sistemas H<sub>2</sub>O-álcool, alguns sistemas hidrocarbonetos-álcool. Pode-se, também, modelar sistemas de hidrocarbonetos com uma precisão melhorada. Também, por essa equação apresentar melhor predição da pressão de vapor, espera-se uma melhora nas predições do calor de vaporização.

### III.3. REVISÃO DA LITERATURA ENVOLVENDO A SEPARAÇÃO ÁGUA-ÁLCOOL

A seguir, estão apresentados os trabalhos disponíveis na literatura envolvendo o sistema água-álcool.

Brignole et al. (1984, 1987) desenvolveram uma equação de estado (EOS) utilizando um método aplicável a altas pressões, determinando um grupo de parâmetros e simulando o processo de extração de etanol, usando C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> como solvente. Concluíram que C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> é um solvente promissor que pode reter energia e concentrar etanol até obter etanol absoluto, mas não existem trabalhos experimentais.

Takishima et al. (1986) determinaram o equilíbrio de fases para o sistema ternário  $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$  e para os sistemas binários  $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$  e  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , a temperaturas próximas ao ponto crítico do  $\text{CO}_2$  e constataram que para o sistema ternário, uma alta seletividade de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  é esperada na extração supercrítica com  $\text{CO}_2$  para baixas concentrações de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  na alimentação, e que uma completa desidratação do  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  não é possível, considerando a existência de um limite superior de concentração de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Eles compararam os resultados experimentais com as estimativas obtidas a partir da equação de estado de Patel-Teja (como método preditivo, para descrever as propriedades de saturação dos componentes puros  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ). No entanto, não obtiveram resultados satisfatórios, provavelmente por terem assumido a mistura aleatória de moléculas na equação. Para os sistemas binários  $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$  e  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , obtiveram correlações satisfatórias, uma vez que levaram em consideração o efeito da concentração molecular local, com a aplicação da equação de Wilson à regra de mistura na equação de Patel-Teja. Para o sistema ternário, o mesmo método pode ser aplicado, mas ainda não foram obtidas estimativas satisfatórias. Sugerem-se, para uma melhor estimativa de concentrações, as equações de estado que descrevam com sucesso o comportamento P-V-T próximo ao ponto crítico do  $\text{CO}_2$ , e regras de mistura que descrevam a interação entre  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Com base no equilíbrio de fases, maiores fatores de separação são obtidos usando  $\text{CO}_2$  e  $\text{C}_2\text{H}_6$  como solventes, com relação ao sistema binário etanol-água. Levando-se em conta a baixa solubilidade do etanol na fase gasosa, em concentrações baixas de etanol, que é de nosso interesse, altas taxas de solvente são necessárias para o processo de separação. O resultado de experimentos, usando-se uma coluna de bolhas, prova que elevadas temperaturas são favoráveis, assim como para o equilíbrio de fases, baixas temperaturas são interessantes. Os resultados da investigação de Brunner e Kreim (1986) da separação de etanol de soluções aquosas mostraram que o processo de extração gasosa supercrítica pode ser uma alternativa viável para a destilação, especialmente se forem utilizados equipamentos com adequado contato líquido-vapor, para aumentar significativamente a transferência de massa, conforme diversas outras investigações têm mostrado (Marr, 1984).

Como já se sabe, o dióxido de carbono é o solvente mais estudado para a recuperação de álcoois a altas pressões. Brignole et al. (1987) realizaram um estudo que mostrou que, usando somente o dióxido de carbono, não se leva a uma significativa

economia de energia ou à completa desidratação de álcoois. Hidrocarbonetos leves, como o propano e o butano, apresentam duas propriedades importantes, as quais podem ser exploradas na separação do sistema álcool-água: capacidade de extração à alta pressão e efeito da água como co-solvente. Estes solventes são denominados *solventes de duplo efeito*. Processos cíclicos, onde ambas as propriedades acima são exploradas, têm sido combinadas para a recuperação de álcoois puros a partir de misturas aquosas diluídas. Os elementos principais de processos cíclicos são um extrator a alta pressão e uma coluna para a recuperação do solvente. Para a recuperação de etanol, propano é sugerido como solvente. Foi alcançada uma economia de energia, comparado com uma destilação azeotrópica convencional que usa benzeno como co-solvente.

Coenen (1987) extraiu álcool fermentado e concluiu que  $\text{CO}_2$  é melhor solvente que  $\text{C}_2\text{H}_4$  e  $\text{C}_2\text{H}_6$ . McHugh et al. (1983) determinaram o equilíbrio de fases para o sistema  $\text{C}_2\text{H}_6\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$  e estimaram seu comportamento usando a equação de estado de Peng-Robinson.

Nagahama et al. (1988), Furuta et al. (1989) e Brignole et al. (1984, 1987) determinaram que a concentração azeotrópica pode ser quebrada utilizando-se  $\text{CO}_2$  a 313 K e 3,9-5,8 MPa, 333 K e 10 MPa e  $\text{CO}_2$  líquido a 293 K, respectivamente. Ao mesmo tempo, Inomata et al. (1990) e Abboud et al. (1984) descobriram que a concentração azeotrópica pode ser quebrada com a adição de co-solventes, glicol e 2-etilhexanol, respectivamente, ao solvente  $\text{CO}_2$ . A solubilidade de etanol pode aumentar usando-se um segundo solvente, hidrocarboneto, que tenha alta afinidade com o etanol.

Nakayama et al. (1988) usaram 1,1-difluoretano (DFE) como solvente e concluíram que se obtém uma maior solubilidade que com o  $\text{CO}_2$ .

Através de experimentos para a concentração de etanol a partir de fermentação utilizando extração supercrítica com  $\text{CO}_2$ , Inomata et al. (1989) determinaram o equilíbrio líquido-vapor para o sistema  $\text{CO}_2\text{-etanol-água}$  medidos a 9,6; 17,2; 19,6; 25,0 e 32,0°C até 9 MPa em toda a extensão da concentração de etanol, incluindo regiões bem diluídas (0,1-5% em peso) que ainda não haviam sido estudadas. Concluíram que: i) há certas condições de T e P que fornecem um máximo fator de separação; ii) nas regiões de baixa concentração de etanol, a distribuição do coeficiente de etanol é aproximadamente 2/3 do valor nas regiões de alta concentração. Além disso, eles compararam os resultados

experimentais com a equação de Patel-Teja e equações de estado de contribuição de grupos (GC-EOS). As duas equações, Patel-Teja e GC-EOS não representaram precisamente o comportamento do fator de separação, apesar da equação GC-EOS representar bem a curva binodal.

Inomata et al. (1990) determinaram o equilíbrio vapor-líquido para o sistema quaternário CO<sub>2</sub>, etanol, água e um segundo solvente (co-solvente)- glicerol, etileno-glicol, 1,3-propanodiol e propileno glicol, medidos a 35°C e 10MPa. A aplicação prática na fermentação de pão teve, como principal objetivo, a obtenção de maiores concentrações de etanol utilizando a extração com CO<sub>2</sub> supercrítico, especificamente com a adição desses co-solventes em variadas concentrações. Os resultados experimentais demonstraram que a adição dos co-solventes pode aumentar o limite superior da composição de etanol no sistema ternário CO<sub>2</sub>-etanol-água e que o efeito destes pode ser estimado, qualitativamente, e através dos parâmetros de solubilidade. Os parâmetros GC-EOS (Jorgensen) foram redeterminados usando-se os dados de equilíbrio líquido-vapor binário com o objetivo de melhorar a precisão das predições do equilíbrio líquido-vapor para as misturas CO<sub>2</sub>-etanol-água e CO<sub>2</sub>-etanol-água-co-solvente. No entanto, essas predições para o sistema quaternário, incluindo um poliálcool como co-solvente, ainda foram insatisfatórias.

Ikawa et al. (1993), em nível de pesquisa e de investigação experimental, montaram uma planta piloto em contra-corrente para estudar o processo de separação de etanol de soluções aquosas, utilizando dióxido de carbono supercrítico. Ele utilizou dados experimentais obtidos anteriormente (Furuta, 1990). Os resultados mostraram que 99% mol de etanol pode ser concentrado sem adição de qualquer outro extrator, quando 83,5% mol de etanol é alimentado no extrator. Uma taxa de refluxo maior que 2 é requerida para uma eficiente extração. Para fins de reciclagem, o dióxido de carbono foi facilmente separado do etanol, utilizando-se uma coluna de destilação a altas pressões. A coluna de extração supercrítica foi simulada utilizando-se o método convencional de cálculo para extração líquido-líquido multiestágio.

Com o objetivo de se conhecer o equilíbrio de fases para solventes subcríticos e supercríticos (CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> e CO<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) e soluções aquosas de etanol (2-99% em peso), Horio et al. (1993) estudaram a desidratação do etanol bruto fermentado ou sintético. Foi investigado, para estes solventes, a seletividade e solubilidade do etanol, em diferentes condições de operação. Foi confirmado, experimentalmente, que



uma solução etanol-água pode ser separada completamente realizando-se uma extração com propano ou propileno subcrítico ou supercrítico, que foi previamente predito utilizando-se o modelo de equação de estado proposto por Brignole et al.(1984, 1987). Como resultado das pesquisas, Horioze et al. (1993) determinaram que CO<sub>2</sub> quebra fortemente a concentração azeotrópica, até mesmo a altas temperaturas (383K) e a solubilidade de etanol na fase CO<sub>2</sub> não cresce significativamente.

Yoon et al. (1994) estudaram o equilíbrio trifásico para o sistema CO<sub>2</sub>-etanol-água medidos a 313,2 K e pressões de 8,14; 8,21 e 8,27 MPa. Os dados experimentais foram utilizados na equação de estado de Patel-Teja com a regra de mistura de Wilson. O ponto crítico gás-líquido foi encontrado como sendo 313,2 K e aproximadamente 8,29 MPa.

Yao et al. (1994) utilizaram um aparato de circulação bifásica e mediram dados de equilíbrio de fases a elevadas pressões de sistemas ternários constituído por CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH e H<sub>2</sub>O. Propuseram um novo método para cálculo das composições da fase líquida a partir de P,T e composições da fase supercrítica, através da equação modificada de Peng-Robinson. A aplicabilidade do método foi verificada através de dados de seus experimentos e dados de literatura e, como resultado, confirmou-se que o método representa os dados experimentais com boa precisão. As vantagens da equação modificada Peng-Robinson são: sua simplicidade e seu curto tempo computacional. Este método é indicado para grandes volumes de fase líquida.

Gani et al. (1997) desenvolveram um sistema computacional para a simulação, *design* e análise do processo de extração supercrítica. Eles mostraram a aplicabilidade deste sistema, através de casos estudo, envolvendo a desidratação de álcoois, acetona e ácido acético com fluidos supercríticos. O processo de extração supercrítica representa uma potencial alternativa para substituir aqueles processos convencionais que consomem muita energia. Foi feita, também, a otimização, considerando os custos de energia e de equipamentos.

Adrian et al. (1998) fizeram uma revisão sobre o comportamento multifásico de sistemas ternários CO<sub>2</sub>-água-solvente polar a alta pressão. Misturas de água e um solvente orgânico hidrofílico, como, por exemplo, um álcool, uma cetona ou um ácido carboxílico, revelaram um comportamento de fase complexo, quando pressurizado.

A equação de estado SAFT (statistical associating fluid theory) foi aplicada por Zhang et al. (2000) para correlacionar as propriedades termodinâmicas dos sistemas binários, consistindo de água-etanol, água-CO<sub>2</sub> e etanol-CO<sub>2</sub>. Baseado nisso, as composições da fase líquida do sistema ternário foram calculadas a partir das composições da fase vapor, usando a equação SAFT na faixa de 308,15 a 338,15 K e 10,1 a 17,0 MPa, na qual o CO<sub>2</sub> age como um solvente da extração supercrítica. O equilíbrio da fase predita pela SAFT apresenta uma ótima concordância com os dados experimentais reportados na literatura.

Diaz et al. (2000) apresentaram a modelagem termodinâmica, a síntese e a otimização da extração para processos de desidratação. Um estudo bem detalhado foi feito para a recuperação e desidratação de etanol, 2-propanol e acetona e misturas destes solutos a partir de soluções aquosas usando gases supercríticos como propano, propileno e isobutano.

#### **III.4. USO DO SIMULADOR DE PROCESSO HYSYS PARA SIMULAR O PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA**

O objetivo, nesta parte do trabalho, foi estudar o processo de extração supercrítica utilizando o simulador comercial de processos HYSYS, adequando as unidades existentes no simulador às condições operacionais e de projeto típicas da extração supercrítica. Como caso estudo para a simulação e a otimização do processo, foi considerada a separação de soluções orgânico/água, mais especificamente etanol/água, com CO<sub>2</sub> e outros solventes supercríticos.

##### **III.4.1. Resultados obtidos na simulação com o HYSYS do sistema etanol-água**

###### **CASO ESTUDO 1: Separação do sistema etanol/água usando CO<sub>2</sub> supercrítico**

A aplicação da extração com fluido supercrítico para a recuperação de álcoois de uma solução aquosa apresenta vários atrativos: seletividade bem alta, baixa solubilidade do fluido não polar na fase aquosa, fácil separação entre o fluido e o extrato, baixo calor de vaporização do solvente.

Entretanto, a maior dificuldade desta separação é a afinidade relativamente grande entre álcoois e água.

Como já se sabe, o dióxido de carbono é o solvente mais utilizado na recuperação de álcoois de uma solução aquosa. Entretanto, no caso de recuperação de etanol vários autores, dentre eles, Moses et al. (1982), indicaram que há uma grande seletividade etanol-água neste processo; e não é possível quebrar a composição azeotrópica com um único ciclo de extração. A concentração máxima de etanol obtida por Moses et al. (1982) foi de 84 a 91 %p/p.

Já Brignole et al. (1987) também verificaram que não havia a quebra do azeótropo através da extração com CO<sub>2</sub>, exceto para temperaturas sub-ambientes. Uma das limitações do CO<sub>2</sub>, como solvente, é a sua baixa temperatura crítica, a qual limita a extração para valores próximos ou abaixo da temperatura ambiente. A mesma limitação existe para o etano e etileno. Estes autores também constataram que, usando CO<sub>2</sub>, não há total desidratação e nem uma economia significativa de energia.

Mesmo sabendo de todas essas limitações, o que se tentou foi confirmar estes trabalhos. Para isso, foi utilizado o Simulador Comercial de Processos HYSYS. Primeiramente, foi escolhido o pacote termodinâmico. Para este sistema, etanol/água, foi utilizado o pacote proposto por Peng-Robinson Stryjek-Vera. (PRSV), como pode ser visto na Figura III.1.

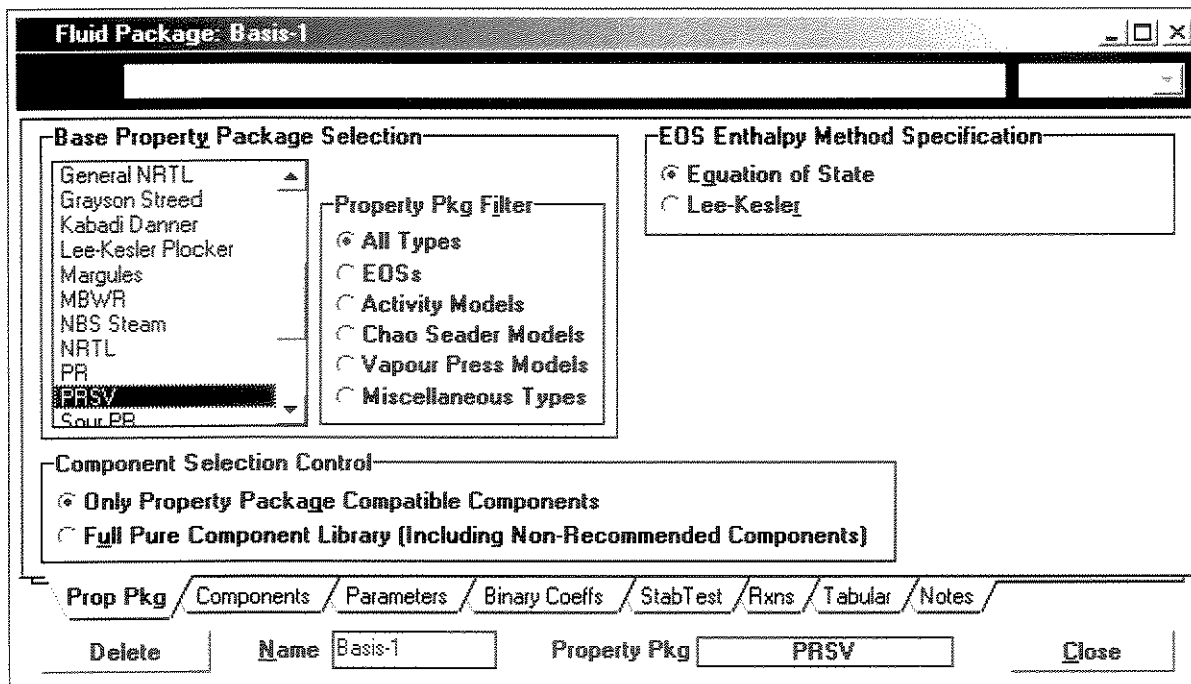


Figura III.1. Escolha do pacote termodinâmico

Depois foram inseridos os componentes: etanol, água e CO<sub>2</sub> (Figura III.2).

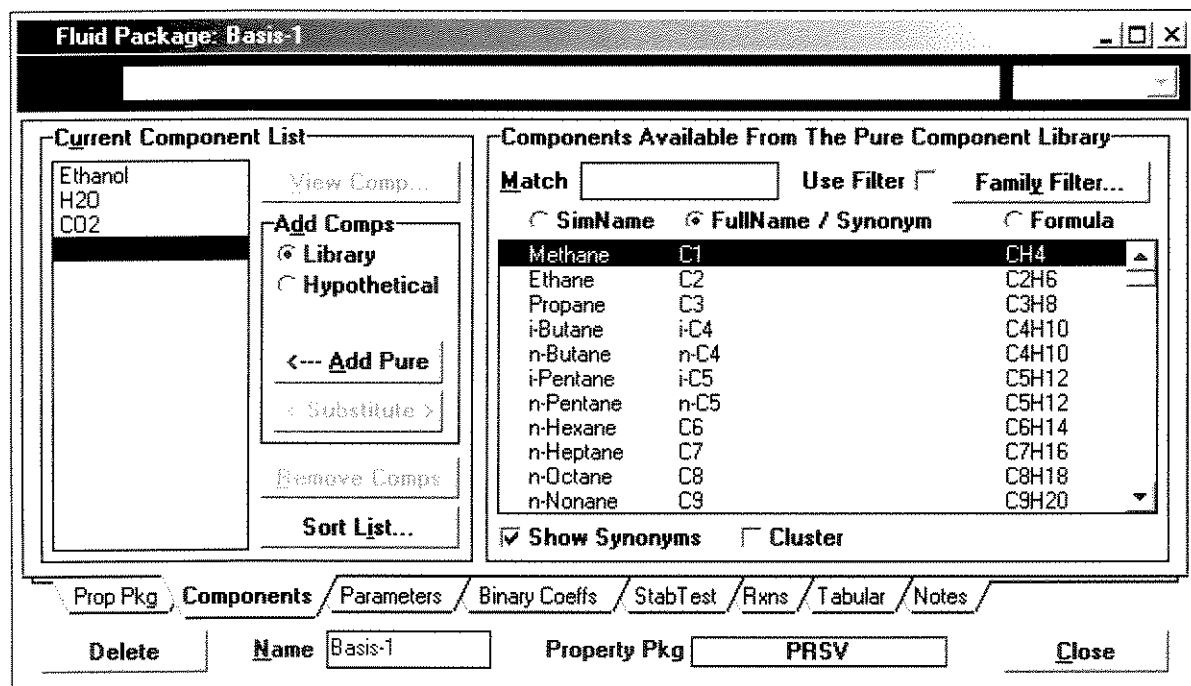


Figura III.2. Escolha dos componentes: etanol, água e CO<sub>2</sub>

Já na Figura III.3, estão apresentadas as propriedades dos componentes.

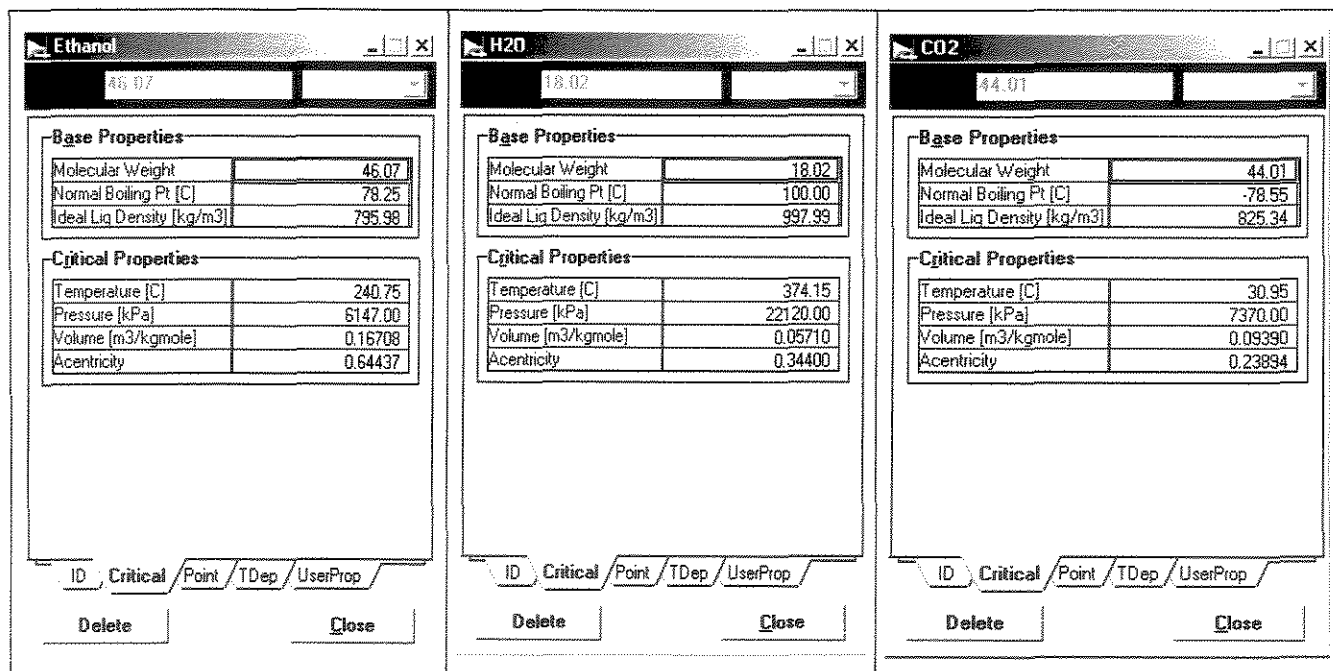


Figura III.3. Propriedades dos componentes escolhidos

Na Figura III.4, está listado o parâmetro *Kappa* para todos os componentes (no caso, estes valores já constam no banco de dados do HYSYS).

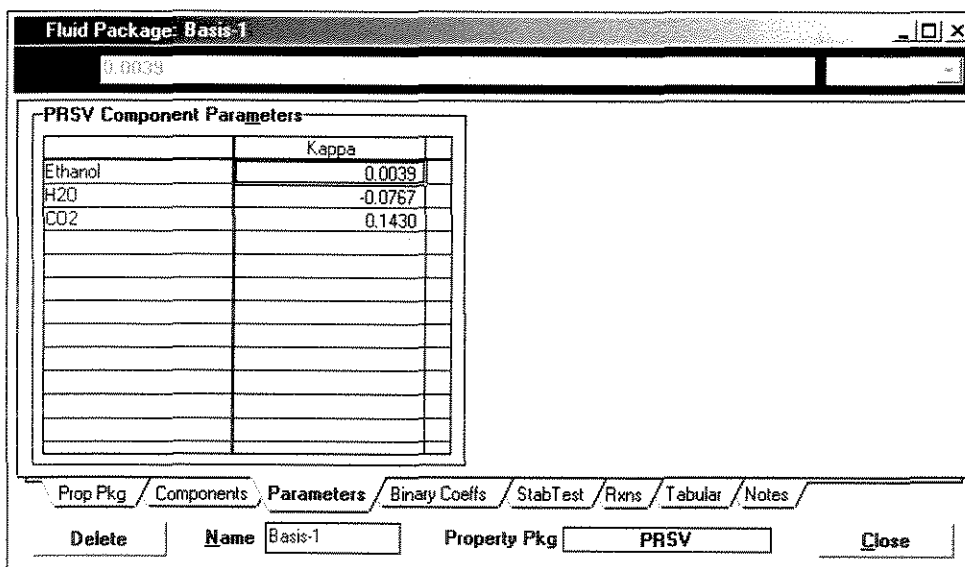


Figura III.4. Valores do parâmetro *Kappa* para os componentes

Na Figura III.5, estão os coeficientes de interação binária entre os componentes (no caso, estes valores já constam no banco de dados do HYSYS).

Equation of State Interaction Parameters

	Ethanol	H2O	CO2				
Ethanol	0.00000	-0.10321	0.00000				
H2O	-0.09900	0.00000	0.04450				
CO2	0.00000	0.04450	0.00000				

Prop Pkg / Components / Parameters / **Binary Coeffs** / StabTest / Fixns / Tabular / Notes

Delete    Name Basis-1    Property Pkg PRSV    Close

**Figura III.5.** Coeficientes de interação binária entre os componentes

Fechando a janela acima, entra-se no ambiente de simulação. A partir deste momento, que se inicia a simulação propriamente dita. Para fazer a extração foi usado um “*absorber*” como a unidade de operação pré-existente no simulador. Este equipamento irá trabalhar como o extrator (Figura III.6).

Este extrator será chamado de 1º extrator. Ele opera a 70 atm, possui 12 estágios. A corrente de alimentação é composta de 10%p/p de etanol e 90%p/p de água. A temperatura da alimentação é de 95°C e a vazão molar de 100 kgmol/h. O solvente é o CO<sub>2</sub> supercrítico. A temperatura do solvente também é de 95°C e a vazão molar de 500 kgmol/h. Para poder convergir, foi necessário estimar a temperatura do condensador, inserindo o valor de 90°C.

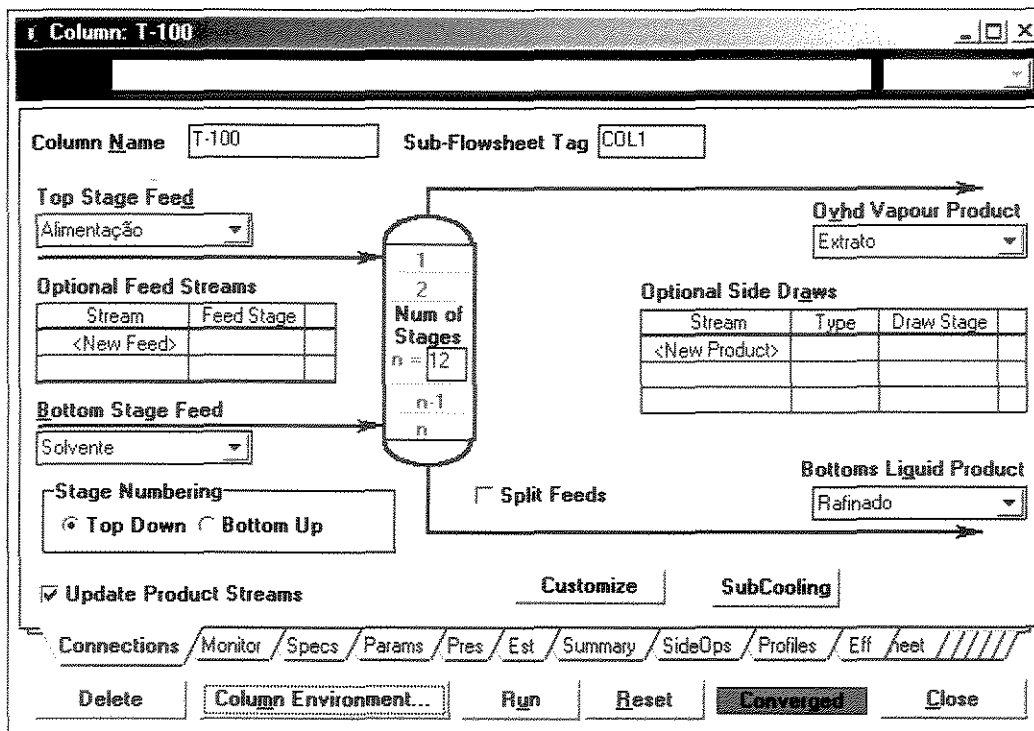


Figura III.6. 1º Extrator

Como correntes de saída, têm-se o extrato e o refinado. O extrato contém todo o etanol (4,1639 kgmol/h), água (7,9974 kgmol/h) e quase todo o CO<sub>2</sub> (499,6580 kgmol/h). No refinado, tem-se água (87,8386 kgmol/h) e CO<sub>2</sub> (0,3420 kgmol/h). O extrato passa por uma válvula que reduz a pressão de 70 atm para 25 atm. Esta corrente vai alimentar a 1ª coluna de destilação (Dest.1), Figura III.7.

Essa coluna possui 30 pratos e opera a 15 atm. A alimentação é feita no 14º estágio. Como especificações, têm-se: razão de refluxo igual a 0,5 e vazão de etanol na base da coluna igual a 4,1639 kgmol/h, como pode ser observado na Figura III.8.

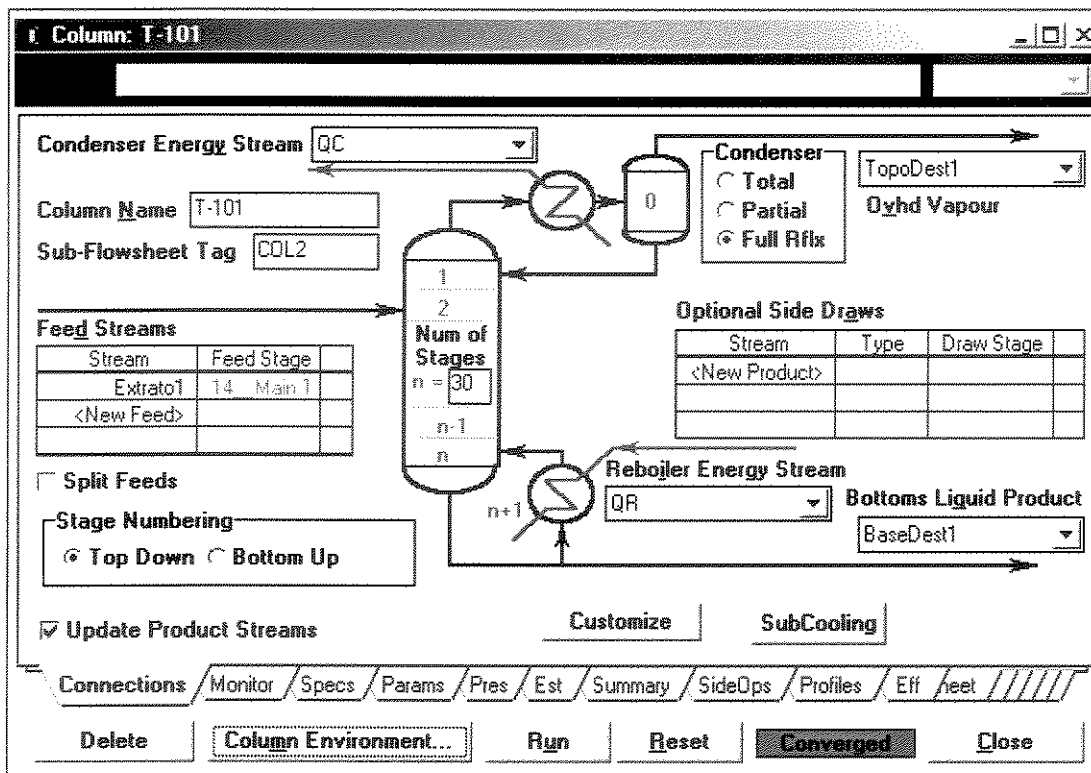


Figura III.7. 1ª Coluna de Destilação

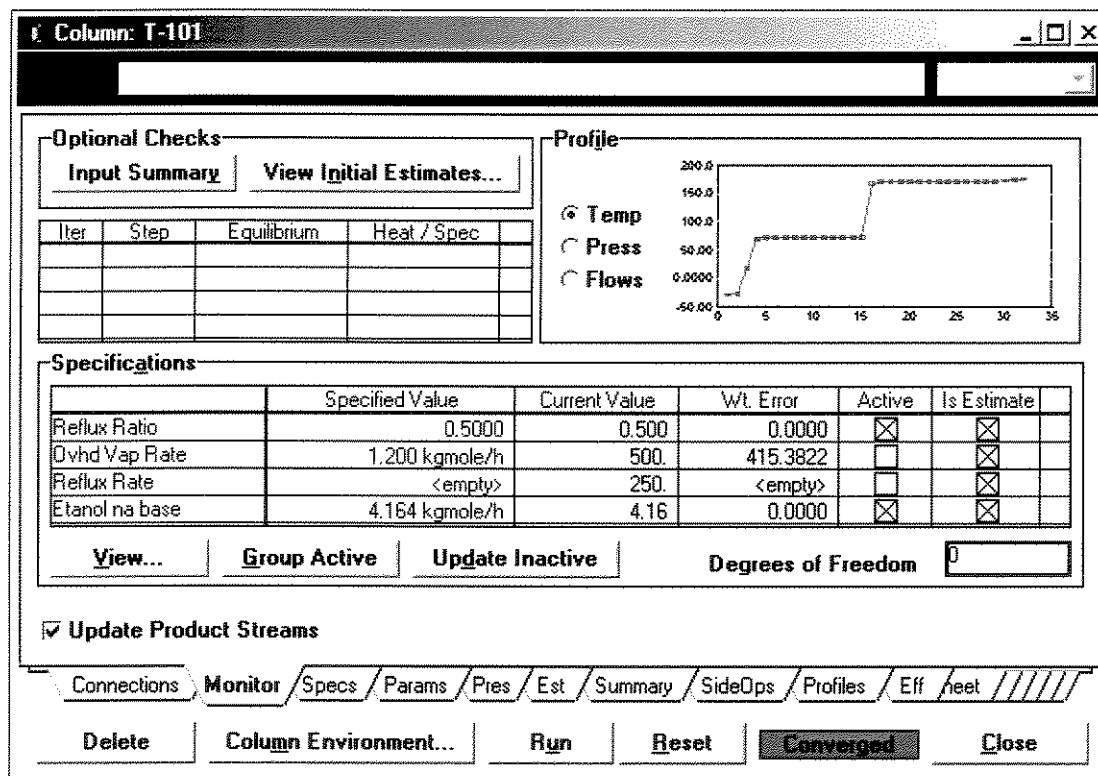


Figura III.8. Especificações da 1ª Coluna de Destilação



Para esta coluna convergir, foi necessário estimar as temperaturas do condensador, o valor de 60°C; do 1º estágio, inserindo o valor de 54°C e do 2º estágio, inserindo o valor de 60°C.

O perfil de temperatura, mostrado na Figura III.8, apresenta dois patamares. Cabe salientar neste momento, que não foi feita a otimização da coluna de destilação, tampouco da posição de alimentação. O objetivo deste número de estágios é a total separação do solvente com o produto de interesse.

Como correntes de saída têm-se: TopoDest.1 e BaseDest.1. A corrente TopoDest.1 passa por um compressor para aumentar a pressão para 70 atm, depois passa por um Cooler (Cooler1) para esfriar a corrente de 107°C a 95°C e aumenta-se a pressão para 75 atm. Posteriormente, a vazão de CO<sub>2</sub> é dividida, sendo que 219,7 kgmol/h vai para o solvente do 2º Extrator. Por outro lado, a corrente BaseDest.1 passa por um Cooler (Cooler2) para esfriar a corrente de 176,6°C a 95°C e altera-se a pressão para 75 atm. Esta corrente será a alimentação do 2º Extrator.

Iniciando-se o segundo ciclo de extração: o extrator será chamado de 2º extrator. Ele opera a 75 atm, possui 10 estágios. A corrente de alimentação é composta de 57,11%p/p de etanol e 42,89%p/p de água. A temperatura da alimentação é de 95°C e a vazão molar de 12,16 kgmol/h. O solvente é o CO<sub>2</sub> supercrítico. A temperatura do solvente também é de 95°C e a vazão molar de 219,7 kgmol/h. Para poder convergir, foi necessário estimar a temperatura do 1º estágio, inserindo o valor de 90°C.

Como correntes de saída, têm-se o extrato2 e o refinado2. O extrato contém todo o etanol (4,1639 kgmol/h), água (3,0455 kgmol/h) e quase todo o CO<sub>2</sub> (219,6380 kgmol/h). Esta corrente vai alimentar a 2ª coluna de destilação (Dest.2). No refinado, tem-se água (4,9516 kgmol/h) e CO<sub>2</sub> (0,0204 kgmol/h).

Essa coluna possui 25 pratos e opera a 20 atm. A alimentação é feita no 12º estágio. Como especificações, têm-se: razão de refluxo igual a 0,6 e recuperação de CO<sub>2</sub> no topo da coluna igual a 1,000. Para esta coluna convergir não foi necessário estimar as temperaturas dos pratos.

Como correntes de saída têm-se: TopoDest.2 e BaseDest.2. A corrente TopoDest.2 passa por um compressor para aumentar a pressão para 75 atm (temperatura=98,34°C) e é juntado, num mixer, com a corrente CO<sub>2</sub> reciclo. Esta corrente unificada passa por um

Cooler (Cooler3) para esfriar a corrente de 98,34°C para 80°C. Posteriormente, a vazão de CO<sub>2</sub> é novamente dividido, sendo que 280 kgmol/h vai para o 3° Extrator. Por outro lado, a corrente BaseDest.2 passa por um Cooler (Cooler4) para esfriar a corrente de 186,3°C para 95°C. Esta corrente será a alimentação do 3° Extrator.

Iniciando-se o terceiro ciclo de extração: o extrator será chamado de 3° extrator. Ele opera a 70 atm, possui 08 estágios. A corrente de alimentação é composta de 77,76% p/p de etanol e 22,24% p/p de água. A temperatura da alimentação é de 95°C e a vazão molar de 7,209 kgmol/h. O solvente é o CO<sub>2</sub> supercrítico. A temperatura do solvente também é de 80°C e a vazão molar de 280 kgmol/h. Este extrator apresentou vários problemas para convergir, pois tiveram que ser alterados o parâmetro chamado “fator de amortecimento” para tipo azeótropo e o valor para 0,2 ao invés do tipo fixo e valor de 1,000, normalmente, utilizados. Também para que convergisse, foi necessário deixar rodar sem estimativa de temperatura, para se observar quais eram os valores de temperatura do primeiro ao último prato e, somente após isso, foram inseridas as temperaturas de 70°C para o primeiro prato e 120°C para o último prato. Somente desta maneira obteve-se a convergência.

Como correntes de saída, têm-se o extrato3 e o refinado3. O extrato3 contém todo o etanol (4,1639 kgmol/h), água (2,1784 kgmol/h) e quase todo o CO<sub>2</sub> (279,9969 kgmol/h). Esta corrente vai alimentar a 3ª coluna de destilação (Dest.3). No refinado3 tem-se água (0,8673 kgmol/h) e CO<sub>2</sub> (0,0030 kgmol/h).

Essa coluna possui 25 pratos e opera a 15 atm. A alimentação é feita no 12° estágio. Como especificações, têm-se: razão de refluxo igual a 1,2 e recuperação de CO<sub>2</sub> no topo da coluna igual a 1,000. Para esta coluna convergir não foi necessário estimar as temperaturas dos pratos.

Como correntes de saída têm-se: TopoDest.3 e BaseDest.3. Os resultados da simulação do processo de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico estão apresentados nas Tabelas III.1 e III.2. Convém salientar que os valores de fração mássica e vazão molar do componente estão com quatro “casas decimais” devido ao fato de serem eles resultados de simulação. Isto é válido para todas as outras tabelas em que isto ocorre.

**Tabela III.1:** Resultados da simulação do processo de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico  
(Fração mássica do componente)

	Fração mássica do componente		
	Etanol	Água	CO <sub>2</sub>
Alimentação	0,1000	0,9000	0,0000
Solvente	0,0000	0,0000	1,0000
Extrato	0,0086	0,0065	0,9850
Rafinado	0,0000	0,9906	0,0094
Topo Dest.1	0,0000	0,0000	1,0000
Base Dest.1	0,5711	0,4289	0,0000
CO <sub>2</sub> Extrator2	0,0000	0,0000	1,0000
Extrato2	0,0194	0,0055	0,9751
Rafinado2	0,0000	0,9901	0,0099
Topo Dest.2	0,0000	0,0000	1,0000
Base Dest.2	0,7776	0,2224	0,0000
Solvente3b	0,0000	0,0000	0,0000
Extrato3	0,0153	0,0031	0,9816
Rafinado3	0,0000	0,9917	0,0083
Topo Dest.3	0,0000	0,0000	1,0000
Base Dest.3	0,8302	0,1698	0,0000

**Tabela III.2:** Resultados da simulação do processo de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico  
(Vazão molar do componente)

	Vazão molar do componente (kgmol/h)		
	Etanol	Água	CO <sub>2</sub>
Alimentação	4,1640	95,8360	0,0000
Solvente	0,0000	0,0000	500,0000
Extrato	4,1639	7,9974	499,6580
Rafinado	0,0000	87,8386	0,3420
Topo Dest.1	0,0000	0,0005	499,6580
Base Dest.1	4,1639	7,9969	0,0000
CO <sub>2</sub> Extrator2	0,0000	0,0002	219,6583
Extrato2	4,1639	3,0455	219,6380
Rafinado2	0,0000	4,9516	0,0204
Topo Dest.2	0,0000	0,0000	219,6380
Base Dest.2	4,1639	3,0455	0,0000
Solvente3b	0,0000	0,0002	279,9998
Extrato3	4,1639	2,1784	279,9969
Rafinado3	0,0000	0,8673	0,0030
Topo Dest.3	0,0000	0,0000	279,9969
Base Dest.3	4,1639	2,1784	0,0000

Na Figura III.9, está apresentado o diagrama do processo.

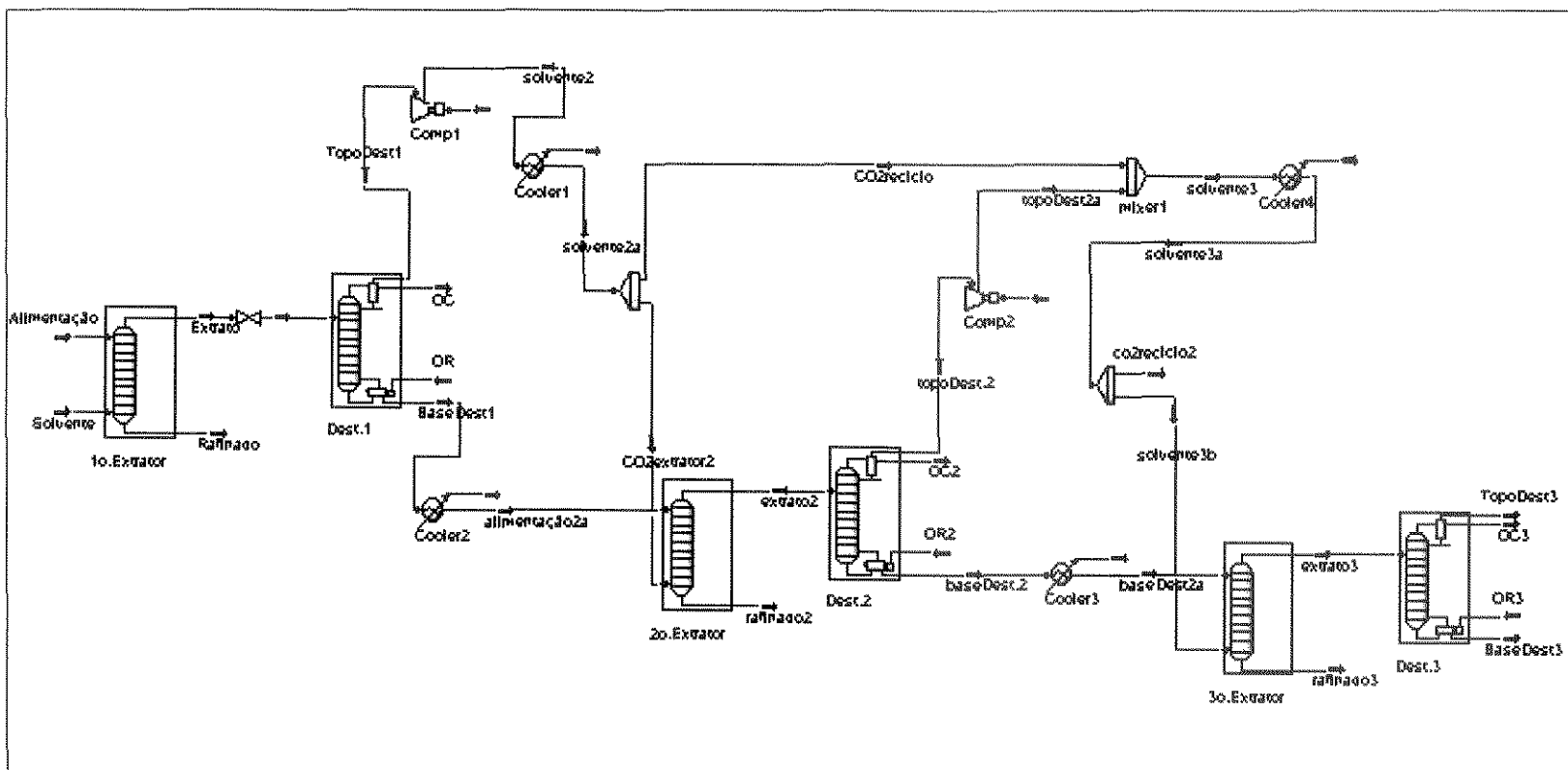


Figura III. 9. Diagrama do Processo de Extração Supercrítica, usando CO<sub>2</sub> supercrítico.

A energia consumida no processo foi de  $9,531 \times 10^6$  kJ/h, considerando as energias consumidas nos refeedores e nos compressores.

Como pôde ser observado nas tabelas acima, ainda com três ciclos de extração não foi possível obter etanol puro. O próximo passo será a mudança do solvente de CO<sub>2</sub> supercrítico para propano supercrítico.

## **CASO ESTUDO 2: Separação do sistema etanol/água usando propano supercrítico (Moraes et al., 2001a)**

De acordo com Brignole et al. (1987), os coeficientes de distribuição de etanol entre propano e água aumentam com a temperatura, quando a pressão está acima da pressão crítica do propano. Isto ilustra o efeito favorável do uso de um solvente supercrítico com temperatura crítica maior do que a do CO<sub>2</sub> e etano. A operação a uma maior temperatura diminui a seletividade do solvente. Portanto, um produto menos rico em etanol é obtido. Entretanto, esta perda pode ser recuperada se o solvente supercrítico apresenta um efeito da água como co-solvente, sob as condições da coluna de recuperação de solvente. Por este efeito, o solvente supercrítico irá remover a água da fase líquida e o etanol absoluto pode, assim, ser obtido como produto de fundo desta coluna. Esses solventes, que exibem estas duas características, a de extração e a de co-solvente, são denominados de solventes de duplo efeito. Enquanto que o propano e o butano apresentam este efeito sobre a mistura etanol-água, o CO<sub>2</sub> e o etano não o apresentam (Brignole, 1985). Este autor também observou que, aumentando-se a temperatura de operação do extrator, reduz-se a quantidade de solvente, mas ao mesmo tempo, a quantidade de água no extrato aumenta e isso poderia levar à condensação da água na coluna de recuperação de solvente e a formação de um azeótropo heterogêneo.

Para este estudo, foi utilizado o processo proposto por Gani *et al.* (1997). Fez-se a simulação no Simulador Comercial de Processos HYSYS. Para isto foi necessário adaptar as unidades existentes no simulador para poder simular o processo de extração supercrítica. Primeiramente, foi escolhido o pacote termodinâmico a ser usado. No caso, também foi escolhida a equação de estado de Peng-Robinson Stryjek-Vera (EOS-PRSV).

Posteriormente, foram inseridos os componentes: etanol, água e propano (Figura III.10).

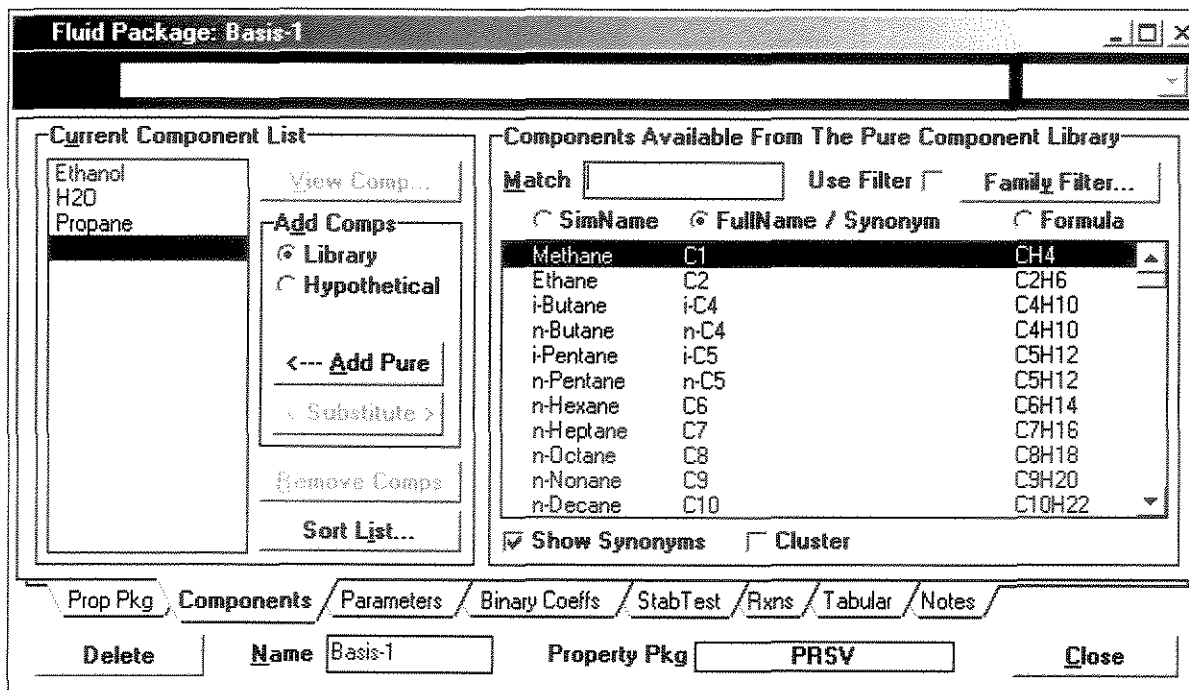


Figura III.10. Escolha dos componentes: etanol, água e propano

Os parâmetros (Figura III.11) e os coeficientes binários (Figura III.12) utilizados foram os apresentados no banco de dados do próprio simulador.

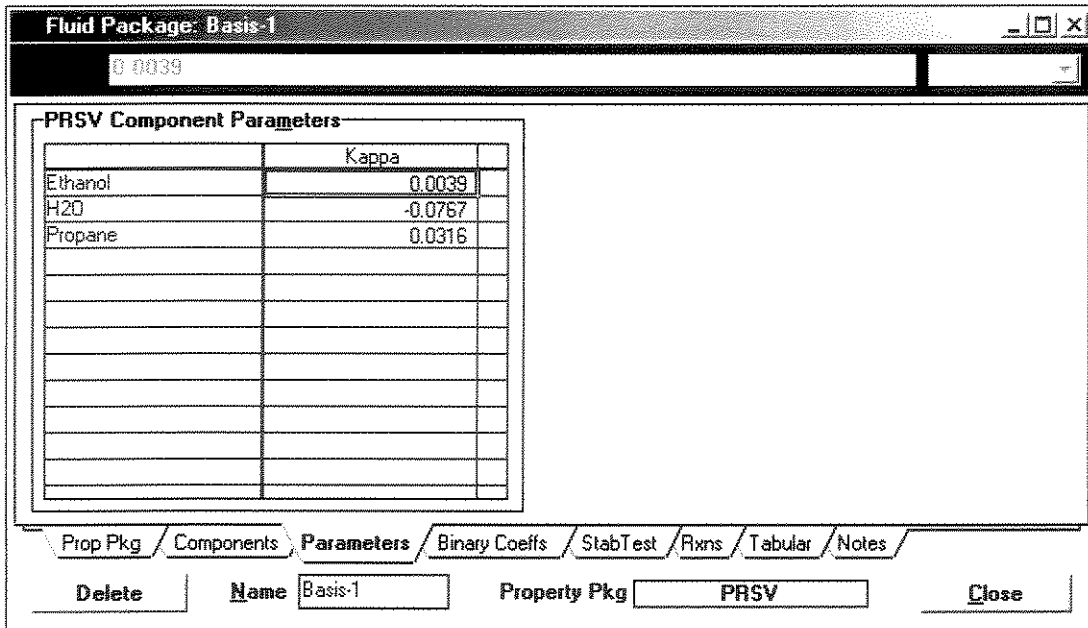


Figura III.11. Valores do parâmetro *Kappa* para os componentes

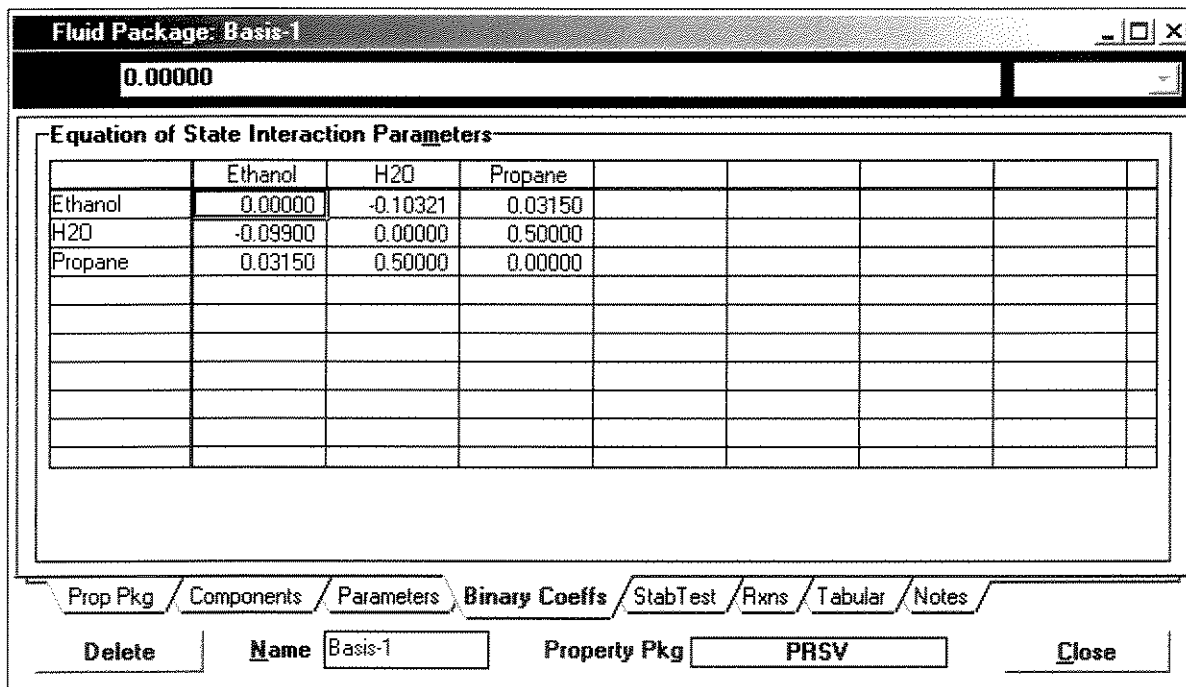


Figura III.12. Coeficientes de interação binária entre os componentes

As propriedades dos componentes estão apresentadas abaixo (Figura III.13).



Propane		Ethanol		H2O	
44.10		46.07		18.02	
<b>Base Properties</b>					
Molecular Weight	44.10	Molecular Weight	46.07	Molecular Weight	18.02
Normal Boiling Pt [C]	-42.10	Normal Boiling Pt [C]	78.25	Normal Boiling Pt [C]	100.00
Ideal Liq Density [kg/m3]	506.68	Ideal Liq Density [kg/m3]	795.98	Ideal Liq Density [kg/m3]	997.99
<b>Critical Properties</b>					
Temperature [C]	96.75	Temperature [C]	240.75	Temperature [C]	374.15
Pressure [kPa]	4256.66	Pressure [kPa]	6147.00	Pressure [kPa]	22120.00
Volume [m3/kgmole]	0.20000	Volume [m3/kgmole]	0.16708	Volume [m3/kgmole]	0.05710
Acentricity	0.15240	Acentricity	0.64437	Acentricity	0.34400
ID Critical / Point / TDep / UserProp		ID Critical / Point / TDep / UserProp		ID Critical / Point / TDep / UserProp	
Delete Close		Delete Close		Delete Close	

Figura III.13. Propriedades dos componentes escolhidos

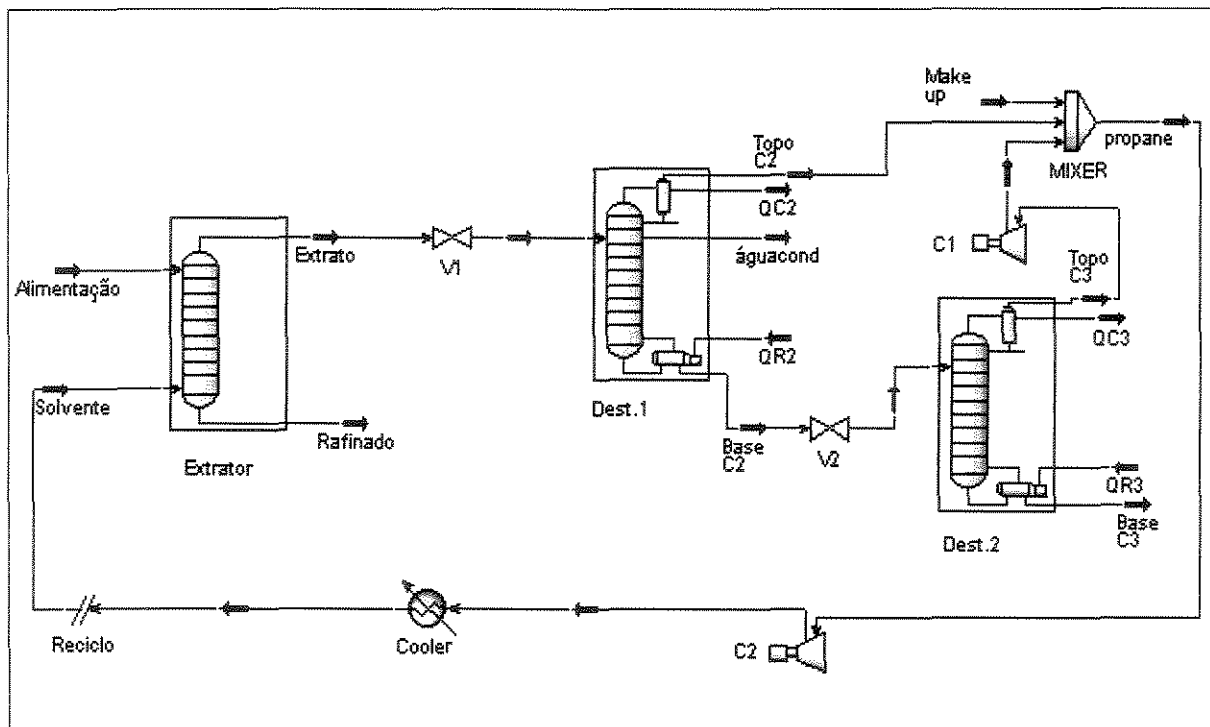


Figura III.14. Diagrama do processo de extração supercrítica para o sistema etanol/água com propano supercrítico.

Como pode ser observado na Figura III.14., para fazer a extração foi usado um “*absorber*” como a unidade de operação pré-existente no simulador. Este equipamento irá trabalhar como extrator (Figura III.15).

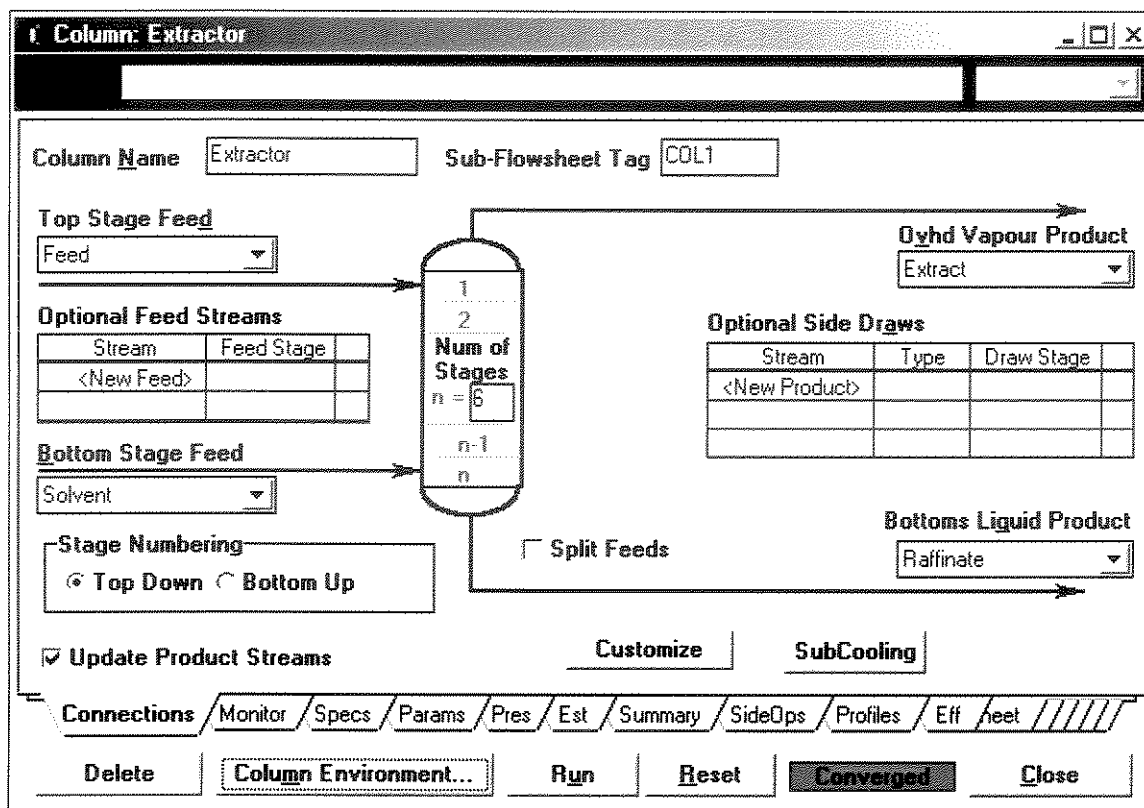


Figura III.15. Extrator

O solvente usado foi o propano supercrítico e a alimentação era composta de etanol/água, sendo 10% em peso de etanol. O extrator tinha 6 estágios e operava a uma pressão de 70 atm. A temperatura de alimentação foi igual a 97°C e a temperatura do solvente foi igual a 112°C. Como corrente de refinado tem-se água e como extrato tem-se etanol (todo etanol sai no topo do extrator), propano (todo propano também sai no topo do extrator) e um pouco de água. Este extrato passa por uma válvula (V1) para reduzir a pressão de 70 atm para 25 atm e alimenta a primeira coluna de destilação (Dest.1), como pode ser vista na Figura III.16. As especificações estão apresentadas na Figura III.17.

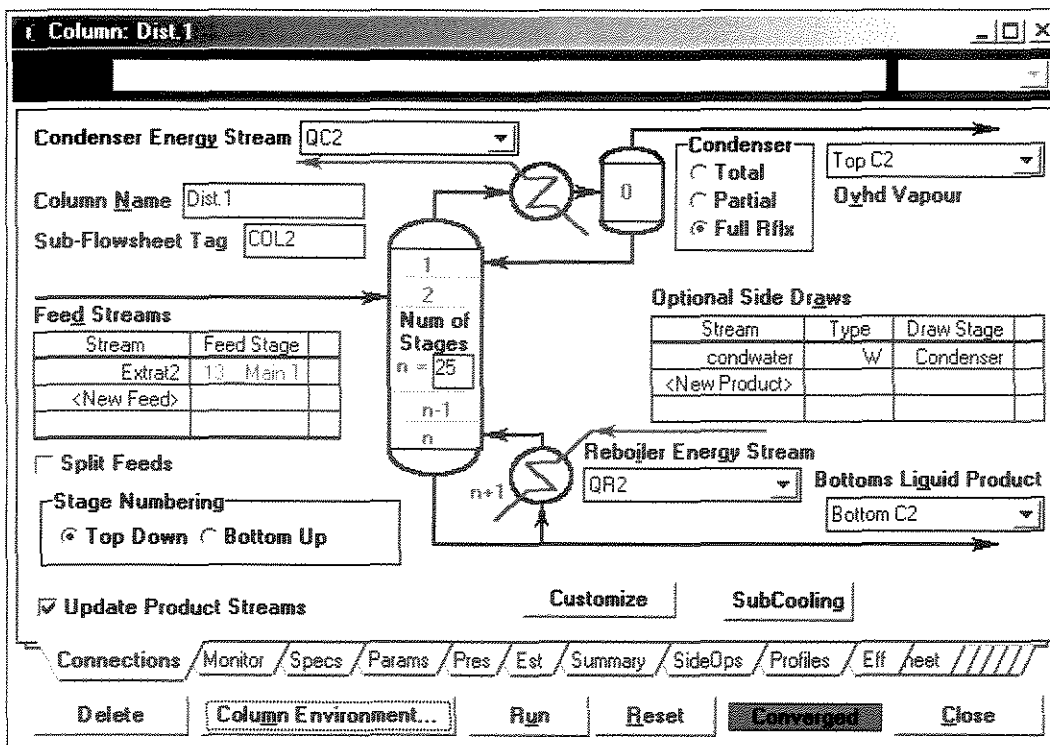


Figura III.16. 1ª Coluna de Destilação – Dest. 1

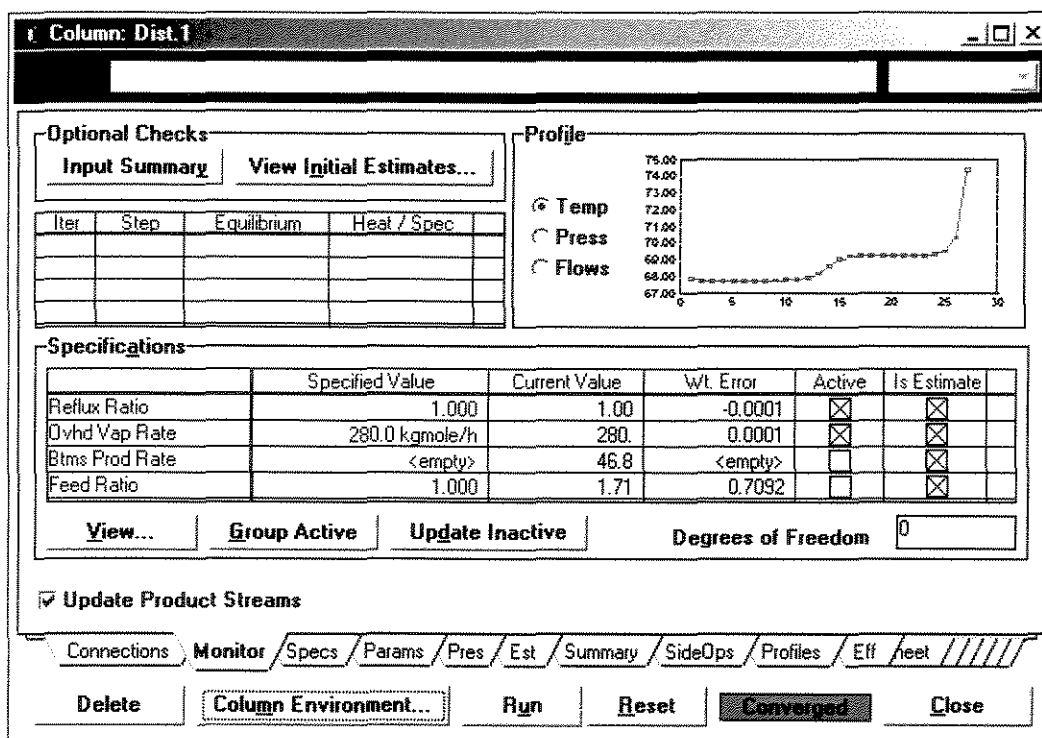


Figura III.17. Especificações da 1ª Coluna de Destilação

Esta coluna de destilação opera a uma pressão de 25 atm e possui 25 estágios. No topo desta coluna (Topo C2) têm-se propano e água e na base (Base C2) têm-se propano e etanol. Esta corrente (Base C2) passa por uma válvula para reduzir a pressão de 25 atm para 12,5 atm e alimenta a segunda coluna de destilação (Dest.2), que está apresentada na Figura III.18.

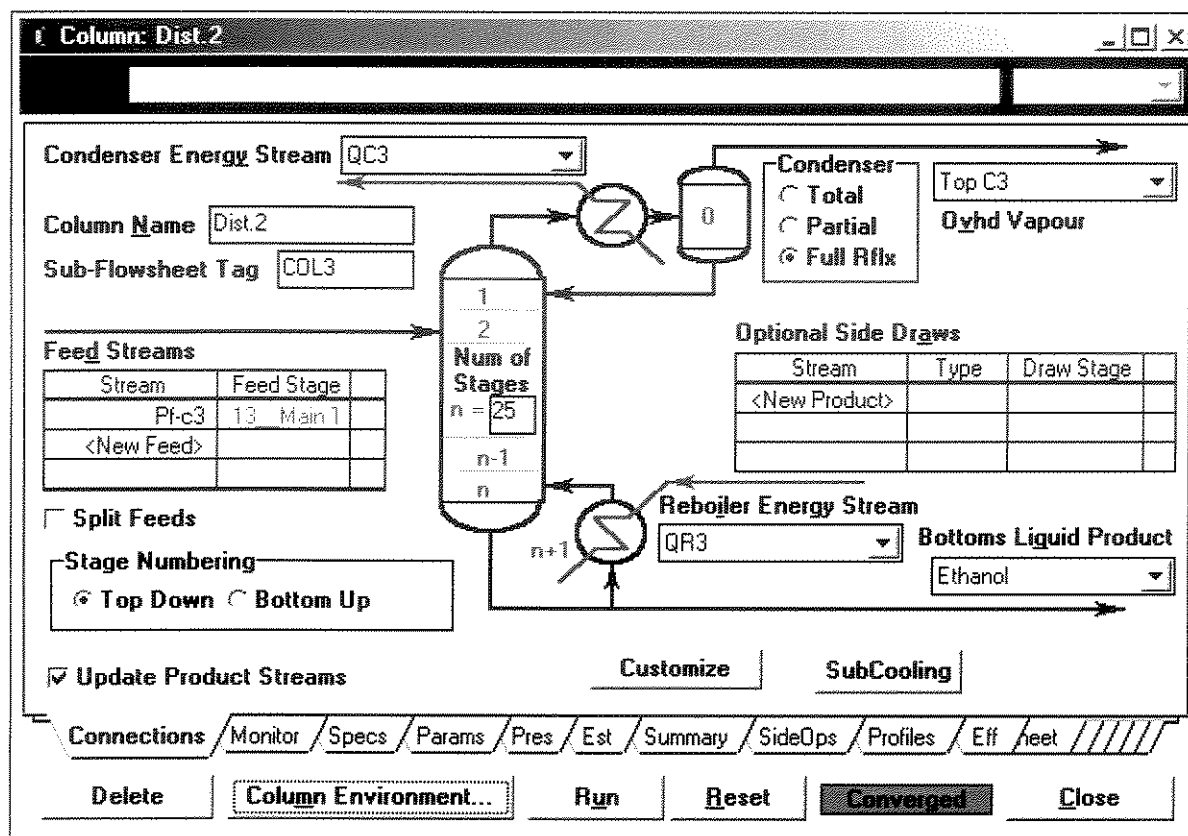


Figura III.18. 2ª Coluna de Destilação – Dest. 2

As especificações estão apresentadas na Figura III.19.

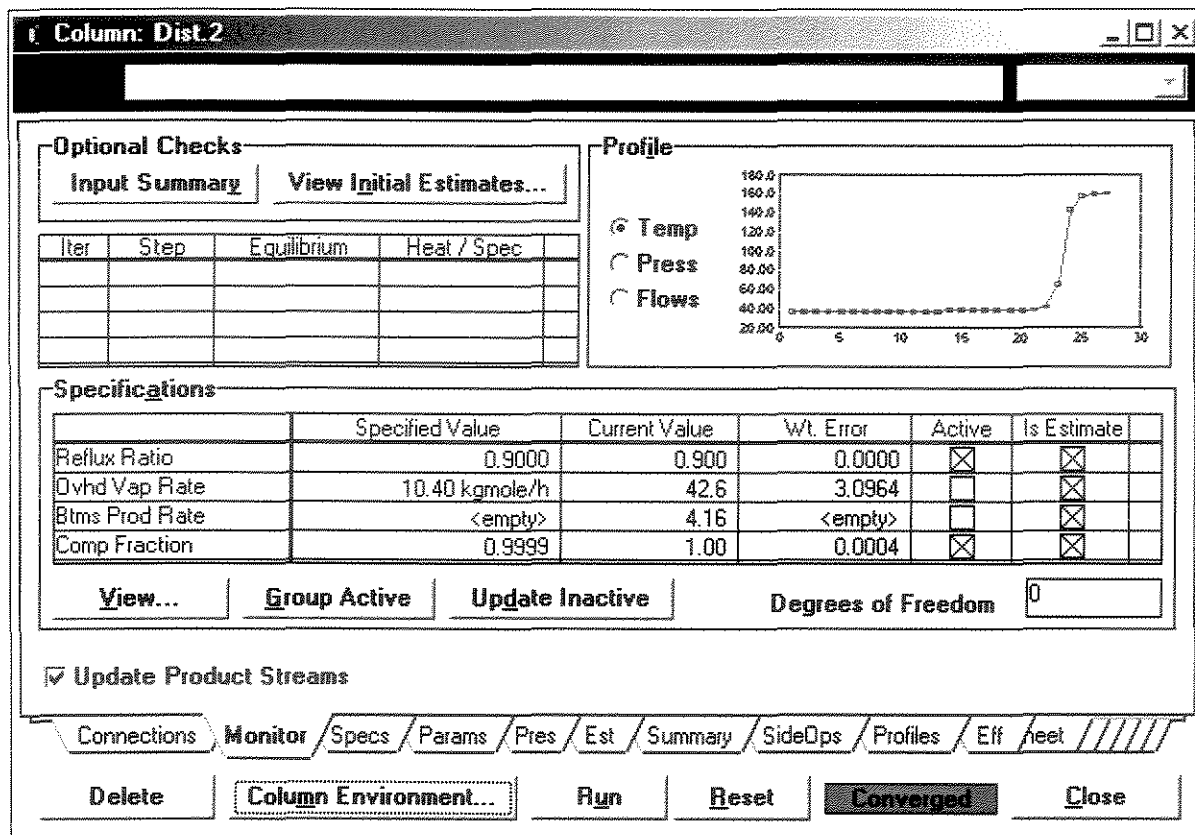


Figura III.19. Especificações da 2ª. coluna de destilação

Esta coluna de destilação opera a uma pressão de 12,5 atm e também possui 25 estágios. No topo desta coluna (Topo C3), tem-se propano e na base (Base C3) tem-se etanol com 0,9999 de pureza e quase 100% de recuperação. A corrente Topo C3 passa por um compressor C1 para aumentar a pressão de 12,5 atm para 25 atm. Dessa forma, as correntes Topo C3, Topo C2 e o “make up” de solvente são introduzidos em um “Mixer” e a corrente de saída (propane) passa por um compressor C2 para aumentar a pressão para 70 atm, depois passa por um resfriador (Cooler) para reduzir a temperatura para 112°C. É importante salientar que o reciclo é a última operação unitária a ser introduzida, a fim de facilitar a convergência. Os resultados da simulação estão apresentados a seguir nas Tabelas III.3 e III.4.

**Tabela III.3:** Resultados da simulação com HYSYS para o processo de extração supercrítica para o sistema etanol/água (fração mássica dos componentes).

	Fração mássica dos componentes		
	Etanol	Água	Propano
Alimentação	0,1000	0,9000	0,0000
Solvente	0,0000	0,0029	0,9971
Extrato	0,0133	0,0057	0,9810
Rafinado	0,0000	1,0000	0,0000
Topo C2	0,0000	0,0036	0,9964
Base C2	0,0927	0,0000	0,9073
águacond	0,0000	1,0000	0,0000
Topo C3	0,0000	0,0000	1,0000
Base C3	0,9999	0,0000	0,0001

**Tabela III.4:** Resultados da simulação com HYSYS para o processo de extração supercrítica para o sistema etanol/água (vazão molar dos componentes).

	Vazão molar dos componentes (kgmol/h)		
	Etanol	Água	Propano
Alimentação	4,1640	95,8360	0,0000
Solvente	0,0000	2,2858	320,1992
Extrato	4,1640	4,5294	320,1992
Rafinado	0,0000	9,5925	0,0000
Topo C2	0,0000	2,4342	277,5965
Base C2	4,1639	0,0000	42,6026
águacond	0,0000	2,0632	0,0000
Topo C3	0,0000	0,0000	42,6022
Base C3	4,1639	0,0000	0,0004

Com este estudo, foi possível desenvolver uma metodologia para recuperar etanol de soluções aquosas diluídas (10%p/p de etanol) através do processo de extração supercrítica, usando propano supercrítico, com a ajuda do Simulador Comercial de Processos HYSYS. Os resultados foram muito satisfatórios. E este procedimento, certamente, poderá ser extrapolado para outros sistemas. As próximas etapas serão verificar essa possibilidade e a otimização deste processo.

A energia total consumida no processo foi de  $5,434 \times 10^6$  kJ/h.

**CASO ESTUDO 3: Otimização do CASO ESTUDO 2 (Moraes et al., 2001b)**

Tendo em mãos os resultados das Tabelas III.3 e III.4, o que se fez foi otimizar este processo. O procedimento para fazer a otimização do processo descrito acima foi o de analisar a sensibilidade das variáveis. No Caso Estudo 2 (Figura III.14), o extrator tinha 6 estágios, operava a uma pressão de 70 atm e a vazão molar de solvente era de 320 kgmol/h. Nessas condições, todo o etanol saía como extrato (4,1640 kgmol/h). Com este processo já convergido, a vazão molar de solvente foi variada de 250 a 360 kgmol/h, a fim de analisar a energia requerida nas colunas de destilação (Dest.1 e Dest. 2), nos compressores (C1 e C2) e no resfriador (Cooler).

Também foi feito um estudo da energia total requerida no processo. Este mesmo estudo foi feito para um extrator operando a uma pressão de 50 atm e outro a 60 atm. Para uma pressão de 50 atm, foram necessários 9 estágios para que todo etanol saísse como extrato e para uma pressão de 60 atm, foram necessários 8 estágios; isto para a mesma vazão de solvente (320 kgmol/h).

Com este estudo foi possível concluir que, quanto maior a quantidade de solvente, maior a quantidade de energia consumida, para todas as pressões estudadas (50, 60 e 70 atm). Este comportamento pode ser observado nas Tabelas III.5, III.6 e III.7.

**Tabela III.5:** Análise da energia requerida no processo (pressão no extrator = 50 atm)

Vazão molar de solvente (kgmol/h)	Energia nas colunas de destilação ( $\times 10^6$ kJ/h)	Energia nos compressores ( $\times 10^5$ kJ/h)	Energia Total ( $\times 10^6$ kJ/h)
250	2,799	4,361	3,235
260	2,907	4,534	3,360
270	3,015	4,705	3,486
280	3,123	4,877	3,611
290	3,231	5,049	3,736
300	3,339	5,220	3,861
310	3,447	5,392	3,986
320	3,555	5,563	4,111
330	3,663	5,735	4,237
340	3,770	5,906	4,361
350	3,878	6,078	4,486
360	3,986	6,249	4,611

**Tabela III.6:** Análise da energia requerida no processo (pressão no extrator = 60 atm)

Vazão molar de solvente (kgmol/h)	Energia nas colunas de destilação ( $\times 10^6$ kJ/h)	Energia nos compressores ( $\times 10^5$ kJ/h)	Energia Total ( $\times 10^6$ kJ/h)
250	3,471	5,381	4,009
260	3,609	5,598	4,169
270	3,746	5,816	4,328
280	3,883	6,034	4,486
290	4,020	6,251	4,645
300	4,156	6,467	4,803
310	4,261	6,682	4,929
320	4,398	6,841	5,082
330	4,540	7,059	5,246
340	4,681	7,285	5,410
350	4,821	7,511	5,572
360	4,958	7,733	5,731

**Tabela III.7:** Análise da energia requerida no processo (pressão no extrator = 70 atm)

Vazão molar de solvente (kgmol/h)	Energia nas colunas de destilação ( $\times 10^6$ kJ/h)	Energia nos compressores ( $\times 10^5$ kJ/h)	Energia Total ( $\times 10^6$ kJ/h)
250	3,630	6,181	4,248
260	3,773	6,430	4,416
270	3,916	6,681	4,584
280	4,059	6,930	4,752
290	4,202	7,179	4,920
300	4,344	7,427	5,087
310	4,484	7,674	5,251
320	4,598	7,921	5,390
330	4,741	8,104	5,551
340	4,889	8,355	5,725
350	5,036	8,615	5,898
360	5,181	8,873	6,068



Feito este estudo, a tolerância do reciclo foi diminuída, para melhor fechar o balanço de massa. Com isso, houve uma pequena diferença nos valores das Tabelas III.3 e III.4, passando a ser os mostrados nas Tabelas III.8 e III.9.

**Tabela III.8:** Resultados da simulação com HYSYS para o processo de extração supercrítica para o sistema etanol/água (fração mássica dos componentes).

	Fração mássica dos componentes		
	Etanol	Água	Propano
Alimentação	0,1000	0,9000	0,0000
Solvente	0,0000	0,0034	0,9966
Extrato	0,0134	0,0057	0,9808
Rafinado	0,0000	1,0000	0,0000
Topo C2	0,0000	0,0038	0,9962
Base C2	0,0979	0,0000	0,9021
águacond	0,0000	1,0000	0,0000
Topo C3	0,0000	0,0000	1,0000
Base C3	0,9999	0,0000	0,0001

**Tabela III.9:** Resultados da simulação com HYSYS para o processo de extração supercrítica para o sistema etanol/água (vazão molar dos componentes).

	Vazão molar dos componentes (kgmol/h)		
	Etanol	Água	Propano
Alimentação	4,1640	95,8360	0,0000
Solvente	0,0000	2,6172	317,4758
Extrato	4,1640	4,5252	317,4758
Rafinado	0,0000	93,9281	0,0000
Topo C2	0,0000	2,6178	277,3829
Base C2	4,1640	0,0000	40,0930
Água cond	0,0000	1,9074	0,0000
Topo C3	0,0000	0,0000	40,0925
Base C3	4,1639	0,0000	0,0004

Para uma pressão de 50 atm e uma vazão molar de solvente igual a 250 kgmol/h, foi observado um menor consumo de energia, como pode ser visto na Figura III.20.

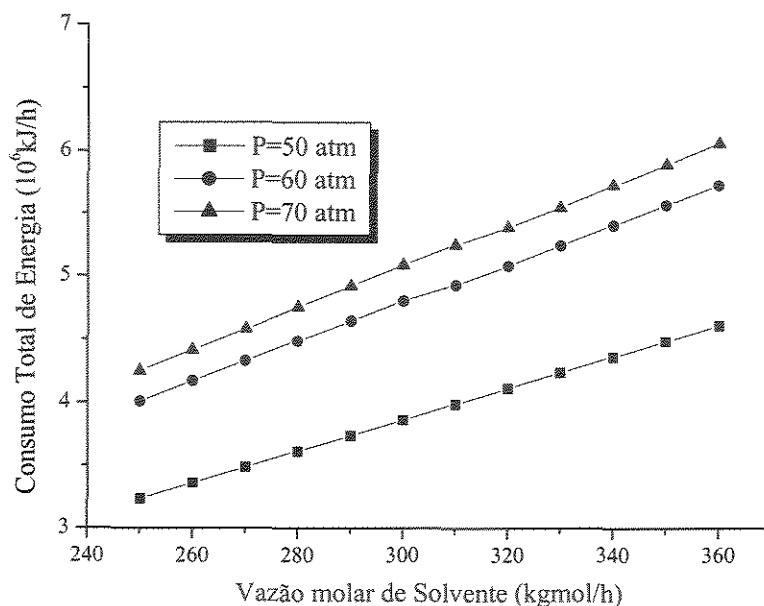
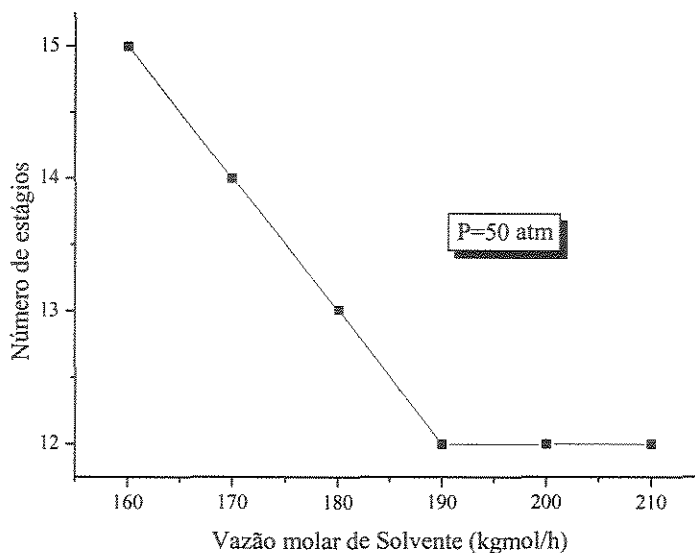


Figura III.20. Consumo total de energia para diferentes pressões no extrator

Neste caso, os custos fixos são menores que quando se tem altas pressões, devido à redução de energia no compressor. Pressões inferiores a esta (50 atm) são inconvenientes, pois a pressão crítica do propano é 42 atm (4256,66 kPa). A temperatura da alimentação é 97°C e a temperatura do solvente é 112°C.

Agora, é importante analisar o extrator. Foram analisados a vazão molar mínimo de solvente e o número de estágios necessários para recuperar todo etanol na corrente de extrato (4,1640 kgmol/h). Os resultados estão apresentados na Figura III.21.



**Figura III.21:** Determinação da vazão molar mínima de solvente e o número de estágios.

Analisando-se a Figura III.21, pode-se concluir que a condição ótima é uma vazão molar de solvente de 190 kgmol/h e 12 estágios para o extrator. Foi também observado que, quanto menor a quantidade de solvente, menor também é a quantidade de água na corrente de extrato. Este extrato, que contém etanol, água e propano, alimenta a primeira coluna de destilação (Dest.1). Então, com o extrator já analisado e otimizado, vamos partir para a análise da coluna de destilação (Dest.1).

A 1ª coluna de destilação – Dest.1 - (Figura III.16) operava a 25 atm. Primeiramente, o que se fez foi reduzir essa pressão para 20 e, depois, para 15 atm. Observou-se que a quantidade de propano diminuía na base da coluna (Base C2). Reduziu-se ainda mais a pressão, agora para 10 atm e, com isso, foi obtido etanol na base (Base C2) com 0,9999 de pureza e quase 100% de recuperação (4,1639 kgmol/h). Então, a coluna de destilação com as novas especificações estão apresentadas nas Figuras III.22 e III.23.

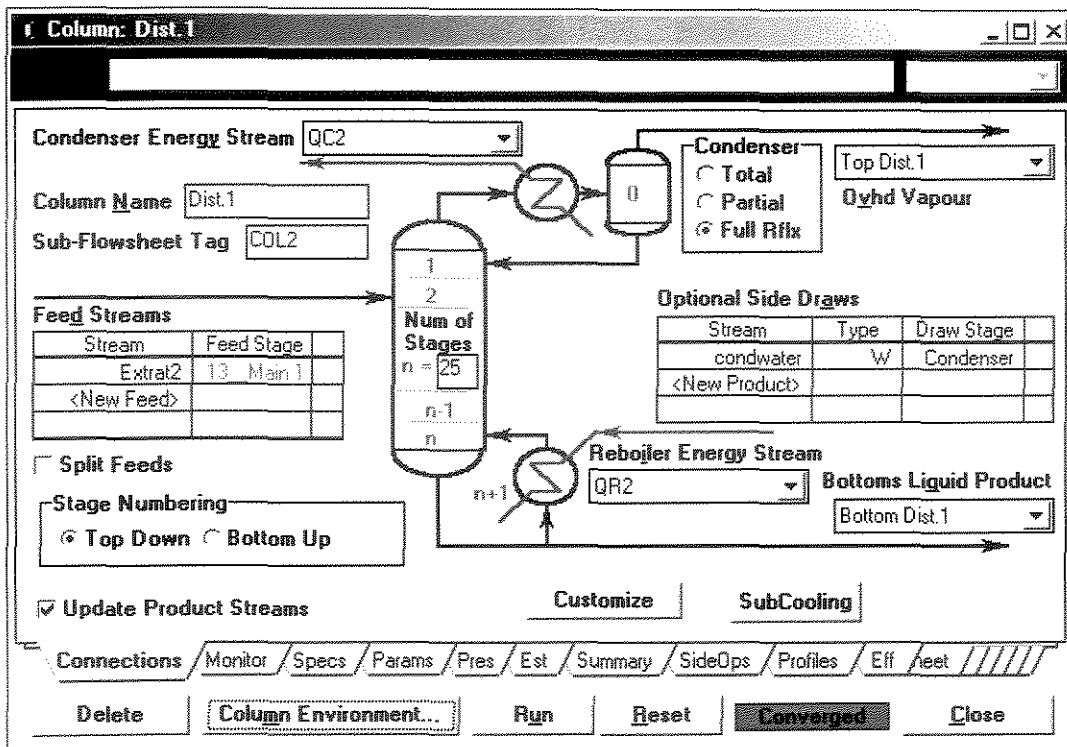


Figura III.22. Coluna de Destilação

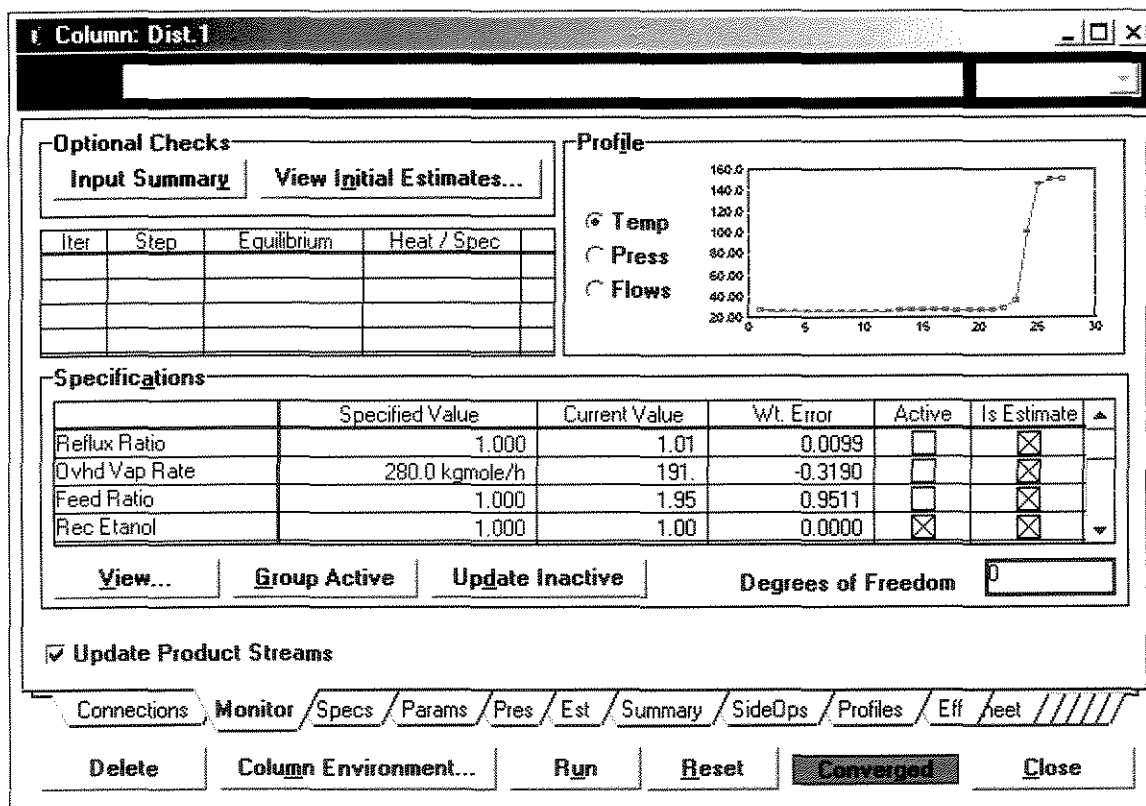
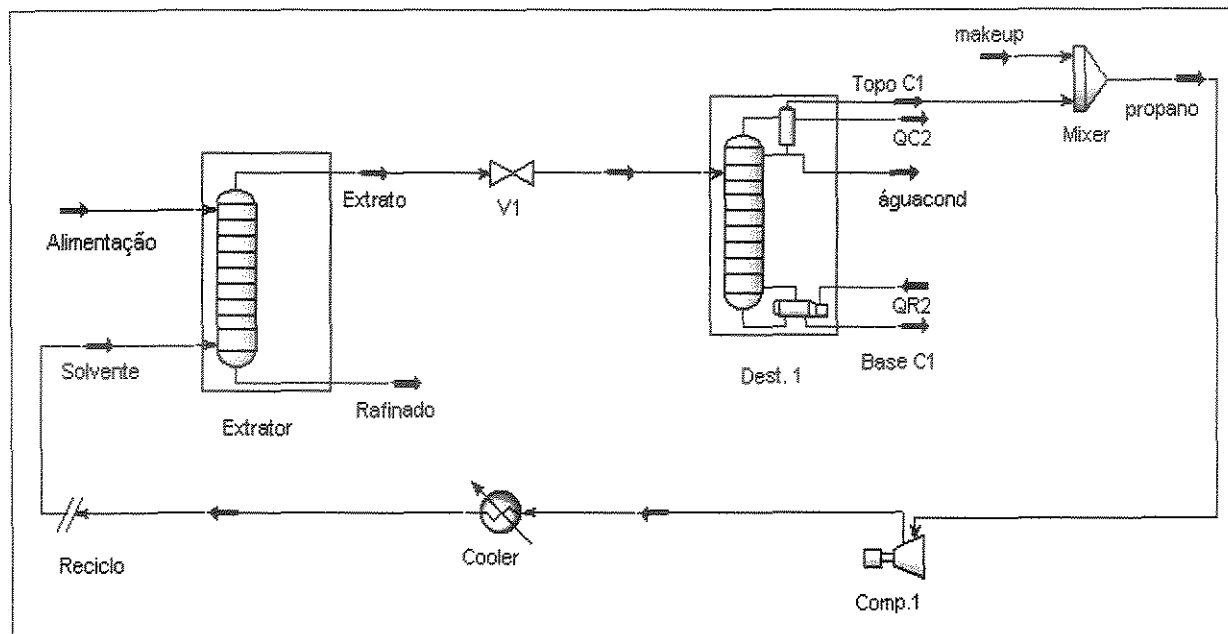


Figura III.23. Especificações para a Coluna de Destilação

Isto é muito interessante, pois nessas condições, o processo não necessita de uma segunda coluna de destilação e, conseqüentemente, do compressor C1, ambos presentes no processo apresentado na Figura III.14. Foi colocado o reciclo e uma nova configuração foi proposta para o processo (Figura III.24).



**Figura III.24.** Diagrama do processo de extração supercrítica proposto para o sistema etanol/água.

As correntes de saída estão apresentadas nas Tabelas III.10 e III.11.

**Tabela III.10:** Resultados da simulação com a nova configuração (Fração mássica do componente)

	Fração mássica do componente		
	Etanol	Água	Propano
Alimentação	0,1000	0,9000	0,0000
Solvente	0,0000	0,0014	0,9986
Extrato	0,0222	0,0080	0,9698
Rafinado	0,0000	1,0000	0,0000
Topo C1	0,0000	0,0013	0,9987
Base C1	0,9999	0,0000	0,0001
águacond	0,0000	1,0000	0,0000

**Tabela III.11:** Resultados da simulação com a nova configuração (vazão molar do componente)

	Vazão molar do componente (kgmole/h)		
	Etanol	Água	Propano
Alimentação	4,1640	95,8360	0,0000
Solvente	0,0000	0,6662	190,0991
Extrato	4,1639	3,8373	190,0991
Rafinado	0,0000	92,6649	0,0000
Topo C1	0,0000	0,5866	190,0987
Base C1	4,1639	0,0000	0,0004
águacond	0,0000	3,2511	0,0000

Também foi feita uma análise de energia do primeiro processo (Figura III.14) e do novo processo proposto (Figura III.24). A energia total consumida no primeiro (Figura III.14) foi de  $5,434 \times 10^6$  kJ/h e no novo (Figura III.24) foi de  $3,505 \times 10^6$  kJ/h. Foi alcançada uma redução de 35%.

#### **CASO ESTUDO 4: Separação do sistema etanol/água usando n-butano supercrítico (Moraes et al., 2001c)**

Primeiramente, foi escolhido o pacote termodinâmico. Para este sistema, etanol – água, foi utilizado o pacote proposto por Peng-Robinson Stryjek-Vera. (PRSV). Depois foram inseridos os componentes: etanol, água e n-butano.

Na Figura III.25, estão apresentadas as propriedades dos componentes, conforme banco de dados do HYSYS.

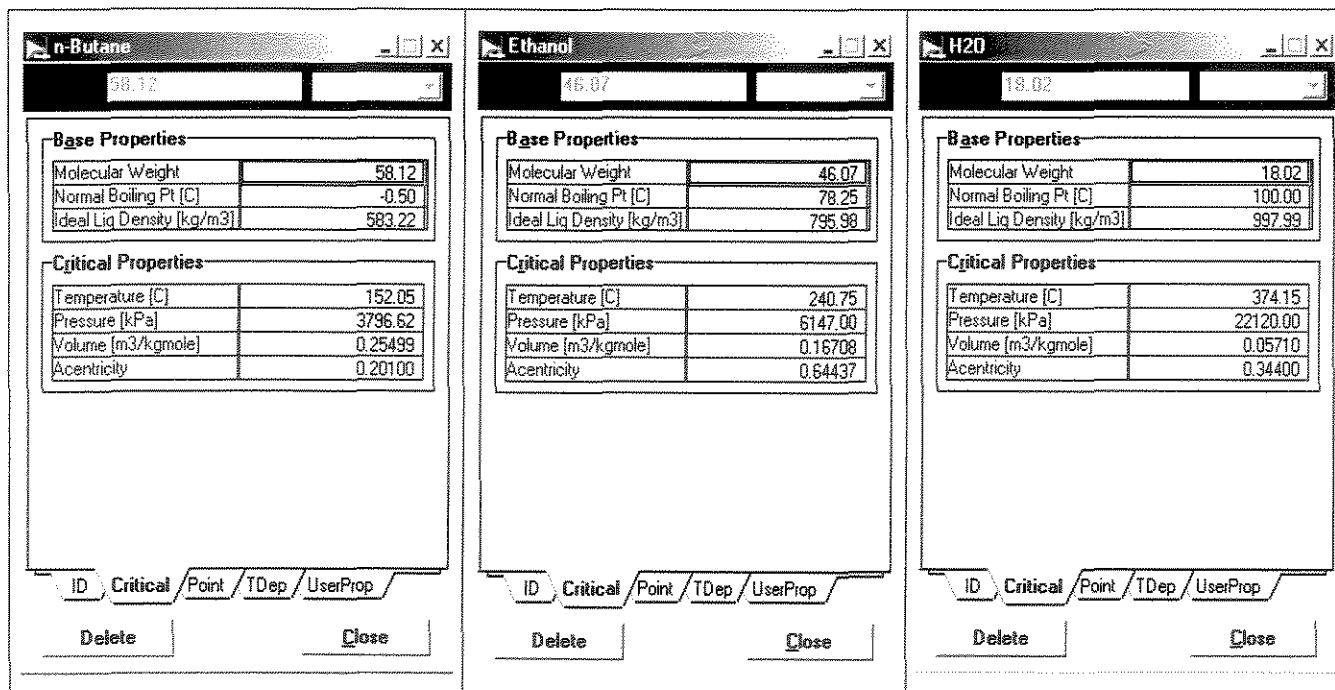


Figura III.25. Propriedades dos componentes escolhidos

Na Figura III.26, está listado o parâmetro *Kappa* para todos os componentes (no caso, estes valores já constam no banco de dados do HYSYS).

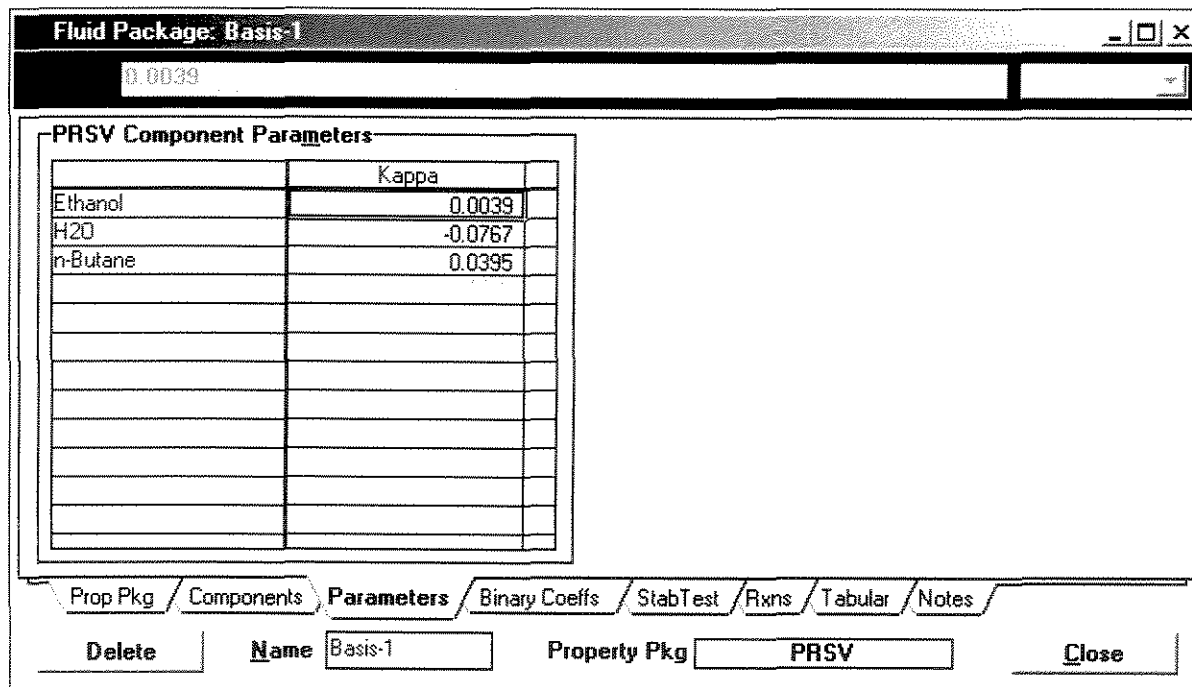


Figura III.26. Valores do parâmetro *Kappa* para os componentes

Na Figura III.27, estão os coeficientes de interação binária entre os componentes (no caso, estes valores já constam no banco de dados do HYSYS).

Fluid Package: Basis-1

0.00000

Equation of State Interaction Parameters

	Ethanol	H2O	n-Butane				
Ethanol	0.00000	-0.10321	0.00000				
H2O	-0.09900	0.00000	0.50000				
n-Butane	0.00000	0.50000	0.00000				

Prop Pkg / Components / Parameters / **Binary Coeffs** / StabTest / Rxns / Tabular / Notes

Delete    Name: Basis-1    Property Pkg: PRSV    Close

Figura III.27. Coeficientes de interação binária entre os componentes.

Fechando-se a janela acima, entra-se no ambiente de simulação. A partir deste momento, inicia-se a simulação propriamente dita. Para fazer a extração foi usado um “*absorber*” como a unidade de operação pré-existente no simulador. Este equipamento irá trabalhar como um extrator (Figura III.28).



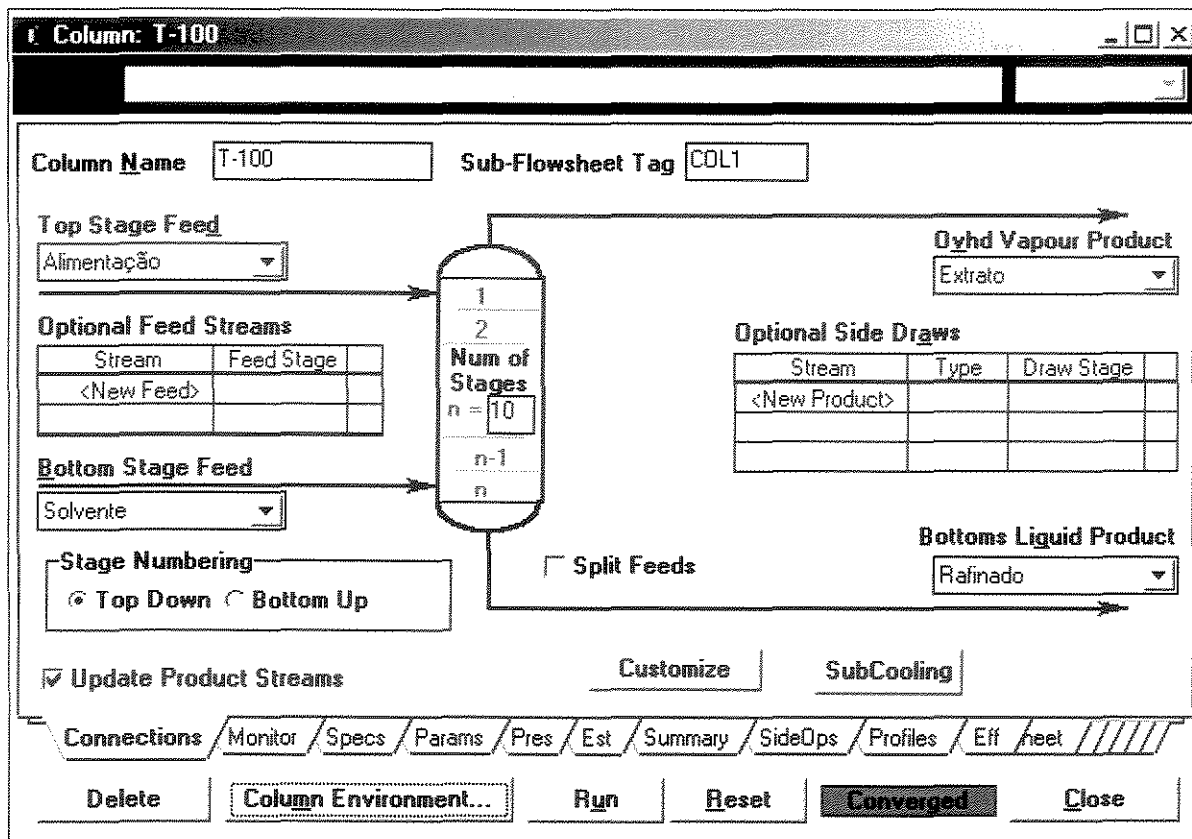


Figura III.28. Extrator

Este extrator será chamado de 1º extrator. Ele opera a 60 atm, possui 10 estágios. A corrente de alimentação é composta de 10%p/p de etanol e 90%p/p de água. A temperatura da alimentação é de 95°C e a vazão molar de 100 kgmol/h. O solvente é o n-butano supercrítico. A temperatura do solvente é de 170°C e a vazão molar de 80 kgmol/h. Para poder convergir, foi necessário estimar a temperatura do condensador, inserindo o valor de 148°C.

Como correntes de saída, têm-se o extrato e o refinado. O extrato contém todo o etanol (4,1639 kgmol/h), água (2,6552 kgmol/h) e todo o n-butano (79,9907 kgmol/h). No refinado tem-se água (94,1527 kgmol/h). O extrato passa por uma válvula que reduz a pressão de 60 atm para 25 atm. Esta corrente vai alimentar a 1ª coluna de destilação (Dest.1), Figura III.29.

Essa coluna possui 30 pratos e opera a 10 atm. A alimentação é feita no 20º estágio. Como especificações, têm-se: a razão de refluxo igual a 0,9000 e a vazão molar de etanol na base da coluna igual a 4,1640 kgmol/h, como pode ser observado na Figura III.30.

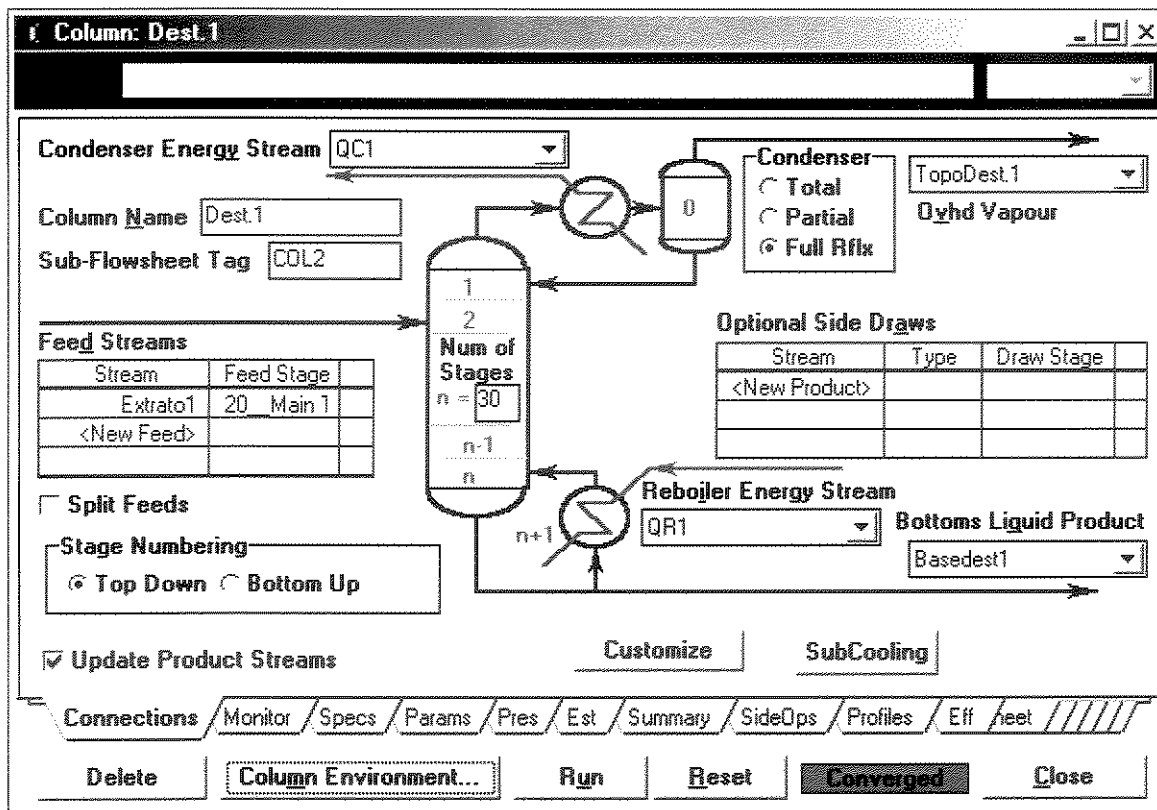


Figura III.29. 1ª Coluna de Destilação - Dest.1

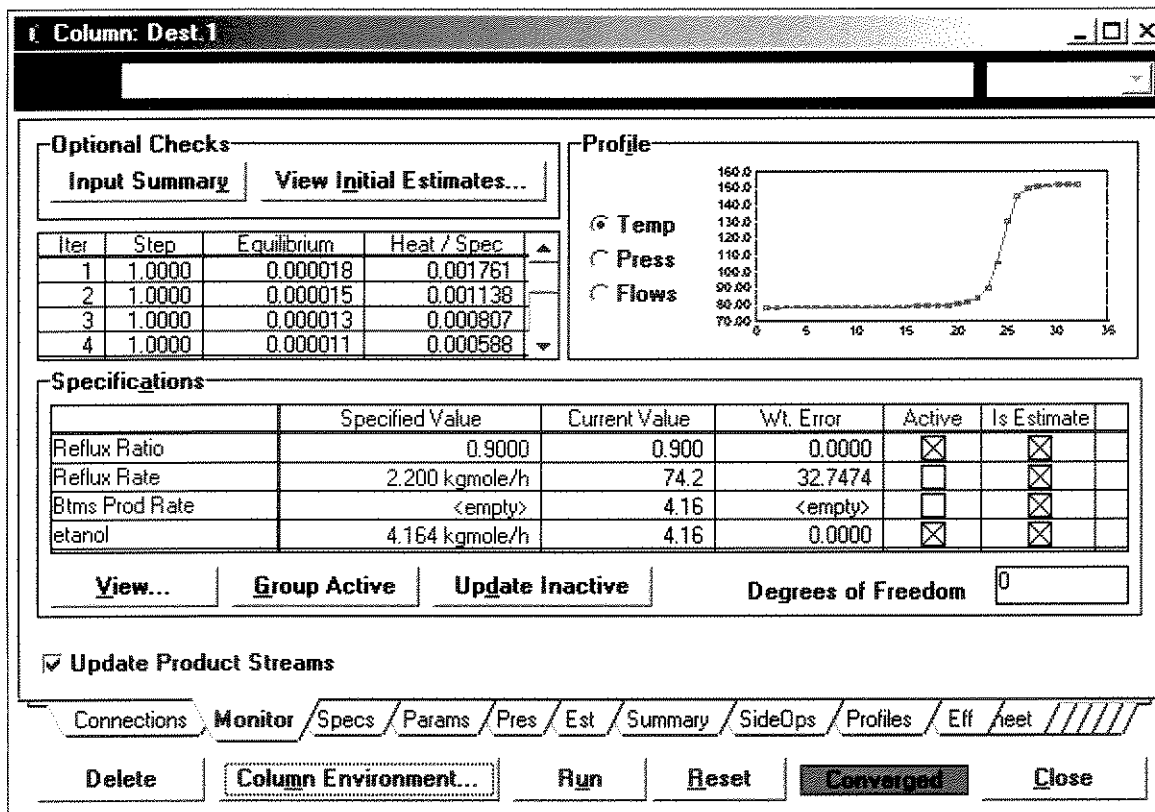


Figura III.30. Especificações da 1ª Coluna de Destilação

Para esta coluna convergir, foi necessário estimar as temperaturas do condensador, inserindo o valor de 78°C e do refeedor, inserindo o valor de 151°C. Como fator de amortecimento foi usado o valor de 0,400, do tipo fixo e azeotrópico.

Como correntes de saída têm-se: TopoDest.1 e BaseDest.1. A corrente TopoDest.1 vai alimentar a segunda coluna de destilação (Dest. 2), que será um stripper. Esta corrente é composta por n-butano (79,9907 kgmol/h) e água (2,6549 kgmol/h). Por outro lado, a corrente BaseDest.1 contém todo o etanol (4,1639 kgmol/h) e água (0,0003 kgmol/h), isso quer dizer 100% de recuperação e quase 100% de pureza.

A 2ª coluna de destilação (Dest. 2), que no caso é um “stripper” (Figura III.31) possui 30 pratos e opera a 2 atm. A alimentação é feita no 25º estágio. Como especificações, têm-se: razão de refluxo igual a 0,4. A corrente de vapor é super aquecida e entra na base do “stripper”, que opera a 2,5 atm de pressão. A vazão molar é de 5,5 kgmol/h e a temperatura de 135°C. Para esta coluna convergir foi necessário estimar as temperaturas do condensador igual a 19°C, do prato 19 igual a 50°C, do prato 26 igual a 80°C, do prato 29 igual a 100°C e do prato 30 igual a 120°C.

Como correntes de saída têm-se: TopoDest.2, BaseDest.2. A corrente TopoDest.2 é composta por água ( 0,9687 kgmol/h) e n-butano (79,9907 kgmol/h). Essa corrente passa por um compressor para aumentar a pressão para 60 atm (temperatura=180,6°C), depois passa por um resfriador para abaixar a temperatura para 170°C. Fecha-se, então, o reciclo. Na corrente Base Dest.2 tem-se água pura (5,5000 kgmol/h). E, na retirada de água lateral, tem-se 1,5344 kgmol/h.

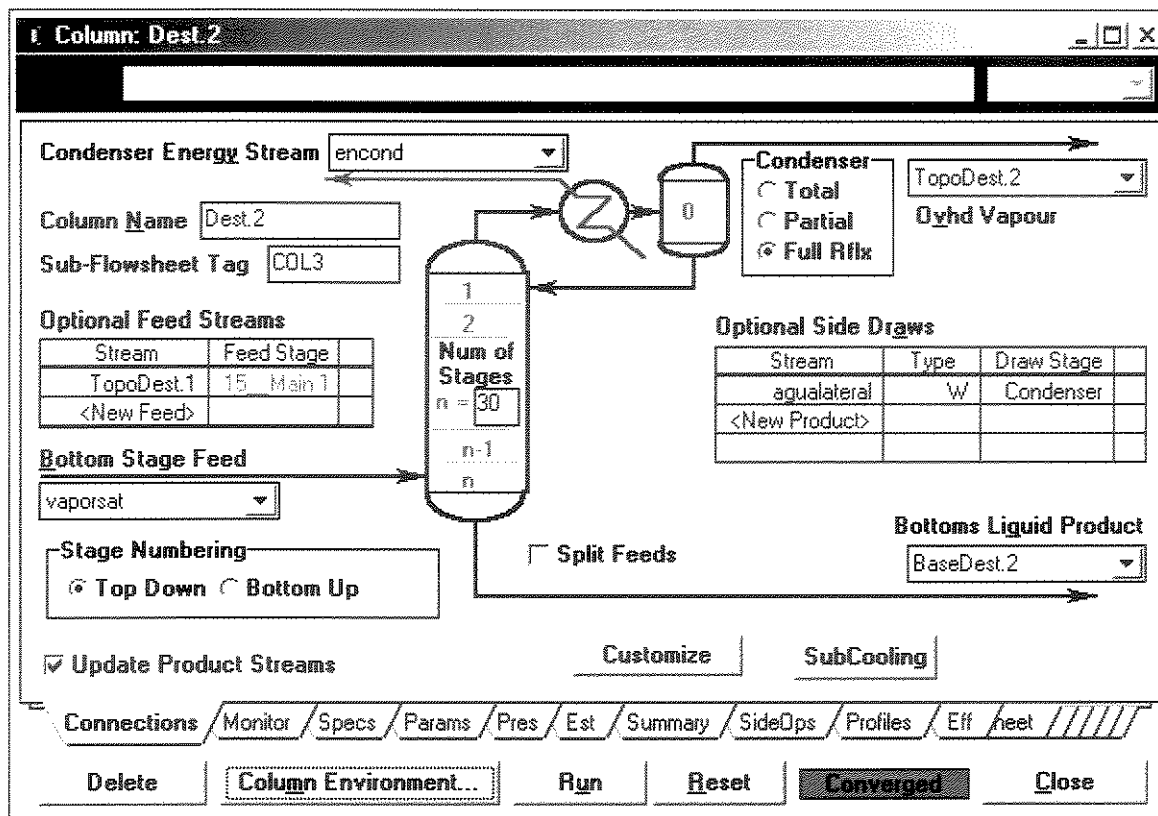


Figura III.31. 2ª Coluna de Destilação – “Stripper”

Portanto, na Figura III.32 está apresentado o diagrama do processo proposto.

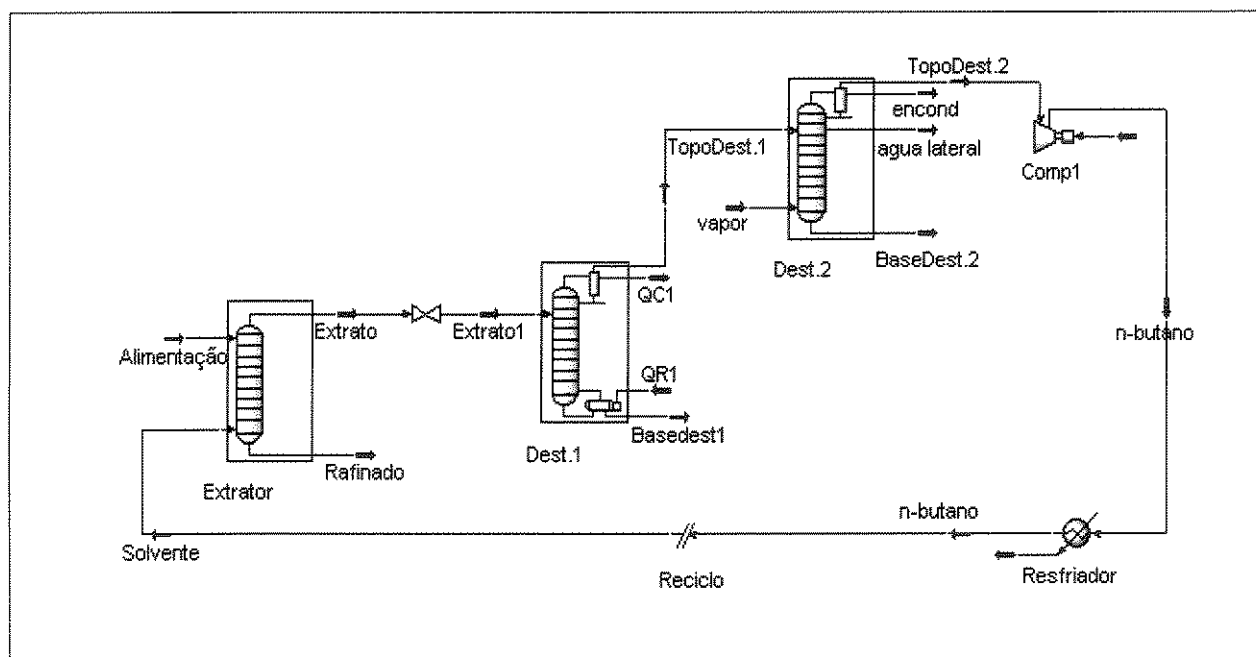


Figura III.32. Diagrama do processo de extração supercrítica proposto para o sistema etanol/água.

Os resultados da simulação estão apresentados, a seguir, nas Tabelas III.12 e III.13.

**Tabela III.12:** Resultados da simulação com HYSYS para o processo de extração supercrítica para o sistema etanol/água (fração mássica dos componentes).

	Fração mássica dos componentes		
	Etanol	Água	n-butano
Alimentação	0,1000	0,9000	0,0000
Solvente	0,0000	0,0038	0,9962
Extrato	0,0392	0,0098	0,9510
Rafinado	0,0000	1,0000	0,0000
Topo Dest.1	0,0000	0,0102	0,9898
Base Dest.1	1,0000	0,0000	0,0000
Topo Dest.2	0,0000	0,0037	0,9963
Base Dest.2	0,0000	1,0000	0,0000
Água lateral	0,0000	1,0000	0,0000

**Tabela III.13:** Resultados da simulação com HYSYS para o processo de extração supercrítica para o sistema etanol/água (vazão molar dos componentes).

	Vazão molar dos componentes (kgmol/h)		
	Etanol	Água	n-butano
Alimentação	4,1640	95,8360	0,0000
Solvente	0,0000	0,9719	79,9907
Extrato	4,1639	2,6552	79,9907
Rafinado	0,0000	94,1527	0,0000
Topo Dest.1	0,0000	2,6549	79,9907
Base Dest.1	4,1639	0,0003	0,0000
Topo Dest.2	0,0000	0,9687	79,9907
Base Dest.2	0,0000	5,5000	0,0000
Água lateral	0,0000	1,5344	0,0000

O consumo de energia envolvido neste processo, que foi de  $2,490 \times 10^6$  kJ/h.

Moraes e Maciel (2002) apresentaram o estudo do processo de extração supercrítica para o sistema etanol/água, comparando dois tipos de solventes supercríticos: o propano e o n-butano.

### III.5. CONCLUSÃO

De acordo com o estudo realizado neste capítulo, foi possível compreender os problemas de simulação com o Simulador Comercial de Processos HYSYS, para a representação do processo de Extração Supercrítica, já que esta tarefa não é direta no simulador. Foi adaptada uma unidade pré-existente no simulador para as condições operacionais típicas deste processo. Como caso estudo, a separação etanol/água foi utilizada.

Com o estudo do processo de extração supercrítica, utilizando diferentes solventes supercríticos, observou-se que a cada processo estudado, a energia total (que leva em consideração a energia consumida nos refeedores e a energia consumida nos compressores) foi decrescendo. No Caso Estudo 1, utilizando-se CO<sub>2</sub> supercrítico, a energia total consumida no processo foi de  $9,531 \times 10^6$  kJ/h, além de não obter etanol puro. No Caso Estudo 2, utilizando-se propano supercrítico (processo não otimizado), a energia total consumida no processo foi de  $5,434 \times 10^6$  kJ/h. No Caso Estudo 3, utilizando-se propano supercrítico (processo otimizado), a energia total consumida no processo foi de  $3,505 \times 10^6$  kJ/h. No Caso Estudo 4, utilizando-se n-butano supercrítico, a energia total consumida no processo foi de  $2,490 \times 10^6$  kJ/h. Este processo foi o que consumiu menos energia.

Como o fornecimento de energia nos refeedores e nos compressores é uma variável calculada, optou-se por evidenciar seu valor numérico. Isto poderá ser útil para alguma comparação que se fizer necessária.

Este estudo, portanto, foi muito interessante, pois foi muito mais abrangente do que pensou-se num primeiro momento. Foi um estudo que rendeu várias publicações, além de proporcionar uma grande familiarização com o Simulador Comercial de Processos HYSYS.

# CAPÍTULO IV

## CRIAÇÃO DE COMPONENTES HIPOTÉTICOS NO SIMULADOR COMERCIAL DE PROCESSOS *HYSYS*

### IV.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo será apresentada a criação dos componentes hipotéticos no Simulador Comercial de Processos HYSYS™. Esta é uma ferramenta muito útil dentro do simulador, já que os compostos de interesse são moléculas bastante complexas, sendo possível representá-las pelo Método de Contribuição de Grupos UNIFAC. As propriedades que foram encontradas, principalmente no Merck Index (Windholz et al., 1976), foram utilizadas, enquanto que aquelas que não foram encontradas, foram estimadas pelo próprio simulador HYSYS. Neste capítulo, serão chamados os seguintes apêndices: Apêndice A – Componentes presentes no DDOS Bruto e Apêndice B - Componentes presentes no Óleo de Palma Esterificado.

O Simulador Comercial de Processos HYSYS (V.2.4.1) possui uma base de dados extensa, entretanto, há alguns componentes que não estão presentes nesta base de dados. Quando se trata, por exemplo, de componentes naturais, do tipo tocoferóis, fitoesteróis, há a necessidade de usar uma ferramenta que o simulador apresenta: a possibilidade de criação de componentes hipotéticos.

Componentes hipotéticos podem ser componentes puros, misturas definidas, misturas indefinidas ou sólidos. É possível também converter/clonar os componentes presentes na base de dados do HYSYS em componentes hipotéticos, tornando possível modificar os valores presentes na base de dados.

Foi realizada uma vasta seleção dos métodos de estimativa para vários grupos hipotéticos (hidrocarbonetos, álcoois, etc.) para garantir a melhor representação do comportamento do componente hipotético na simulação. Além disso, também há métodos para estimar as interações binárias entre componentes hipotéticos e os presentes na base de dados do HYSYS.

No HYSYS, os componentes hipotéticos existem independentemente do pacote termodinâmico. Quando um componente hipotético é criado, este é colocado em um Grupo Hipotético. Pode-se criar outros Grupos Hipotéticos e mover os componentes entre eles. Estes grupos podem ser importados e exportados, ficando, assim, disponíveis para qualquer caso de simulação.

Pelo fato dos componentes hipotéticos não estarem associados, exclusivamente, com um pacote termodinâmico em particular, uma vez criado o componente hipotético, pode-se escolher qualquer pacote termodinâmico no caso estudo.

## IV.2. CRIAÇÃO DE UM COMPONENTE HIPOTÉTICO

Abre-se um novo caso no HYSYS, seleciona-se a opção *Hypotheticals* do *Simulation Basis Manager*. Na seção “*Hypothetical Groups*”, aperte o botão *Add* para criar um novo grupo hipotético, que será automaticamente chamado de *Hypogroup1*, nome que poderá ser mudado se desejar (Figura IV.1).



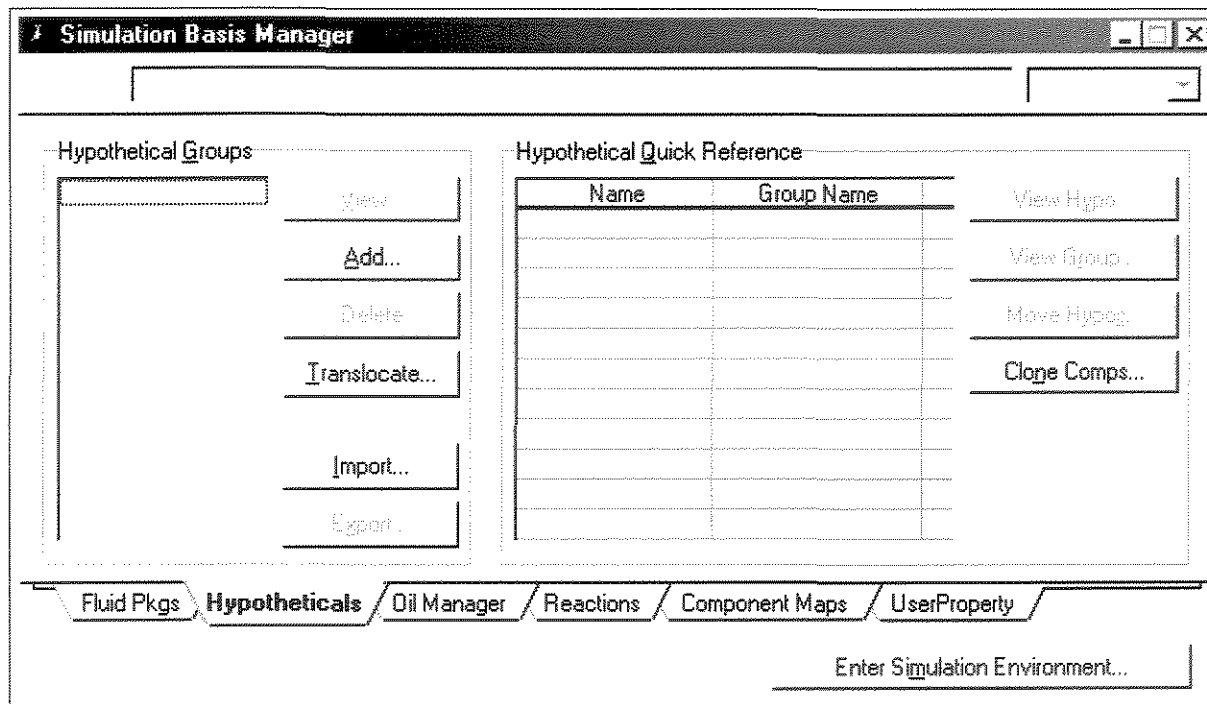


Figura IV.1. Janela do HYSYS para a criação de componente hipotético

Quando é adicionado um novo Grupo Hipotético, o HYSYS abre, automaticamente, a janela Tabular *Hypothetical Input*, mostrada na Figura IV.2, onde se adiciona(m) e se define(m) o(s) componente(s) para o grupo.

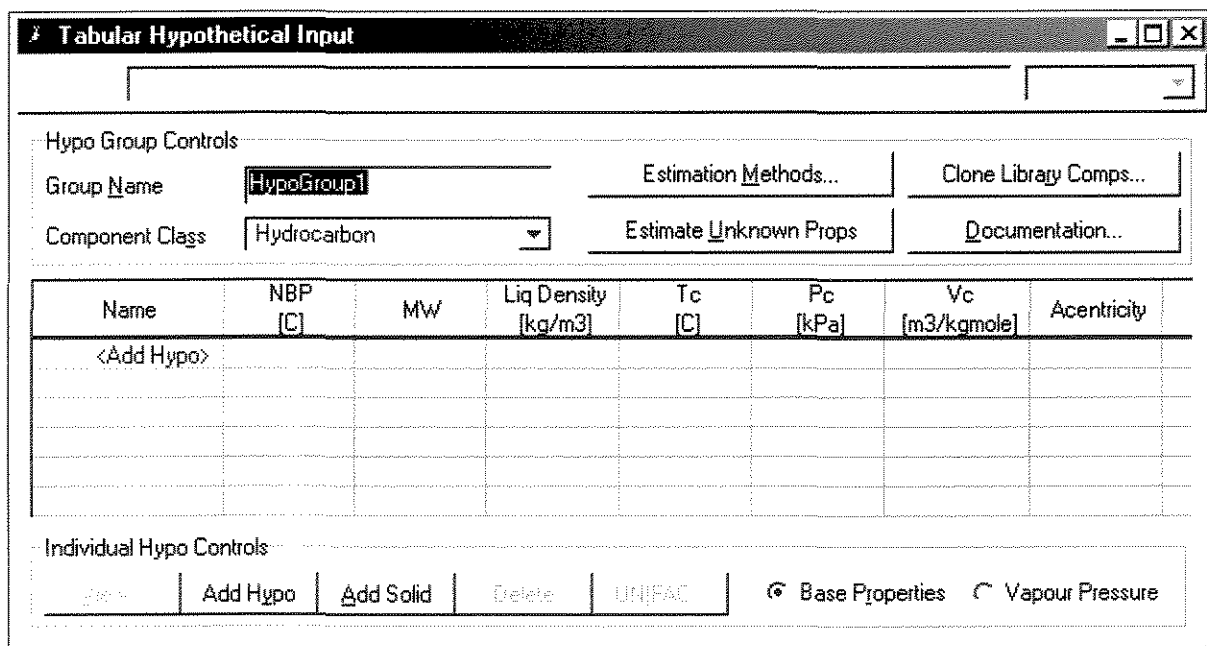
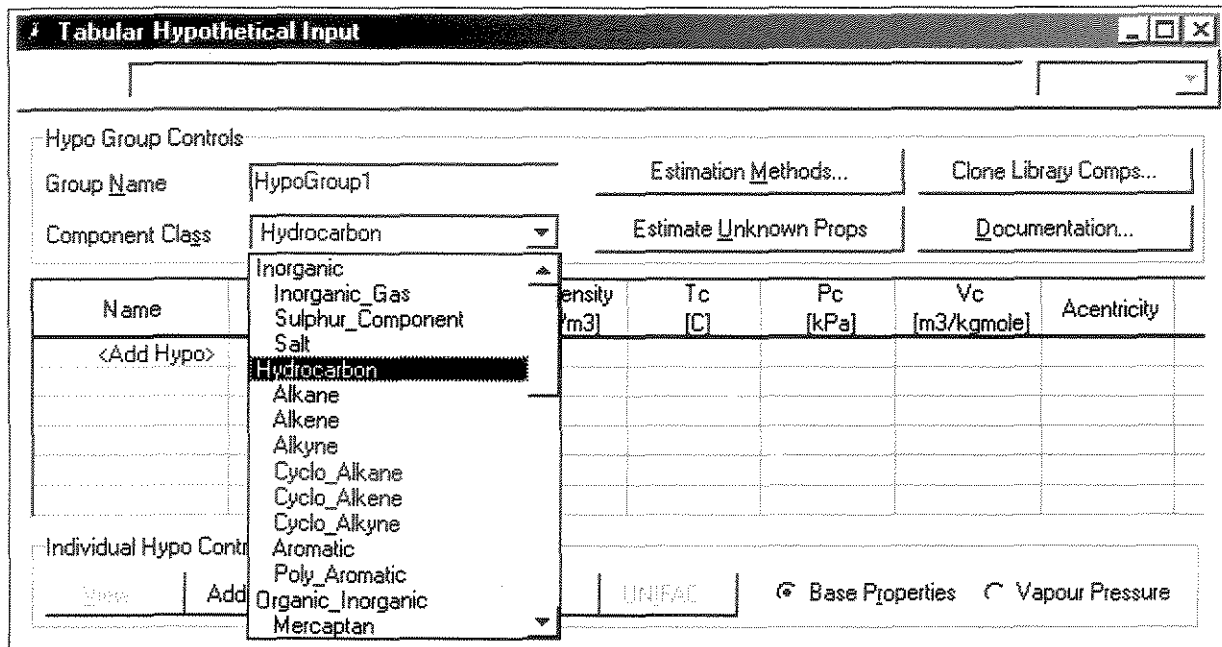


Figura IV.2. Janela do HYSYS para adicionar e definir o componente hipotético

Note que na célula *Component Class*, pode-se escolher a classe do componente hipotético (Figura IV.3).



**Figura IV.3.** Janela do HYSYS que evidencia a classe do componente hipotético

Na janela do HYSYS mostrada na Figura IV.2, aperte o botão *Add Hypo*. Com isso, aparecerá automaticamente um componente hipotético chamado *Hypo2000*. Coloque, então, o nome do componente no lugar de *Hypo2000* e introduzem-se suas respectivas propriedades físico-químicas, como ponto de ebulição normal (NBP) e a densidade líquida (calculada pelo HYSYS, a partir da gravidade específica). Normalmente, estas propriedades são encontradas no Merck Index (Windholz et al., 1976), quando existem. Além dessas propriedades, apertando o botão UNIFAC, é possível montar a estrutura do componente hipotético, via Contribuição de Grupos UNIFAC, o que torna a estimativa das outras propriedades do componente hipotético mais precisas (Figura IV.4). No entanto, vale ressaltar que, às vezes, não é possível representar totalmente o componente. Quando isso acontece, é necessário fazer algumas aproximações. Terminada a estrutura do componente, fecha-se esta janela.

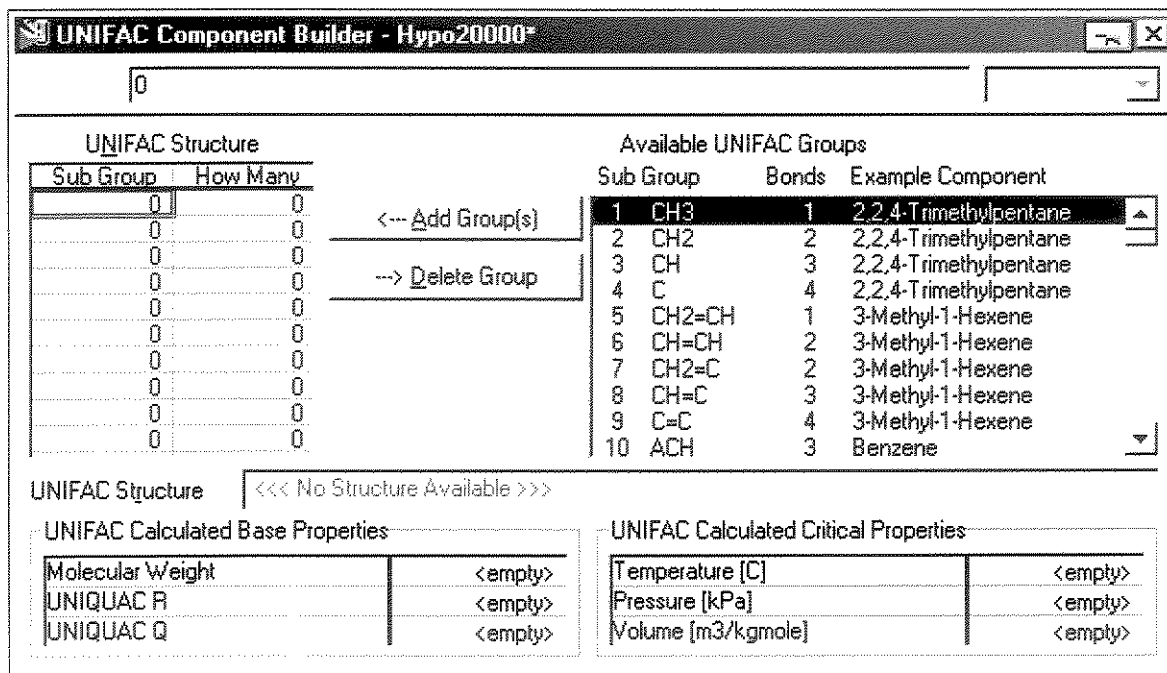


Figura IV.4. Janela do HYSYS para formar o componente, via contribuição de grupos UNIFAC

O HYSYS pode, agora, a partir das informações existentes (ponto de ebulição normal, densidade líquida e estrutura UNIFAC), estimar todas as propriedades restantes para o componente hipotético. Primeiramente, o Método de Estimativa que o HYSYS usa será examinado. Apertando o botão *Estimation Methods*, abre-se a seguinte janela (Figura IV.5).

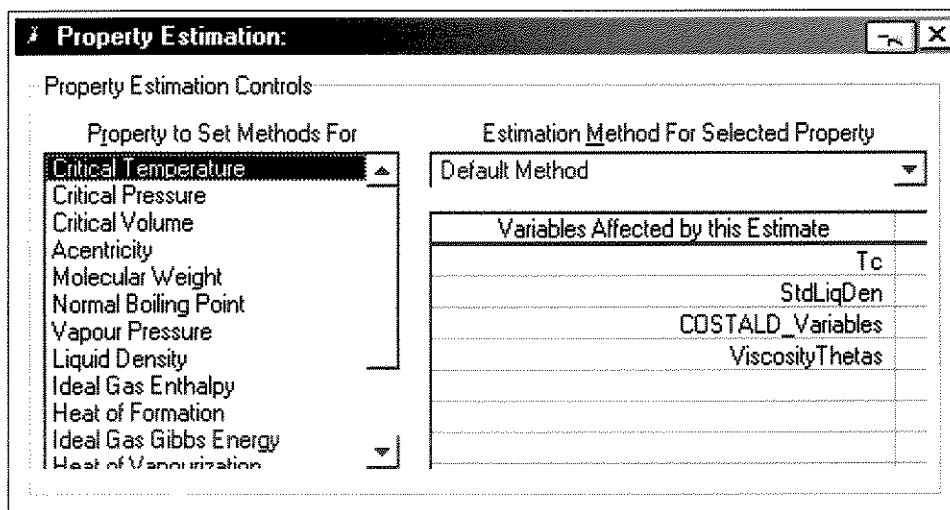


Figura IV.5. Janela do HYSYS com as propriedades a serem estimadas e os métodos disponíveis

Pode-se mudar o Método de Estimativa para qualquer das propriedades, ou pode-se deixar no *Default Method*. Fecha-se esta janela. E, agora, na janela *Tabular Hypothetical Input*, aperta-se o botão *Estimate Unknown Props*. O HYSYS usará o método especificado para estimar as propriedades desconhecidas do componente que está sendo criado.

Feito isto, está criado o componente hipotético.

A seguir, estão apresentados os grupos UNIFAC disponíveis na livraria do HYSYS, divididos em subgrupos, fornecendo o número de ligações e exemplos destes subgrupos (Tabela IV.1).

**Tabela IV.1:** Grupos UNIFAC disponíveis na livraria do HYSYS

Available UNIFAC Groups		
Sub Group	Bonds	Example Component
1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
10 ACH	3	Benzene
11 AC	4	Benzene
12 ACCH3	3	Xylene
13 ACCH2	4	Xylene
14 ACCH	5	Xylene
15 OH	1	Ethanol
16 CH3OH	0	Methanol
17 H2O	0	Water
18 ACOH	3	Phenol
19 CH3CO	1	Methylethyl Ketone
20 CH2CO	2	Methylethyl Ketone

21	CHO	1	Hexanal
22	CH3COO	1	Butyl Acetate
23	CH2COO	2	Butyl Acetate
24	HCOO	1	Ethyl Formate
25	CH3O	1	Ethyl Ether
26	CH2O	2	Ethyl Ether
27	CH-O	3	Ethyl Ether
28	FCH2O	1	Ethyl Ether
29	CH3NH2	1	Propyl Amine
30	CH2NH2	1	Propyl Amine
31	CHNH2	2	Propyl Amine
32	CH3NH	2	Diethyl Amine
33	CH2NH	3	Diethyl Amine
34	CHNH	4	Diethyl Amine
35	CH3N	2	Triethyl Amine
36	CH2N	3	Triethyl Amine
37	ACNH2	3	Aniline
38	C5H5N	0	Methyl Pyridine
39	C5H4N	1	Methyl Pyridine
40	C5H3N	2	Methyl Pyridine

41	CH3CN	0	Propionitrile
42	CH2CN	1	Propionitrile
43	COOH	1	Acetic Acid
44	HCOOH	0	Acetic Acid
45	CH2Cl	1	Chloroethane
46	CHCl	2	Chloroethane
47	CCl	3	Chloroethane
48	CH2Cl2	0	1,1-Dichloroethane
49	CHCl2	1	1,1-Dichloroethane
50	CCl2	2	1,1-Dichloroethane
51	CHCl3	0	1,1,1-Trichloroethane
52	CCl3	1	1,1,1-Trichloroethane
53	CCl4	0	Trichloromethane
54	ACCL	3	Chlorobenzene
55	CH3NO2	0	Nitroethane
56	CH2NO2	1	Nitroethane
57	CHNO2	2	Nitroethane
58	ACNO2	3	Nitrobenzene
59	CS2	0	Carbon Disulfide
60	CH3SH	0	Ethanethiol

61	CH2SH	1	Ethanethiol
62	FURFURAL	0	Furfural
63	(CH2OH)2	0	Ethylene Glycol
64	I	1	Iodomethane
65	Br	1	Bromomethane
66	CH=C	1	Propyne
67	C=C	2	Propyne
68	DMSO	0	Dimethylsulfoxide
69	ACRY	0	Acrylonitrile
70	Cl	1	Trichloroethylene
71	ACF	3	Fluorobenzene
72	DMF-1	0	Dimethylformamide
73	DMF-2	2	Dimethylformamide
74	CF3	1	Perfluoroethane
75	CF2	2	Perfluoroethane
76	CF	3	Perfluoroethane
77	COO	2	Butylacetate
78	SiH3	1	Methylsilane
79	SiH2	2	Methylsilane
80	SiH	3	Methylsilane

81	SI	4	Methylsilane
82	SIH2O	2	Hexamethyldisiloxane
83	SIHO	3	Hexamethyldisiloxane
84	SIO	4	Hexamethyldisiloxane
85	TERT-N	2	Triethylamine
86	AMIDE	1	Acetamide
87	CON(ME)2	1	N,N-methylethylamide
88	CON(ME)CH2	2	N,N-methylethylamide
89	CON(CH2)2	3	N,N-methylethylamide
90	NMP	0	N,N-methylpyrrolidone
91	CCl3F	0	Trichlorofluoromethane
92	CCl2F	1	Trichlorofluoromethane
93	HCCl2F	0	Trichlorofluoromethane
94	HCClF	1	Trichlorofluoromethane
95	CClF2	1	Trichlorofluoromethane
96	HCClF2	0	Trichlorofluoromethane
97	CClF3	0	Trichlorofluoromethane
98	CCl2F2	0	Trichlorofluoromethane
99	CONH2	1	N-Methylacetamide
100	CONHCH3	1	N-Methylacetamide

101	CONHCH2	2	N-Methylacetamide
102	CON(CH3)2	1	N-Methylacetamide
103	CONCH3CH2	2	N-Methylacetamide
104	CON(CH2)2	3	N-Methylacetamide
105	C2H5O2	1	2-Ethoxyethanol
106	C2H4O2	2	2-Ethoxyethanol
107	CH3S	1	Dimethylsulfide
108	CH2S	2	Dimethylsulfide
109	CHS	3	Dimethylsulfide
110	MORPH	0	Morpholine
111	C4H4S	0	Thiophene
112	C4H3S	1	Thiophene
113	C4H2S	2	Thiophene
114	1-Propanol	0	1-Propanol LLE only
115	2-Propanol	0	2-Propanol LLE only
116	DEOH	0	Diethyleneglycol LLE
117	MFA	0	Methylformamide LLE
118	DMSO	0	Dimethyl-Sulfoxide
119	TCE	0	Trichloroethylene
120	TMS	0	Tetramethylsulfone

121	F	1	Fluorine
122	N	3	Nitrogen - Non-Ring
123	NH	2	Nitrogen - Non-Ring
124	NH2	1	Nitrogen - Non-Ring
125	NO2	1	Nitrogen - Non-Ring
126	CN	1	Nitrogen - Non-Ring
127	S	2	Sulfur - Non-Ring
128	SH	2	Sulfur - Non-Ring

Desta forma, seguindo este exemplo de criação de um componente hipotético no simulador comercial HYSYS, pode-se começar a inserir no simulador os componentes presentes no DDOS bruto e, também, os componentes presentes no óleo de palma esterificado.

### IV.3. INTRODUÇÃO DOS COMPONENTES DO DDOS BRUTO COMO COMPONENTES HIPOTÉTICOS NO SIMULADOR COMERCIAL HYSYS

#### IV.3.1. Estudo dos Componentes presentes no DDOS Bruto

Para o *design* do processo de extração a altas pressões (extração supercrítica), o conhecimento do equilíbrio de fases e das propriedades de transporte é essencial. O problema é que, usualmente, não há dados físico-químicos e de transporte dos componentes que estão sendo investigados disponíveis na literatura e são difíceis e consomem muito tempo para serem medidos experimentalmente. Portanto, eles são, normalmente, estimados através de métodos de contribuições de grupos ou através de modelos empíricos. Além disso, na maioria dos casos, modelos para a modelagem do equilíbrio de fases e taxas de extração não ajustam bem os pontos experimentais, por causa das extremas condições de operação.

Primeiramente, foi feito um estudo para determinar os componentes presentes no DDOS.

Os componentes do DDOS estão divididos em grupos:

**Grupo de Ácidos:** ácido palmítico, ácido esteárico, ácido linoléico, ácido linolênico, ácido oléico, ácido láurico e ácido araquídico.

**Grupo de Fitoesteróis:** campesterol, beta-sitosterol e estigmasterol (Figura IV.6).

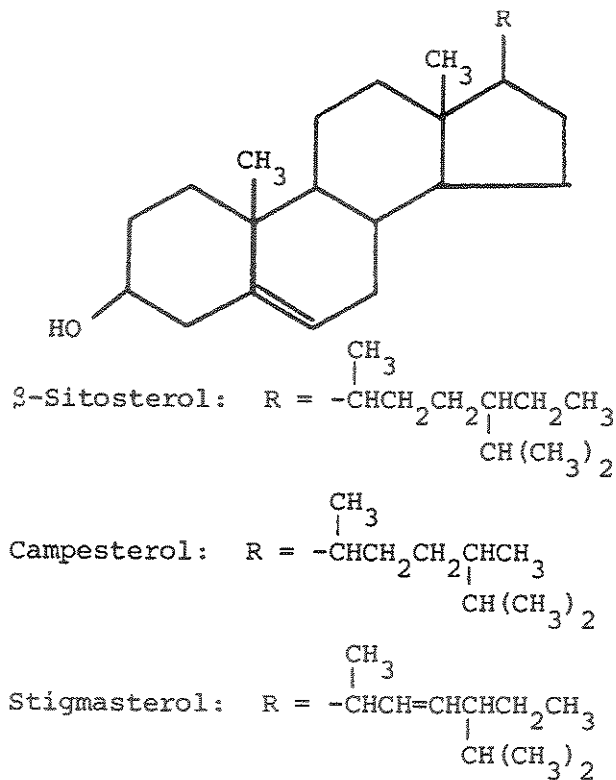


Figura IV.6. Fitoesteróis do DDOS.

*Grupo de Tocoferóis:* alfa-tocoferol, beta-tocoferol, gama-tocoferol e delta-tocoferol (Figura IV.7).

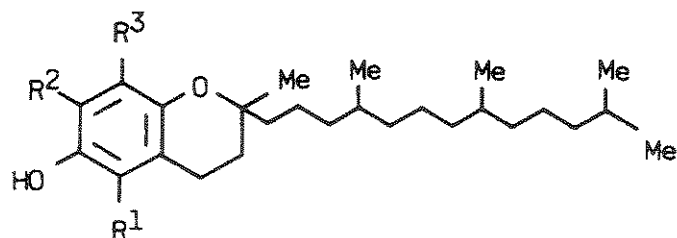


Figura IV.7. Estruturas dos tocoferóis.

sendo que,

$\alpha$ -tocoferol:  $R^1=R^2=R^3=\text{Me}=\text{CH}_3$



$\beta$ -tocoferol:  $R^1=R^3=Me=CH_3$  e  $R^2=H$

$\gamma$ -tocoferol:  $R^2=R^3=Me=CH_3$  e  $R^1=H$

$\delta$ -tocoferol:  $R^1=R^2=H$  e  $R^3=Me=CH_3$

**Grupo de Hidrocarboneto:** escaleno

Conhecendo-se os componentes do DDOS, partiu-se para a introdução destes no simulador, seguindo todos os passos descritos anteriormente.

Foram necessárias algumas aproximações para poder formar o componente, mais especificamente, os tocoferóis, via contribuição de grupos UNIFAC, disponível no HYSYS. Utilizou-se o grupo de número 27 (CH — O), pois não havia o grupo C— O.

Cada um dos componentes criado está apresentado no Apêndice A.

Como pode ser observado na Figura IV.8, os componentes já foram criados.

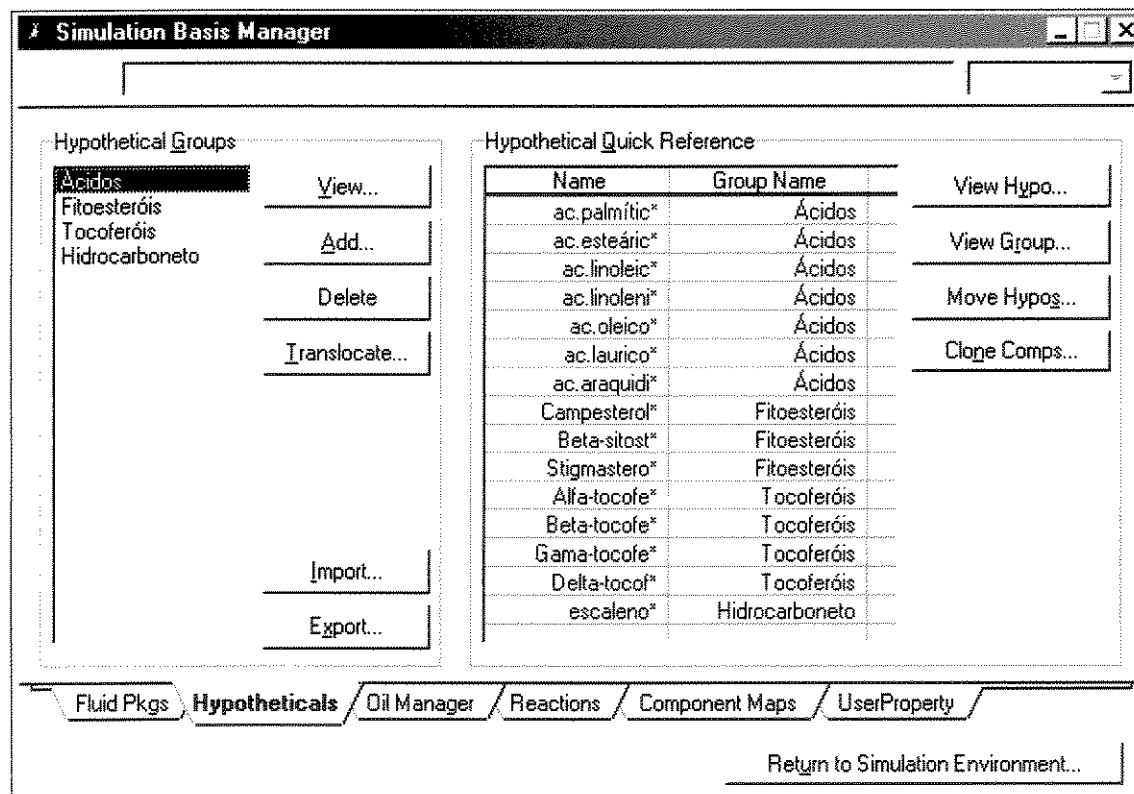


Figura IV.8. Janela do HYSYS com os componentes do DDOS

#### IV.4. INTRODUÇÃO DOS COMPONENTES DO ÓLEO DE PALMA ESTERIFICADO COMO COMPONENTES HIPOTÉTICOS NO SIMULADOR COMERCIAL HYSYS

##### IV.4.1. Estudo dos Componentes presentes no Óleo de Palma Esterificado

Primeiramente, foi feito um estudo para determinar os componentes presentes no Óleo de Palma Esterificado.

Os componentes do Óleo de Palma Esterificado estão divididos em grupos:

**Grupo de Ácidos:** ácido palmítico e ácido oléico.

**Grupo de Triglicerídeos:** tripalmitina, trioleína, tristearina e trilinoleína.

**Grupo de Diglicerídeos:** dipalmitina, dioleína, distearina e dilinoleína.

**Grupo de Monoglicerídeos:** monopalmitina, monooleína, monostearina e monolinoleína.

**Grupo de Ésteres Etilícos:** etil palmitato, etil oleato, etil estearato e etil linoleato.

**Grupo de Carotenos:** beta-caroteno.

**Grupo de Tocoferóis:** alfa-tocoferol.

Conhecendo-se os componentes do Óleo de Palma Esterificado, partiu-se para a introdução destes no simulador, seguindo todos os passos descritos anteriormente.

Foram necessárias algumas aproximações para poder formar o componente, mais especificamente, o alfa-tocoferol, via contribuição de grupos UNIFAC, disponível no HYSYS. Utilizou-se o grupo de número 27 (CH — O), pois não havia o grupo C — O.

Cada um dos componentes criado está apresentado no Apêndice B.

Como pode ser observado na Figura IV.9, os componentes já foram criados.

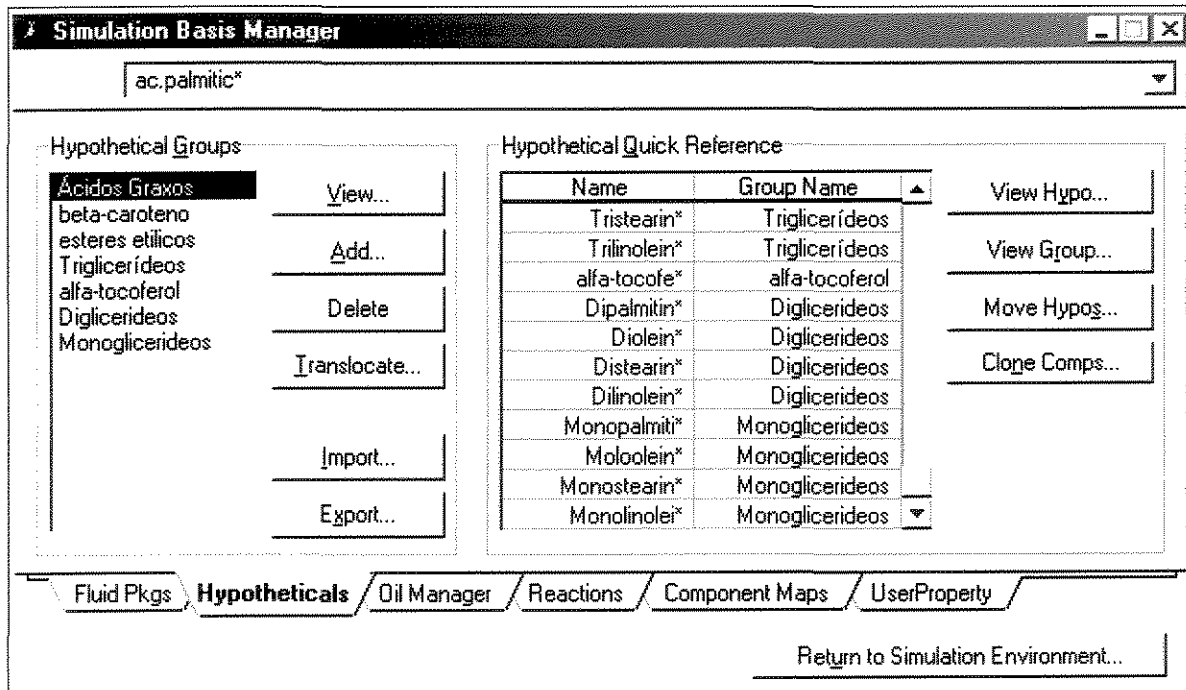
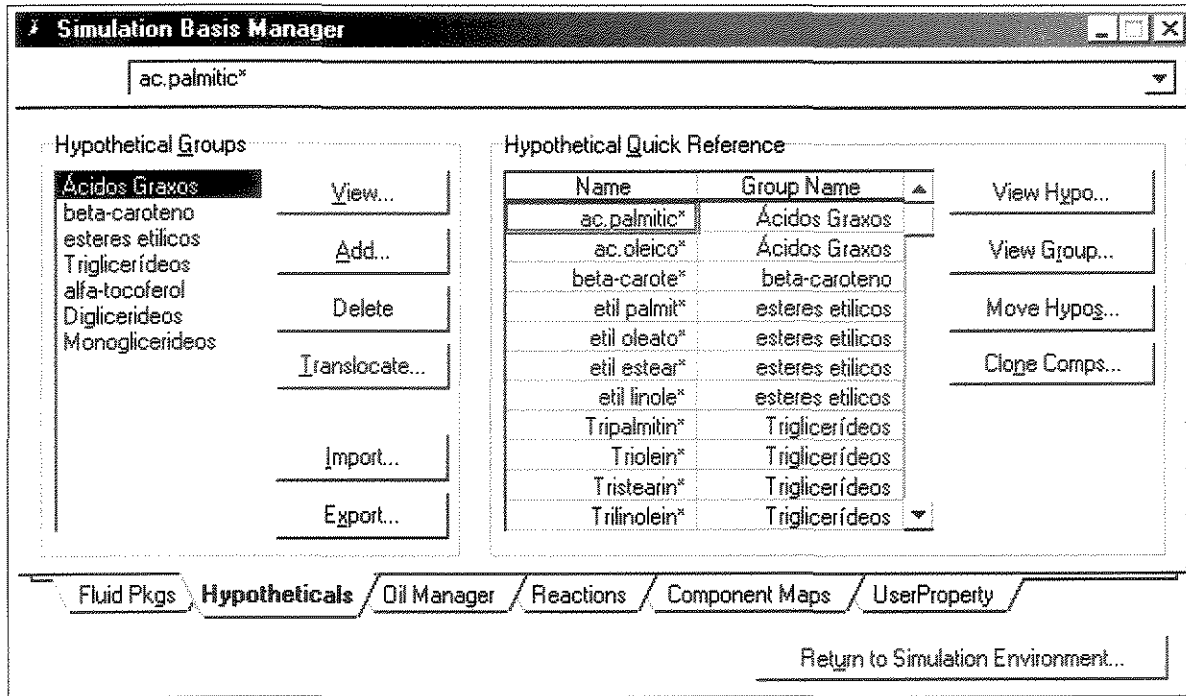


Figura IV.9. Janela do HYSYS com os componentes do óleo de palma esterificado

## IV.5. CONCLUSÃO

Neste capítulo foi apresentada a criação dos componentes hipotéticos no HYSYS. Esta foi uma ferramenta muito útil oferecida pelo simulador, já que o sistema a ser estudado

é composto por moléculas bastante complexas. Estas moléculas, dificilmente, têm suas propriedades disponíveis na literatura, sendo possível, então, estimá-las via simulador.

# **CAPÍTULO V**

## **ESTUDO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA PARA A RECUPERAÇÃO DE TOCOFERÓIS, A PARTIR DO DDOS BRUTO**

### **V.1. INTRODUÇÃO**

Neste capítulo, será apresentada a avaliação do processo de Extração Supercrítica para a recuperação de tocoferóis, a partir do DDOS Bruto, usando CO<sub>2</sub> como solvente supercrítico. Foi proposto um diagrama para representar o processo de recuperação de vitamina E (tocoferóis) e fitoesteróis. Foi colocado, também, o reciclo a fim de recuperar o solvente para sua reutilização no processo.

### **V.2. SIMULAÇÕES DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA PARA A RECUPERAÇÃO DE TOCOFERÓIS A PARTIR DO DDOS BRUTO**

Como foi apresentado anteriormente, os componentes hipotéticos foram criados usando, como ferramenta, o método de contribuição de grupos UNIFAC, presente no Simulador Comercial de Processos HYSYS™. Com isto, o sistema DDOS bruto foi criado.

O modelo termodinâmico adotado para simular o processo de extração supercrítica na separação etanol/água, que foi apresentado anteriormente, utilizando o simulador comercial de processos HYSYS, foi o Peng-Robinson Stryjek-Vera (PRSV). Esta equação de estado é uma modificação da Equação de estado de Peng-Robinson (PR) que estende a aplicação do método da PR original para sistemas moderadamente não ideais. Isto é mostrado quando se tratam as curvas de pressão de vapor de componentes puros e misturas com mais precisão que o método de PR, especialmente a baixas pressões de vapor. Esta equação tem sido estendida com bastante sucesso para sistemas não ideais, dando resultados tão bons quanto aqueles obtidos usando-se funções de energia livre de Gibbs em excesso, como as equações de Wilson, NRTL ou UNIQUAC (*HYSYS™*, 2001).

Porém, com este novo sistema (DDOS bruto), como os componentes são todos hipotéticos, e as propriedades são estimadas, via simulador, quando foram inseridos os componentes para a escolha do pacote termodinâmico PRSV, observou-se que os parâmetros de interação binária não tinham sido estimados e o simulador também não apresentava a opção de estimá-los.

Foi uma tarefa complexa verificar qual seria o melhor modelo termodinâmico para conseguir representar o sistema a ser estudado. Sistemas químicos polares ou não-ideais têm sido tradicionalmente regidos usando aproximações de modelo duplo. Neste tipo de aproximação, uma equação de estado é usada para prever os coeficientes de fugacidade da fase vapor e um modelo de coeficiente de atividade é usado para a representação da fase líquida (*HYSYS™*, 2001). Neste caso, conforme comentário na seção III.2, optou-se pelo procedimento  $\gamma$ - $\phi$ .

A equação UNIQUAC é capaz de representar a fase líquida dos seguintes equilíbrios: líquido-líquido (ELL), líquido-vapor (ELV) e líquido-líquido-vapor (ELLV), com precisão comparável à equação NRTL, mas sem a necessidade de um fator de não-aleatoriedade. Pode ser aplicada para uma grande faixa de misturas não-eletrolíticas, usando somente dois parâmetros ajustáveis por binário. Os parâmetros ajustados, normalmente, exibem uma dependência menor da temperatura, o que os fazem mais válidos para finalidades de extrapolação.

A equação UNIQUAC (Equação V.1) foi proposta por Abrams e Prausnitz, em 1975 e utiliza o conceito de composição local. Considerando-se que a variável de

concentração primária é uma fração de superfície ao invés de uma fração molar, ela é aplicável a sistemas que contêm moléculas de tamanhos e formas muito diferentes, como soluções de polímeros. A equação UNIQUAC pode ser aplicada a uma vasta faixa de misturas que contêm água, álcoois, nitrilas, aminas, ésteres, cetonas, aldeídos, hidrocarbonetos halogenados e hidrocarbonetos.

$$\ln \gamma_i = \ln \left( \frac{\Phi_i}{x_i} \right) + 0,5Zq_i \ln \left( \frac{\theta_i}{\Phi_i} \right) + L_i - \left( \frac{\theta_i}{\Phi_i} \right) \sum_{j=1}^n L_j x_j + q_i \left( 1,0 - \ln \sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) - q_i \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\left( \sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj} \right)} \quad (V.1)$$

onde,

$\gamma_i$ =coeficiente de atividade do componente  $i$

$x_i$ =fração molar do componente  $i$

$T$ =temperatura (K)

$n$ =número total de componentes

$$L_j = 0,5Z(r_j - q_j) - r_j + 1$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum q_j x_j}$$

$$\tau_{ij} = \exp \left[ - \frac{a_{ij} + b_{ij} T}{RT} \right]$$

$Z=10,0$  número de co-ordenação

$a_{ij}$ = parâmetro de energia independente da temperatura entre os componentes  $i$  e  $j$  (cal/gmol)

$b_{ij}$ = parâmetro de energia dependente da temperatura entre os componentes  $i$  e  $j$  (cal/gmol.K)

$q_i$ = parâmetro de área de van de Waals -  $A_{w_i}$

$A_{w_i}$ =área de van de Waals

$r_i$  = parâmetro de volume de van de Waals -  $Vw_i$

$V_w$  = volume de van de Waals

O objetivo, então, neste capítulo, foi estudar o processo de extração supercrítica utilizando o simulador comercial de processos HYSYS, adequando as unidades existentes no simulador às condições operacionais e de projeto típicas da extração supercrítica (já desenvolvido no Capítulo III). O sistema estudado foi DDOS bruto, usando CO<sub>2</sub> como solvente supercrítico.

Durante o processamento dos óleos vegetais, uma etapa de desodorização é realizada. É uma destilação a vapor, em que não somente os ácidos graxos livres e outras substâncias não desejadas são removidos, mas, também, parte de compostos de alto valor, tais como os tocoferóis, que são importantes por sua atividade como vitamina E e sua capacidade como agente antioxidante, e os fitoesteróis. A fase orgânica do condensado (destilado) da desodorização é rica em tocoferóis (Stoldt et al., 1996).

Os ácidos graxos constituem 25-75% do destilado, dependendo da matéria-prima a ser refinada, do tipo de processo de refino e das circunstâncias nisto empregadas. O destilado da desodorização pode ter características, usos e valores, significativamente, diferentes. Quando derivado do óleo de soja ou de outros óleos vegetais insaturados, pode ser uma boa matéria-prima para a produção da vitamina E e esteróis. De outros óleos e gorduras, o destilado pode ser útil somente para a produção de ácidos graxos (Winters, 1986). Os ácidos graxos dos destilados da desodorização não podem ser usados na alimentação, possuem baixo custo, pois estão contaminados (Ramamurthi e McCurdy, 1993).

A extração com CO<sub>2</sub> supercrítico em contracorrente pode ser um processo robusto para um futuro enriquecimento, devido às suas condições de temperatura moderadas (Stoldt et al., 1996). Para extrair e manipular substâncias complexas, um solvente especial é requerido. Os fluidos supercríticos foram definidos como 'solventes com geometria variável', já que exibem propriedades que são intermediárias entre gases e líquidos. Além disso, o processamento com CO<sub>2</sub> cria um meio sem oxigênio, de modo que as reações de oxidação indesejáveis possam ser evitadas. Dependendo da finalidade do processo, as condições operacionais podem ser bastante diferentes. Para a extração total, o dióxido de carbono deve ter seu poder solvente máximo (líquido ou supercrítico). De outro lado, para



realizar um processo muito seletivo, o dióxido de carbono com um poder solvente baixo ou moderado (perto de seu ponto crítico ou gasoso) deve ser usado.

A extração fracionada pode ser conseguida através de mudanças sucessivas na pressão e na temperatura, que conduzem aos diferentes valores de poder solvente de CO<sub>2</sub>. Devido à extração com fluido supercrítico não ser um processo de fracionamento com resolução muito alta, é necessário ter diferenças significativas na polaridade ou no peso molecular dos compostos (isto é, grandes diferenças na solubilidade do dióxido de carbono) (Cortesi et al., 1999).

A temperatura de operação, a pressão e a taxa de fluxo do solvente determinam a solubilidade e a seletividade para os componentes alvo, e sua capacidade da difusão através do fluido. O óleo vegetal é uma mistura complexa de diversas substâncias químicas tais como ácidos graxos, mono-, di- e triglicerídeos, esteróis, tocoferóis e carotenos. Devido às diferenças na solubilidade destas substâncias em CO<sub>2</sub> supercrítico, a composição do extrato pode variar, substancialmente, durante a extração (França e Meireles, 2000).

Para este estudo, foram utilizadas, como base, as referências descritas no Capítulo II. O DDOS é composto por vários componentes complexos e é difícil de encontrar as suas propriedades físicas em uma base de dados. Então, primeiramente, foi necessário criar componentes hipotéticos através do método de contribuição de grupos UNIFAC, uma ferramenta presente no Simulador Comercial de Processos *HYSYS*. Foi necessário adaptar as unidades pré-existentes no simulador, para simular o processo de extração supercrítica. O pacote termodinâmico escolhido foi a equação de estado de Peng-Robinson, para representar a fase vapor, e o modelo de atividade UNIQUAC, para representar a fase líquida. Neste estudo, foram utilizados os componentes descritos por Augusto (1988). As frações mássicas e as vazões mássicas dos componentes do DDOS estão apresentados abaixo, nas Tabelas V.1. e V.2.

Tabela V.1: Frações mássicas dos componentes do DDOS (Augusto, 1988)

The screenshot shows a dialog box titled "Input Composition for Stream: DDOS @CDL1". It contains a table with two columns: component names and their mass fractions. The components listed are various fatty acids, sterols, and tocopherols. The total mass fraction is 1.0000. On the right side, there are radio buttons for "Composition Basis" (Mole Fractions, Mass Fractions, Liq Volume Fractions, Mole Flows, Mass Flows, Liq Volume Flows) and "Composition Controls" (Erase, Normalize, Cancel, OK). The "Mass Fractions" option is selected.

Component	MassFraction
ac.palmitic*	0.1271
ac.esteáric*	0.0283
ac.linoleic*	0.3295
ac.linoleni*	0.0000
ac.oleico*	0.1438
ac.laurico*	0.0221
ac.arauquidi*	0.0496
Campesterol*	0.0417
Beta-sitost*	0.0933
Stigmastero*	0.0355
Alfa-tocofe*	0.0114
Beta-tocofe*	0.0000
Gama-tocofe*	0.0462
Delta-tocof*	0.0275
escaleno*	0.0440
CO2	0.0000
<b>Total</b>	<b>1.0000</b>

Tabela V.2: Vazões mássicas dos componentes do DDOS (Augusto, 1988)

The screenshot shows the same dialog box as above, but with the "Mass Flows" option selected in the "Composition Basis" section. The table now shows the mass flow rates for each component, with a total of 100.0000 kg/h.

Component	CompMassFlow
ac.palmitic*	12.7100
ac.esteáric*	2.8300
ac.linoleic*	32.9500
ac.linoleni*	0.0000
ac.oleico*	14.3800
ac.laurico*	2.2100
ac.arauquidi*	4.9600
Campesterol*	4.1700
Beta-sitost*	9.3300
Stigmastero*	3.5500
Alfa-tocofe*	1.1400
Beta-tocofe*	0.0000
Gama-tocofe*	4.6200
Delta-tocof*	2.7500
escaleno*	4.4000
CO2	0.0000
<b>Total</b>	<b>100.0000 kg/h</b>

Os coeficientes binários desconhecidos ( $a_{ij}$ ) são estimados através do ELV UNIFAC. A geração automática UNIFAC dos parâmetros de energia no *HYSYS* é uma ferramenta bastante usada e está disponível para todos os modelos de atividade. De acordo com o “default”, o *HYSYS* faz a regressão somente dos parâmetros  $a_{ij}$ , enquanto que os parâmetros  $b_{ij}$  são taxados como zero, isto é, o termo  $a_{ij}$  é assumido como sendo independente da temperatura.

Para fazer a extração foi usado um *absorber* como a unidade de operação pré-existente no simulador, a qual aqui será chamado de extrator (Figura V.1).

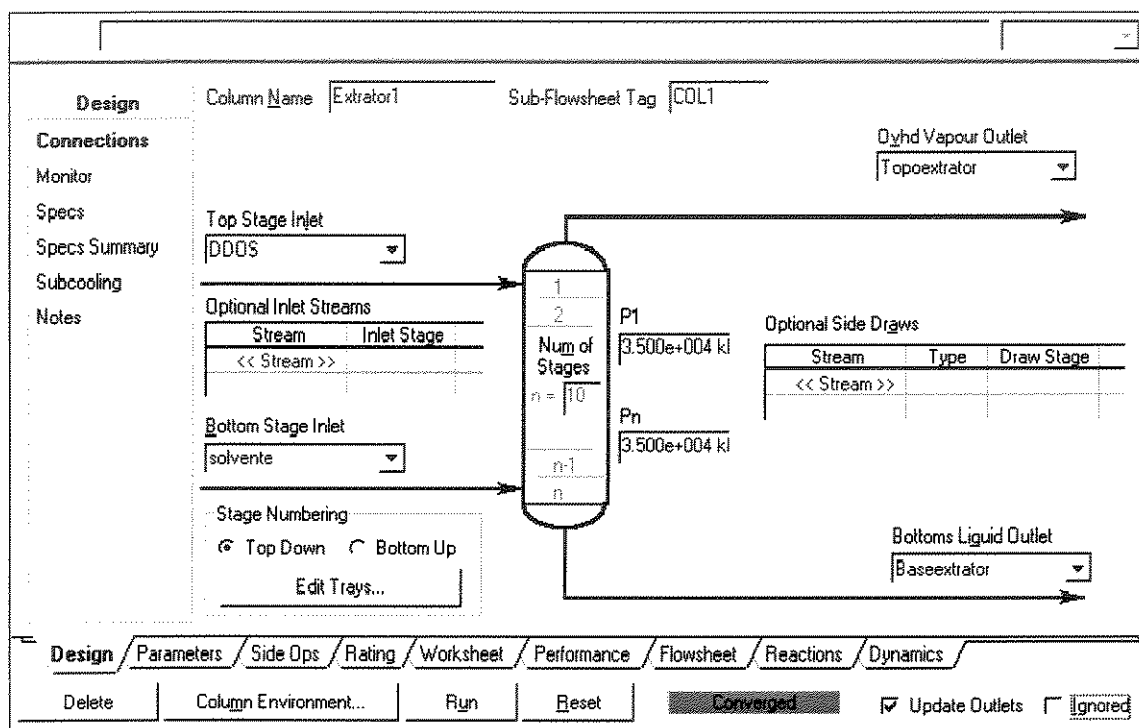


Figura V.1. Extrator

O solvente usado foi o CO<sub>2</sub> supercrítico (as propriedades do solvente estão apresentadas na Figura V.2) e a alimentação era composta de DDOS bruto, conforme mostrado na Tabela V.1. O extrator tinha 10 estágios. A temperatura de alimentação foi igual a 100°C e a temperatura do solvente foi igual a 160°C. A pressão de operação foi de 35 MPa e a vazão de CO<sub>2</sub> foi igual a 800 kg/h. Como corrente de refinado, tem-se a fase

rica em tocoferóis, fitoesteróis e escaleno e, como extrato, tem-se a fase rica em CO<sub>2</sub> e ácidos graxos.

A corrente do topo do extrator 1 passa por uma válvula para baixar a pressão para 3MPa e vai para o *flash* 1, onde no topo do *flash* tem-se o solvente (CO<sub>2</sub>) e na base têm-se os ácidos graxos. De acordo com Ramamurthi e McCurdy (1993), os ácidos graxos obtidos a partir de destilados da desodorização não são usados para a alimentação devido à sua possível contaminação causada durante as etapas do refino.

A corrente de CO<sub>2</sub> passa, então, pelo *cooler* 3 para baixar a temperatura a 38°C e depois vai para o *mixer* para sua futura utilização no extrator 2.

A corrente da base do extrator 1, rica em tocoferóis, fitoesteróis e escaleno [campesterol (3,7337 kg/h), beta-sitosterol (8,7305 kg/h), estigmasterol (3,2585 kg/h), alfa-tocoferol (1,14 kg/h), gama-tocoferol (4,6199 kg/h), delta-tocoferol (2,7495 kg/h), escaleno (3,7797 kg/h) e CO<sub>2</sub> (0,3828 kg/h)], passa por uma válvula para baixar a pressão para 101,3KPa (1 atm) e vai para o *flash* 2, sendo que na base encontram-se os tocoferóis, fitoesteróis e escaleno e no topo tem-se o CO<sub>2</sub>. Esta corrente de CO<sub>2</sub> passa pelo *cooler* 1 e vai também para o *mixer* para sua futura utilização no extrator 2. Após o *mixer*, o CO<sub>2</sub> passa por um compressor para aumentar a pressão para 30MPa e depois passa pelo *cooler* 4 para chegar à temperatura de 38°C, que será utilizada como solvente no extrator 2. A corrente da base do *flash* 2 passa por uma bomba até chegar à pressão de 30MPa e depois passa pelo *cooler* 2 para reduzir a temperatura para 100°C. Esta corrente será a alimentação do extrator 2.

O extrator 2 tem 10 estágios. No topo do extrator 2 têm-se os fitoesteróis, escaleno e o CO<sub>2</sub>, enquanto que na base do extrator 2, têm-se principalmente os tocoferóis.

A corrente no topo do extrator 2, rica em fitoesteróis, escaleno e CO<sub>2</sub>, passa pelo *cooler* 5 para chegar a uma temperatura de 30°C e vai para o *flash* 3 que opera a 1 atm, a fim de separar o CO<sub>2</sub> (topo do *flash*) dos fitoesteróis e escaleno (base do *flash*).

A corrente do topo do *flash* 3 passa por um compressor para aumentar a pressão para 35MPa, passa pelo *cooler* 6 para baixar a temperatura para 160°C e, assim, o solvente está pronto para ser reutilizado no extrator 1, fechando-se o reciclo.

Base Properties	
Molecular Weight	44.01
Normal Boiling Pt [C]	-78.55
Ideal Liq Density [kg/m3]	825.34

Critical Properties	
Temperature [C]	30.95
Pressure [kPa]	7370.00
Volume [m3/kgmole]	0.09390
Acentricity	0.23894

Figura V.2. Propriedades do CO<sub>2</sub>

Desta forma, foi proposto um diagrama para o processo de recuperação de Vitamina E a partir do destilado da desodorização do óleo de soja, conforme pode ser visto na Figura V.3.

A próxima etapa será fazer a otimização deste diagrama proposto.

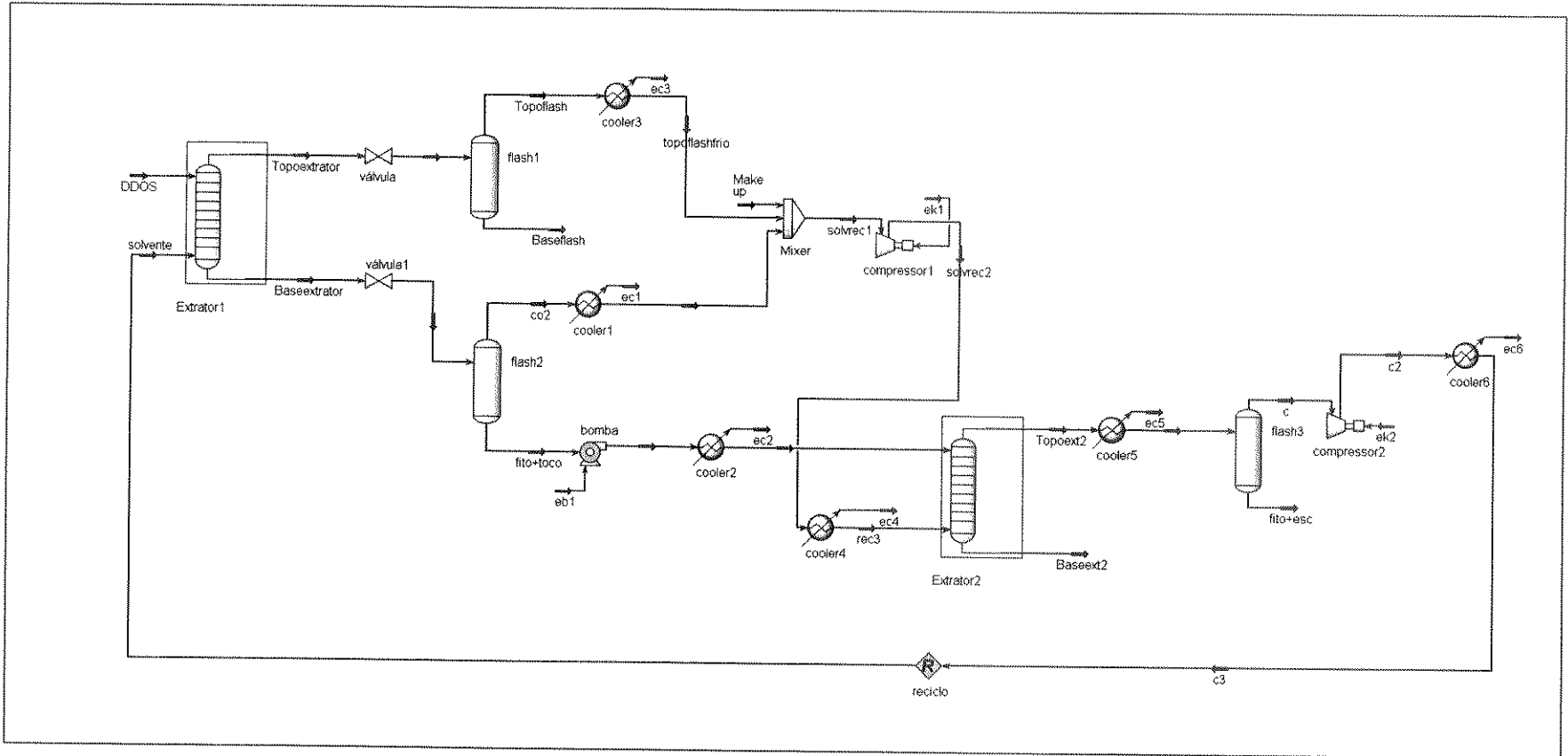


Figura V.3. Diagrama proposto para o processo de recuperação de Vitamina E a partir do DDOS Bruto.

### V.3. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO PROPOSTO (Moraes et al., 2004b)

Para a otimização do diagrama proposto anteriormente, foi feita uma análise do que poderia ser otimizado. A otimização aqui proposta não é usar um método determinístico de otimização, mas o conjunto de variáveis que minimizam uma variável dependente escolhida. No presente caso, o gasto de energia.

Primeiramente, o que se buscou foi reduzir a temperatura do solvente no primeiro extrator, que era de 160°C. Foram feitas novas simulações, a fim de saber qual seria a temperatura mínima do solvente necessária para separar os ácidos graxos dos tocoferóis, fitoesteróis e escaleno.

Em segundo lugar, foi observado que a pressão nos separadores (Flash 1 e Flash 2) estava muito baixa. Então, foram realizadas novas simulações, a fim de aumentar um pouco a pressão nos separadores, contanto que continuassem separando o solvente dos outros produtos. Com isso, haveria um menor consumo de energia com compressão para posterior uso do CO<sub>2</sub>.

Finalmente, foi avaliada a necessidade do *Flash 2*, para a recuperação do CO<sub>2</sub>. Como a quantidade de CO<sub>2</sub> na corrente da base do Extrator 1 é pequena (0,3828 kg/h), optou-se por não colocar este separador para a recuperação desta quantidade de solvente.

Segue, abaixo, descrito o processo otimizado.

Um “absorber” foi utilizado como uma unidade de operação presente no simulador, o qual será chamado de extrator. O solvente usado foi o CO<sub>2</sub> supercrítico e a alimentação foi o DDOS bruto (Tabela V.3). O extrator tinha 10 estágios. A temperatura de alimentação foi de 100°C e a vazão mássica de 100 kg/h. A temperatura do solvente foi de 100°C e a vazão mássica de 800 kg/h.

Observando o Extrator 1 (*Extractor 1*), o Refinado 1 (*Raffinate 1*) é composto por tocoferóis, fitoesteróis e escaleno e o Extrato 1 (*Extract 1*) por CO<sub>2</sub> e ácidos graxos. O Extrato 1 passa por uma válvula, para reduzir a pressão para 6,5 MPa e alimenta o *Flash 1*, no qual os ácidos graxos são recuperados na base (*Bottomflash 1*) e o solvente (CO<sub>2</sub>) no topo (*Topflash 1*). Esta corrente passa por um *mixer*, onde é feito o “*make-up*” de solvente. Após o *mixer*, a corrente de solvente passa por um compressor (Compressor 1) para aumentar a pressão para 30 MPa e por um resfriador (*Cooler 1*) para reduzir a temperatura

para 38°C e é usada no Extrator 2 (*Extractor 2*). O Refinado 1, enriquecido por tocoferóis, fitoesteróis e escaleno, passa por uma válvula para reduzir a pressão para 30 MPa e, então, alimenta o próximo extrator (*Extractor 2*).

O Extrator 2 tem 10 estágios. O Refinado 2 (*Raffinate 2*) é composto por tocoferóis e o Extrato 2 (*Extract 2*) é composto por fitoesteróis, escaleno e CO<sub>2</sub>. Esta corrente passa por uma válvula, para reduzir a pressão para 6,5 MPa e alimenta o *Flash 2*, onde os fitoesteróis e o escaleno são recuperados na base (*Bottomflash 2*) e o solvente (CO<sub>2</sub>) no topo (*Topflash 2*). A corrente de solvente passa por um compressor (Compressor 2), para aumentar a pressão para 35 MPa e por um resfriador (*Cooler 2*), para reduzir a temperatura para 100°C e estará pronto para ser reutilizado no Extrator 1, fechando o reciclo. O reciclo é a última unidade a ser colocada.

Os resultados estão apresentados na Tabela V.3. De acordo com estes resultados, foi possível observar que os tocoferóis e os fitoesteróis podem ser recuperados a partir do DDOS.

**Tabela V.3.** Resultados da simulação com o Simulador HYSYS para o processo extração supercrítica para a recuperação de Vitamina E, a partir do DDOS bruto

Componentes	Vazão de Alimentação (kg/h)	Extrato 1 Vazão mássica (kg/h)	Rafinado 1 Vazão mássica (kg/h)	Baseflash2 Vazão mássica (kg/h)	Rafinado 2 Vazão mássica (kg/h)
Ácido Palmítico	12,7100	12,7043	0,0057	0,1243	0,0090
Ácido Esteárico	2,8300	2,8279	0,0021	0,0359	0,0016
Ácido Linoléico	32,9500	32,8672	0,0828	0,2980	0,0288
Ácido Oléico	14,3800	14,3743	0,0057	0,1351	0,0059
Ácido Láurico	2,2100	2,2100	0	0,0275	0,0001
Ácido Araquídico	4,9600	4,6805	0,2795	0,3363	0,0092
Campesterol	4,1700	0,7446	3,4254	3,1216	0,0185
Beta-sitosterol	9,3300	0,5887	8,7413	5,3743	2,7410
Stigmasterol	3,5500	0,4416	3,1084	2,7318	0,1218
Alfa-tocoferol	1,1400	0	1,1400	0	1,1400
Gama-tocoferol	4,6200	0	4,6200	0,0002	4,6198
Delta-tocoferol	2,7500	0,0003	2,7497	0,0039	2,7454
Escaleno	4,4000	1,7751	2,6249	1,3478	0,0311
CO <sub>2</sub> (solvente)	800,0000	799,7757	0,2243	1,1731	0,0268

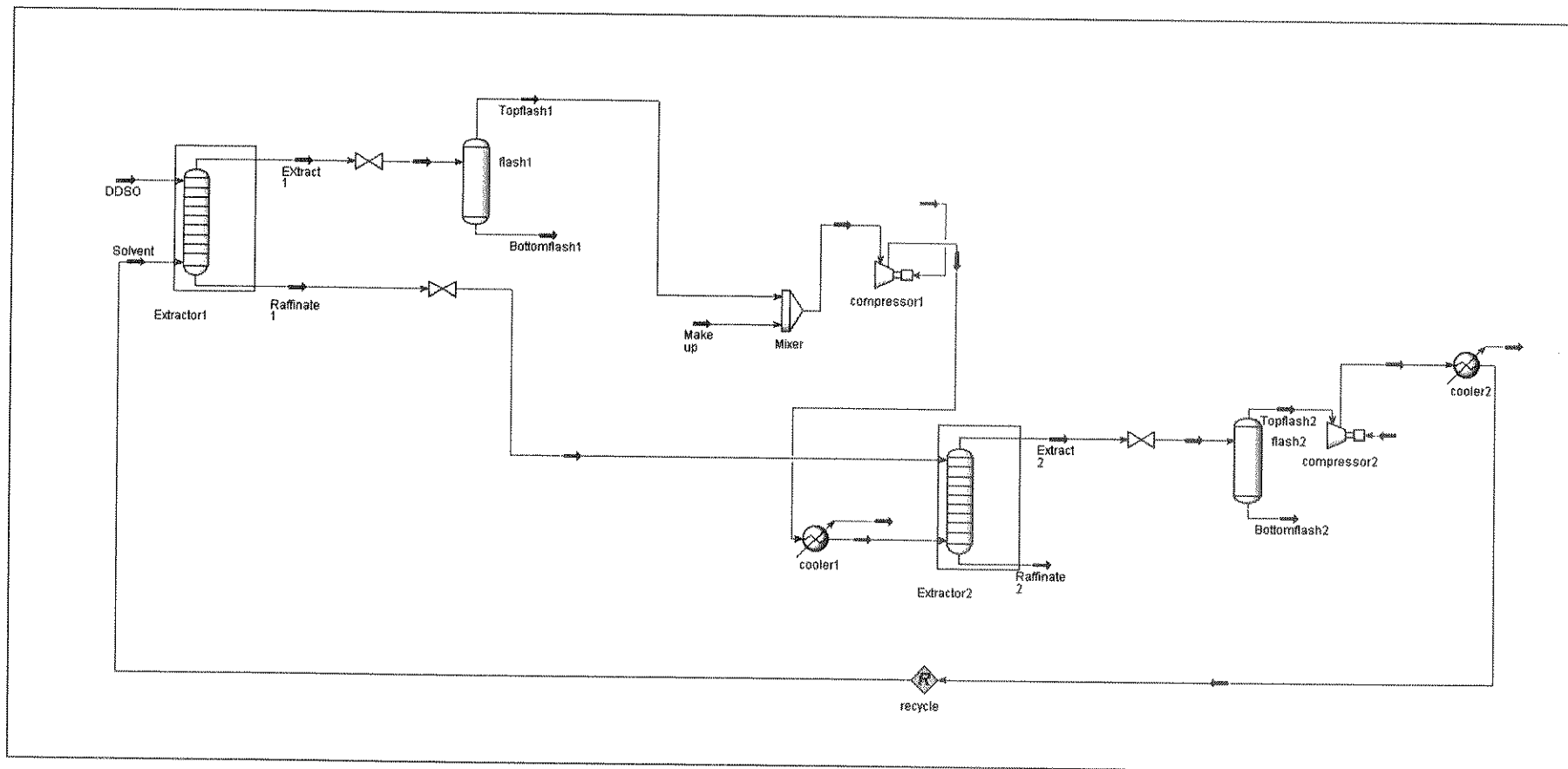


O Refinado 2 é a corrente rica em tocoferóis e a *Bottomflash 2* é a corrente rica em escaleno e fitoesteróis. Portanto, estas correntes serão consideradas para calcular a recuperação e a pureza em relação à composição da alimentação (DDOS) e a vazão mássica total destas duas correntes (Refinado 2 e *Bottomflash 2*).

Considerando-se a recuperação, a alimentação é composta por 8,5100 kg/h de tocoferóis e o Refinado 2 é composto por 8,5052 kg/h de tocoferóis. Portanto, a recuperação foi de 99,94%. Considerando-se a pureza, a vazão mássica total do Refinado 2 é 11,4990 kg/h, dos quais 8,5052 kg/h são tocoferóis. Desta forma, a pureza é de 73,96% de tocoferóis e os outros 26,04% são fitoesteróis e solvente. Como a vazão de alimentação é 100 kg/h, foi possível concentrar tocoferóis de 8,51% para 73,96%, isto é, cerca de 8,7 vezes.

Considerando-se, agora, a recuperação de fitoesteróis na corrente *Bottomflash 2*. A alimentação é composta por 17,0500 kg/h de fitoesteróis e a corrente *Bottomflash 2* é composta por 11,2277 kg/h de fitoesteróis. Então, a recuperação foi de 65,85%. Por outro lado, a pureza foi calculada, considerando a vazão mássica total na corrente *Bottomflash 2* (14,7098 kg/h), dos quais 11,2277 kg/h são fitoesteróis. Assim, a pureza foi de 76,33% de fitoesteróis e 23,67% de escaleno e CO<sub>2</sub>. Como a vazão de alimentação é 100 kg/h, foi possível concentrar fitoesteróis de 17,05% para 76,33%, isto é, cerca de 4,5 vezes.

O novo diagrama proposto para a recuperação de vitamina E, a partir do DDOS está mostrado na Figura V.4.



**Figura V.4.** Novo diagrama proposto para a recuperação de vitamina E, a partir do DDOS Bruto.

#### V.4. CONCLUSÃO

Recentemente, a extração com fluido supercrítico ganhou importância como técnica de separação, devido à possibilidade de modificar as solubilidades do produto com a alteração da pressão e/ou da temperatura, ou adicionando-se modificadores, substituindo uma ampla variedade de solventes líquidos. Quando se tenta trabalhar com substâncias complexas, como as vitaminas, é muito importante usar "uma tecnologia limpa", a fim de conservar as características do produto desejado.

O objetivo principal deste trabalho é concentrar tocoferóis, via simulação. Foi possível concentrar os tocoferóis até 73,96%, isto é, 8,7 vezes com relação à alimentação (8,51% de tocoferóis). A recuperação foi de, aproximadamente, 99,94% e a pureza de 73,96%. Com este estudo, observou-se que foi também possível recuperar os fitoesteróis a partir do DDOS (destilado da desodorização do óleo de soja) com uma recuperação de 65,85% e com uma pureza de 76,33%.

# **CAPÍTULO VI**

## **ESTUDO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA PARA A RECUPERAÇÃO DE BETA-CAROTENO, A PARTIR DO ÓLEO DE PALMA ESTERIFICADO**

### **VI.1. INTRODUÇÃO**

Neste capítulo, será apresentada a avaliação do processo de Extração Supercrítica para a recuperação de carotenos, a partir do óleo de palma. Primeiramente, será feita uma abordagem em relação ao preparo da matéria-prima, no caso o óleo de palma bruto, através do processo de transesterificação. Este processo foi bem explorado na dissertação de mestrado de Moraes (1999) e na tese de doutorado de Batistella (1999). É necessária esta abordagem, uma vez que o óleo transesterificado será a matéria-prima para se realizar a extração supercrítica, a qual é um dos objetivos deste trabalho de tese, pois ao final do estudo deste processo, o resultado será comparado com os resultados obtidos em Batistella (1999), que utilizou o processo de destilação molecular.

## VI.2. O ÓLEO DE PALMA

É conhecido que o óleo de palma contém uma alta concentração de carotenóides naturais, na faixa de 500 a 3000 ppm, dependendo da espécie do fruto da palma de onde o óleo é obtido. A maioria dos carotenóides do óleo de palma são beta-carotenos. Juntos, eles constituem mais do que 80% da quantidade total de carotenóides no óleo de palma. O beta caroteno, em particular, e, em uma menor dimensão, o alfa-caroteno, são conhecidos por suas atividades de pró-vitamina A, isto é, são transformados em vitamina A *in vivo*. A maioria dos carotenóides no óleo de palma é destruída no processo de refino convencional para produção de óleos claros. Isto representa uma perda da fonte natural de carotenóides. A importância dos carotenóides está bem documentada e vários métodos de extração e recuperação, a partir do óleo de palma, têm sido desenvolvidos. Isso inclui extração por saponificação, adsorção e transesterificação seguidos de destilação molecular e outros. Entretanto, somente processos de transesterificação e destilação têm sido mais desenvolvidos em processos de escala comercial (Ooi et al., 1994).

O óleo de palma (óleo de dendê), pode ser utilizado como matéria-prima para a concentração de carotenos (pró-vitamina A) via destilação molecular, porém não em sua forma bruta, o qual é composto por elementos de alto peso molecular, como os glicerídeos (peso molecular de 700 a 1000), exigindo elevadas temperaturas para a concentração de carotenos, decompondo-os (Moraes, 1999). Portanto, para que a destilação molecular seja eficiente, é necessário encontrar um produto derivado dos glicerídeos de menor temperatura de evaporação à pressão de processo da destilação molecular. Desta forma, através de uma reação de transesterificação, pode-se reduzir os glicerídeos em componentes mais leves, como os ésteres etílicos (peso molecular de 240 a 350), possibilitando a concentração de carotenos por destilação molecular. A destilação é, consideravelmente, facilitada, pois o peso molecular dos ésteres gerados é, consideravelmente, menor que o peso molecular dos carotenos (PM=537) (Figura VI.1).

Desta forma, os glicerídeos, representados pela Figura VI.2, sofrem uma reação com álcool etílico, com um catalisador básico e se transformam em ésteres etílicos, representados pela Figura VI.3. O processo de transesterificação escolhido apresenta inúmeras vantagens em relação a outros processos, como por exemplo, o fermentativo. Este último necessita de enzimas de difícil obtenção e de elevado preço, além de apresentar elevados tempos de processo. O processo escolhido apresenta altas taxas de conversão,

mesmo em pequeno tempo reacional. Reações em tempos reduzidos, como em 15 minutos, apresentam uma conversão em ésteres etílicos de, aproximadamente, 93% global. A conversão dos triglicerídeos, composto de maior peso molecular, chega a níveis de 98 % neste mesmo tempo, como está apresentado adiante.

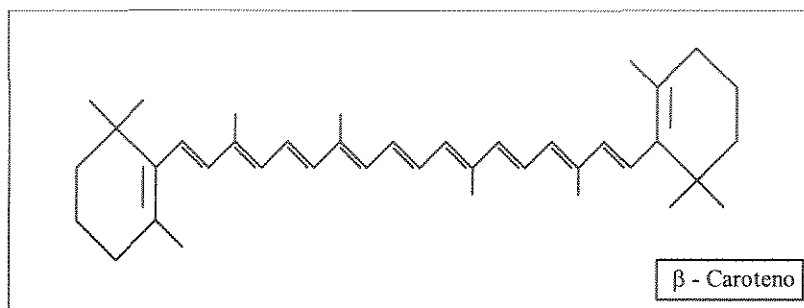


Figura VI.1. Estrutura molecular do beta-caroteno

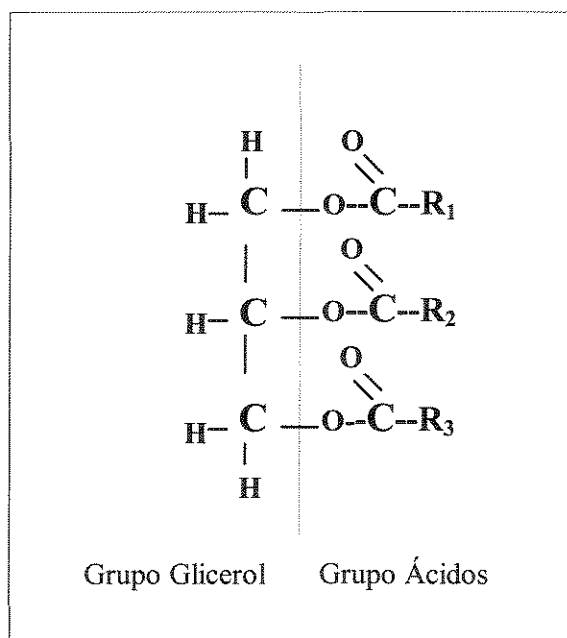


Figura VI.2. Estrutura de glicerídeos

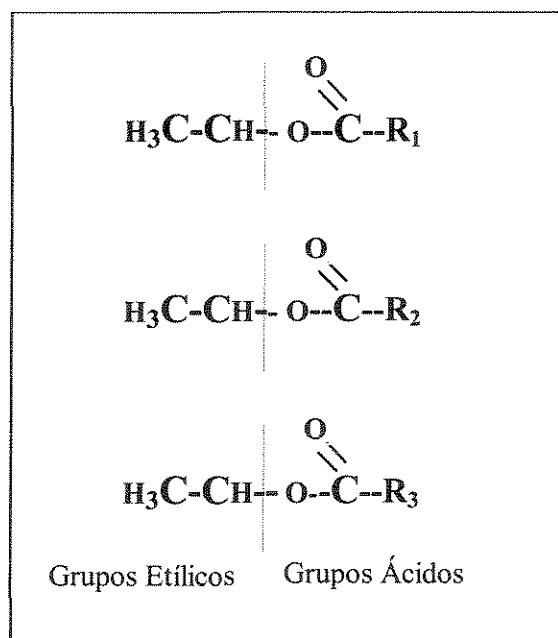


Figura VI.3. Estrutura de ésteres etílicos

Os símbolos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> das Figuras VI.2 e VI.3 são os radicais químicos dos ácidos graxos presentes no óleo de palma. Os principais ácidos graxos presentes no óleo de palma são: ácido palmítico (44%), ácido oléico (39%), ácido linoléico (10%), e o ácido esteárico (4%). Também estão presentes no óleo de palma os ácidos mirístico (1%),

palmitoléico, linolênico e araquídico, todos com 0,5% e 0,5% de diversos outros, como ácidos margárico, palmitoléico e behênico. A distribuição dos radicais R's nos glicerídeos das Figuras VI.2 e VI.3 é aleatória, respeitando o número de ocorrências dado pelas porcentagens de cada ácido discriminadas acima.

A metodologia para a preparação da matéria-prima está descrita nas etapas a seguir (Batistella, 1999 e Moraes, 1999):

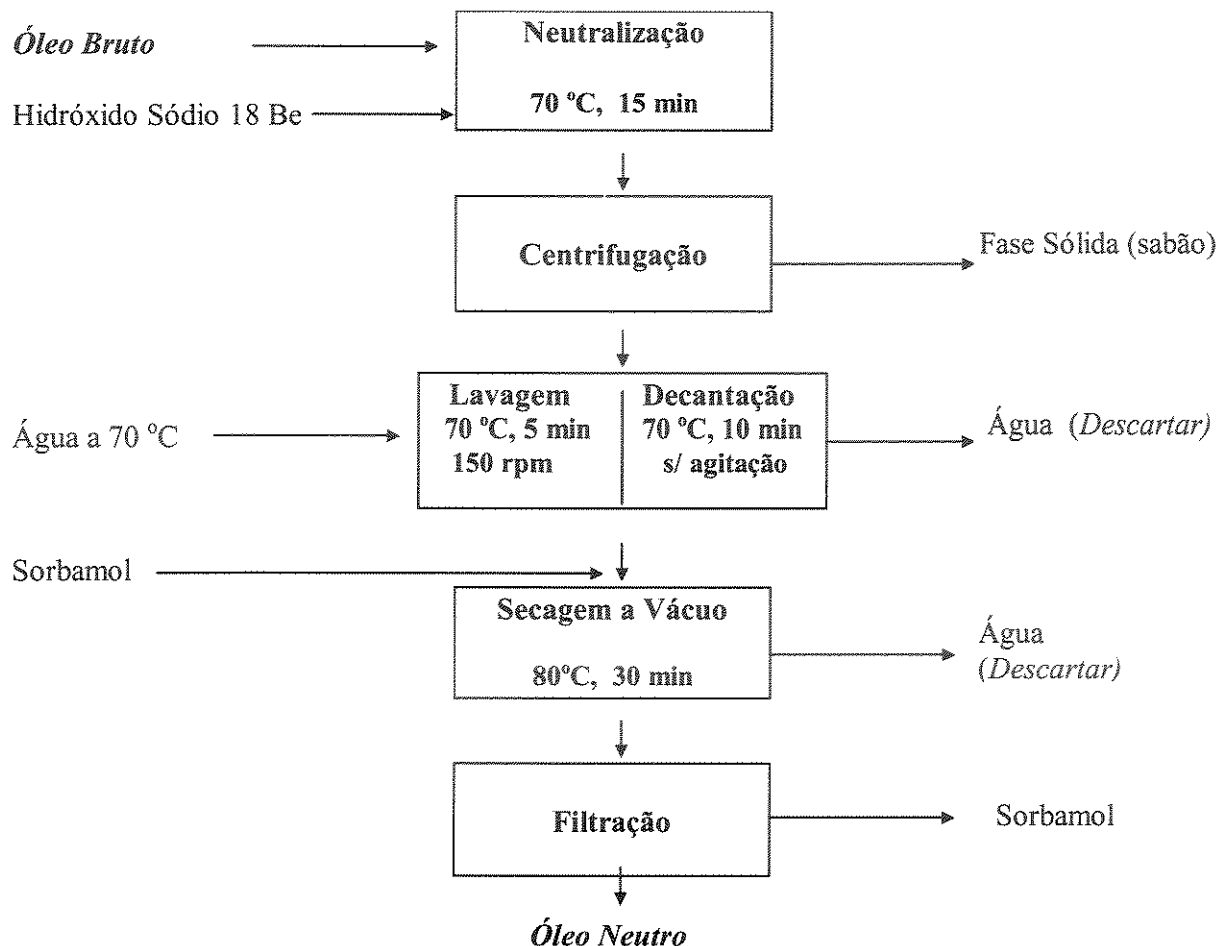
### **VI.2.1. Neutralização do óleo de palma**

O óleo de palma bruto apresenta, normalmente, de 2 a 3% de ácidos graxos livres (AGL). Estes ácidos representam enorme problema na reação de transesterificação uma vez que eles desativam o catalisador utilizado. Desta forma, os ácidos graxos devem ser reduzidos do óleo de palma a valores residuais de 0,3 %. O processo adotado é o da saponificação controlada (neutralização dos ácidos) e remoção via centrifugação. Após separar os sabões, o óleo de palma é lavado, tratado com sorbamol, para retirar resíduos de sabão, e seco por evaporação a pressões reduzidas. Após a secagem, o óleo é filtrado para retirar o sorbamol utilizado.

O diagrama de blocos deste processo, mostrando as condições de temperatura e tempo de operação, está esquematizado a seguir (Figura VI.4).

A reação de neutralização apresentou resultados satisfatórios, em termos de acidez residual, operando em condições de temperatura de 70°C e tempo de reação de 15 minutos. Tempos e temperaturas maiores de reação induziam uma considerável perda de carotenos, devido às condições cáusticas do meio reacional, responsável pela sua decomposição.

Da mesma forma que os ácidos graxos contaminam o catalisador, a água também o desativa. Esta é eliminada pela operação de evaporação sob vácuo.



**Figura VI.4.** Diagrama de blocos do processo de neutralização do óleo de palma

Utilizando-se o processo da Figura VI.4, o rendimento foi de 98%, e a perda de carotenos foi de 3%. A neutralização do óleo de palma, por este processo, reduziu a acidez a 0,2% de AGL, tornando possível utilizar o óleo para a reação de transesterificação, a próxima etapa de preparação da matéria-prima.

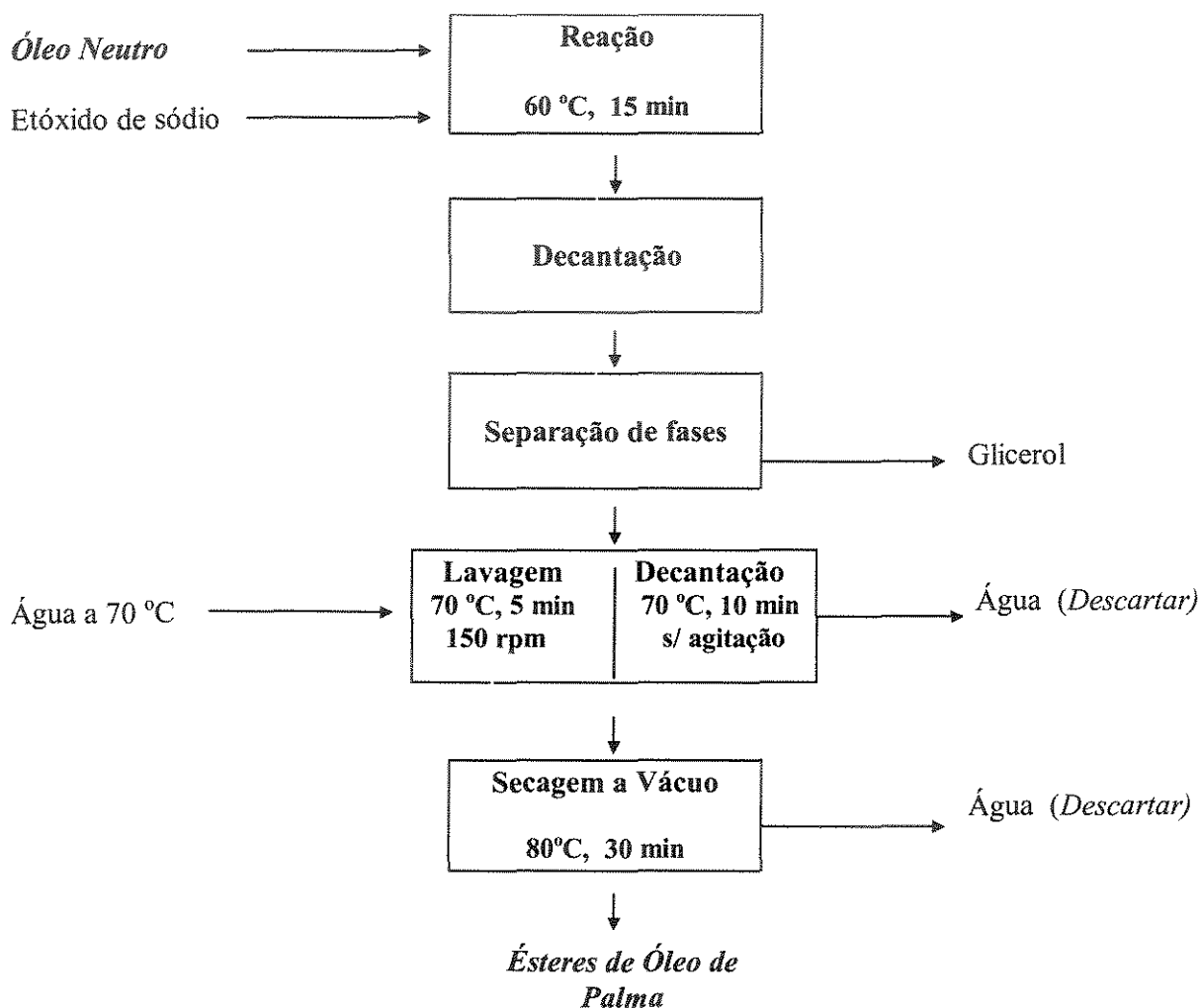
### VI.2.2. Transesterificação do óleo de palma

Esta é a etapa final de preparação da matéria-prima e tem por finalidade transformar o óleo rico em glicerídeos em ésteres etílicos de óleo de palma.



Por ser a última etapa, o óleo deve estar isento de materiais sólidos, voláteis e sabão (elementos presentes nos processos de preparação) e apresentar a maior fração possível de ésteres etílicos. A otimização do processo apresentado busca tais objetivos.

O processo de transesterificação, com os tempos e temperaturas operacionais está apresentado no diagrama de blocos a seguir (Figura VI.5).



**Figura VI.5.** Diagrama de blocos do processo de transesterificação do óleo de palma

De acordo com o esquema apresentado na Figura VI.5, o óleo de palma, previamente neutro, reage com uma solução de etóxido de sódio em meio etanólico. A reação, ocorrendo a 60°C num tempo de 15 minutos, apresentou uma conversão

considerável dos triglicerídeos em ésteres etílicos, com rendimento de 98%, mas teve perdas de carotenos de 4%. Uma tentativa de elevar a conversão de triglicerídeos, através do aumento do tempo de reação ou de temperatura, elevou consideravelmente as perdas de carotenos, devido ao caráter cáustico do meio.

Após a reação de transesterificação, os gliceróis são removidos do meio reacional por decantação. A seguir, os ésteres são lavados até a completa eliminação do etóxido de sódio e do etanol, e, principalmente, para a eliminação de sabões. Segue-se a secagem, por meio de uma evaporação a pressões reduzidas, com o objetivo de eliminar ao máximo os materiais voláteis, como a água e o etanol.

A partir do óleo de palma esterificado, conforme apresentado na Figura VI.5, fazendo-se uso do processo de destilação molecular, foi possível concentrar carotenos até 50 vezes, de 590 ppm até valores acima de 30.000 ppm, como foi mostrado nos resultados experimentais por Moraes (1999) e Batistella (1999).

Neste trabalho de tese será estudado o processo de extração supercrítica para a recuperação de beta-caroteno, a partir do óleo de palma esterificado, para uma posterior comparação com o processo de destilação molecular.

### **VI.3. SIMULAÇÕES DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA PARA A RECUPERAÇÃO DE BETA-CAROTENO A PARTIR DO ÓLEO DE PALMA ESTERIFICADO**

Neste estudo, optou-se por usar os componentes do óleo de palma esterificado, descritos na tese de Batistella (1999). As frações mássicas e as vazões mássicas dos componentes do óleo de palma esterificado estão apresentadas abaixo, nas Tabelas VI.1. e VI.2.

**Tabela VI.1:** Frações mássicas dos componentes do óleo de palma esterificado (Batistella, 1999)

	MassFraction
etil palmit*	0.4230
etil oleato*	0.3760
etil estear*	0.0376
etil linole*	0.1034
beta-carote*	0.0006
alfa-tocofe*	0.0001
Tripalmitin*	0.0069
Triolein*	0.0069
Dipalmitin*	0.0093
Diolein*	0.0093
Monopalmiti*	0.0134
Moloolein*	0.0134
CO2	0.0000
Ethanol	0.0000
<b>Total</b>	<b>1.0000</b>

Composition Basis:  
 Mole Fractions  
 Mass Fractions  
 Liq Volume Fractions  
 Mole Flows  
 Mass Flows  
 Liq Volume Flows

Composition Controls:  
 Erase  
 Normalize  
 Cancel  
 OK

**Tabela VI.2:** Vazões mássicas dos componentes do óleo de palma esterificado (Batistella, 1999)

	CompMassFlow
etil palmit*	42.3000
etil oleato*	37.6000
etil estear*	3.7600
etil linole*	10.3400
beta-carote*	0.0590
alfa-tocofe*	0.0110
Tripalmitin*	0.6900
Triolein*	0.6900
Dipalmitin*	0.9350
Diolein*	0.9350
Monopalmiti*	1.3400
Moloolein*	1.3400
CO2	0.0000
Ethanol	0.0000
<b>Total</b>	<b>100.0000 kg/h</b>

Composition Basis:  
 Mole Fractions  
 Mass Fractions  
 Liq Volume Fractions  
 Mole Flows  
 Mass Flows  
 Liq Volume Flows

Composition Controls:  
 Erase  
 Normalize  
 Cancel  
 OK

Os parâmetros não conhecidos foram estimados via UNIFAC VLE, pois o pacote termodinâmico apresentava esta opção.

Para fazer a extração foi usado um “*absorber*” como a unidade de operação pré-existente no simulador, a qual aqui será chamada de extrator (Figura VI.6). Como pacote termodinâmico foram utilizados os modelos UNIQUAC e Peng-Robinson, para representação das fases líquida e vapor, respectivamente, em equilíbrio.

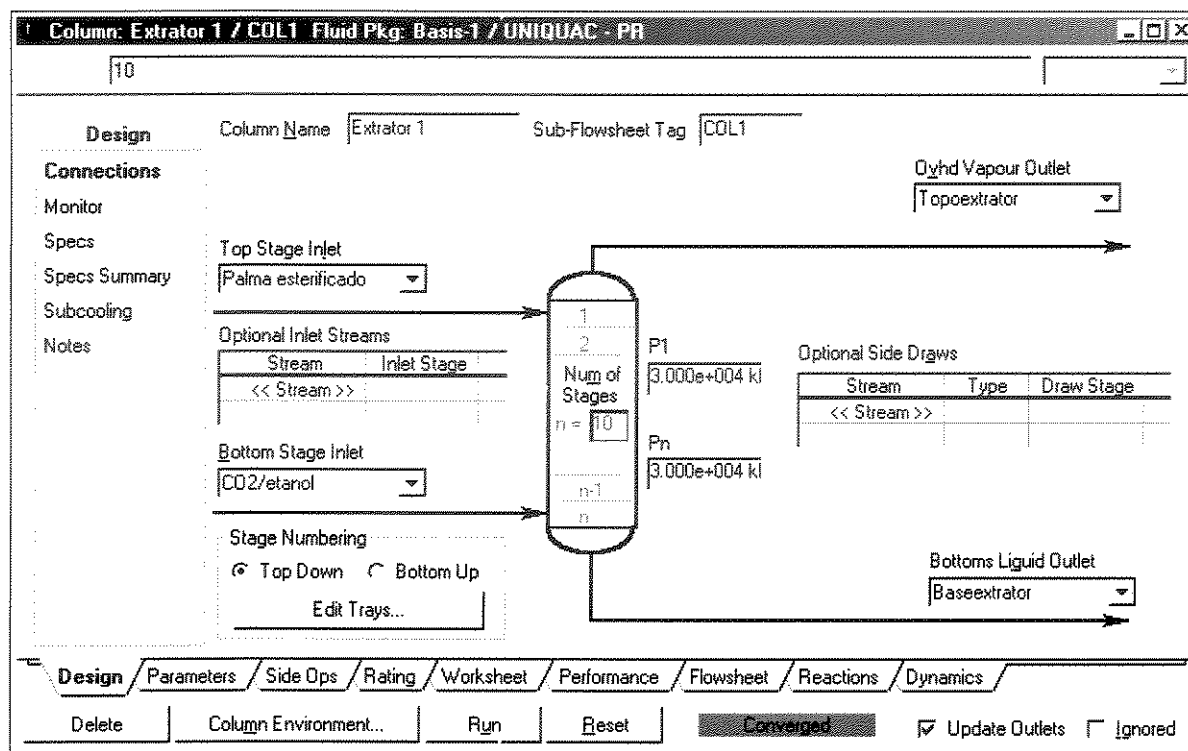


Figura VI.6. Extrator

O solvente usado foi o CO<sub>2</sub> supercrítico (as propriedades do solvente estão apresentadas na Figura VI.7) e a alimentação era composta de óleo de palma esterificado, conforme mostrado na Tabela VI.1. O extrator tem 10 estágios. A temperatura de alimentação foi de 100°C e a temperatura do solvente foi de 100°C. A pressão de operação foi de 30 MPa e a vazão de CO<sub>2</sub> foi igual a 800 kg/h. Como corrente de refinado, tem-se a fase rica em ésteres etílicos, beta-caroteno, tocoferol, mono-, di- e triglicerídeos e como extrato, tem-se a fase rica em CO<sub>2</sub>/etanol (0,80/0,20) mais ésteres etílicos e monoglicerídeos.

Base Properties	
Molecular Weight	44.01
Normal Boiling Pt [C]	-78.55
Ideal Liq Density [kg/m3]	825.34

Critical Properties	
Temperature [C]	30.95
Pressure [kPa]	7370.00
Volume [m3/kgmole]	0.09390
Acentricity	0.23894

Figura VI.7. Propriedades do CO<sub>2</sub>

A corrente do topo do extrator 1 (Topoextrator) passa por uma válvula para baixar a pressão para 6,5 MPa e vai para o *flash* 1, onde no topo do *flash* (Topoflash 1) tem-se os solventes (CO<sub>2</sub>/etanol) e na base têm-se os ésteres etílicos. A corrente de CO<sub>2</sub>/etanol passa, então, por um compressor (compressor 1) e depois pelo *cooler* 1 para baixar a temperatura a 100°C e depois vai para o *mixer* para sua futura utilização no extrator 2.

A corrente da base do extrator 1 (Baseextrator) , rica em ésteres etílicos, beta-caroteno, tocoferol, mono-, di- e triglicerídeos, passa por uma válvula para baixar a pressão para 30 MPa e depois passa pelo *cooler* 2 para chegar à temperatura de 100°C, que será utilizada como alimentação no extrator 2.

O extrator 2 tem 10 estágios. No topo do extrator 2 (Topoextrator 2) têm-se os ésteres etílicos, tocoferol, monoglicerídeos e os solventes (CO<sub>2</sub>/etanol), enquanto que na base do extrator 2 (Baseextrator 2), têm-se principalmente o beta-caroteno e os di- e triglicerídeos.

A corrente no topo do extrator 2 (Topoextrator 2), passa por uma válvula para baixar a pressão para 6,5 MPa e vai para o *flash* 2, onde no topo do *flash* (Topoflash 2) tem-se os solventes (CO<sub>2</sub>/etanol) e na base têm-se os ésteres etílicos, tocoferóis e monoglicéridos. A corrente Topoflash 2 é dividida, sendo que uma parte vai para o reciclo do solvente e a outra para possível utilização no Make-up de solvente. A parte que vai para o reciclo do solvente, passa por um mixer (mixer1), para fazer um Make-up de etanol. Esta corrente para reciclo do solvente (solventereciclo) passa pelo *heater* aumentar a temperatura a 100°C e, assim, o solvente está pronto para ser reutilizado no extrator 1, fechando-se o reciclo.

Desta forma, foi proposto um diagrama para o processo de recuperação de pró-vitamina A, a partir do óleo de palma esterificado, conforme pode ser visto na Figura VI.8.

As vazões mássicas das principais correntes estão apresentados na Tabela VI.3.

**Tabela VI.3.** Resultados da simulação com o Simulador HYSYS para o processo extração supercrítica para a recuperação de pró-vitamina A, a partir do óleo de palma esterificado

Componentes	Vazão de Alimentação (kg/h)	Topo extrator Vazão mássica (kg/h)	Base extrator Vazão mássica (kg/h)	Baseflash1 Vazão mássica (kg/h)	Base extrator2 Vazão mássica (kg/h)	Baseflash2 Vazão mássica (kg/h)
Etil palmitato	42,3000	25,8853	16,4147	25,8838	0	16,4124
Etil oleato	37,6000	14,5686	23,0314	14,5684	0	23,0294
Etil estearato	3,7600	1,2649	2,4951	1,2649	0	2,4948
Etil linoleato	10,3400	4,5567	5,7833	4,5566	0	5,7829
Beta-caroteno	0,0590	0	0,0590	0	0,0565	0,0025
Alfa-tocoferol	0,0110	0	0,0110	0	0	0,0110
Tripalmitina	0,6900	0	0,6900	0	0,6900	0
Trioleína	0,6900	0	0,6900	0	0,6900	0
Dipalmitina	0,9350	0	0,9350	0	0,9350	0
Dioleína	0,9350	0	0,9350	0	0,9350	0
Monopalmitina	1,3400	0,1110	1,2290	0,1110	0	1,2290
Monooleína	1,3400	0,0508	1,2892	0,0508	0	1,2892
CO <sub>2</sub> (solvente)	640,0000	635,5839	4,4161	6,4585	0,0006	5,6585
Etanol (solvente)	160,0000	128,6912	31,3088	99,3495	0,2418	51,5366

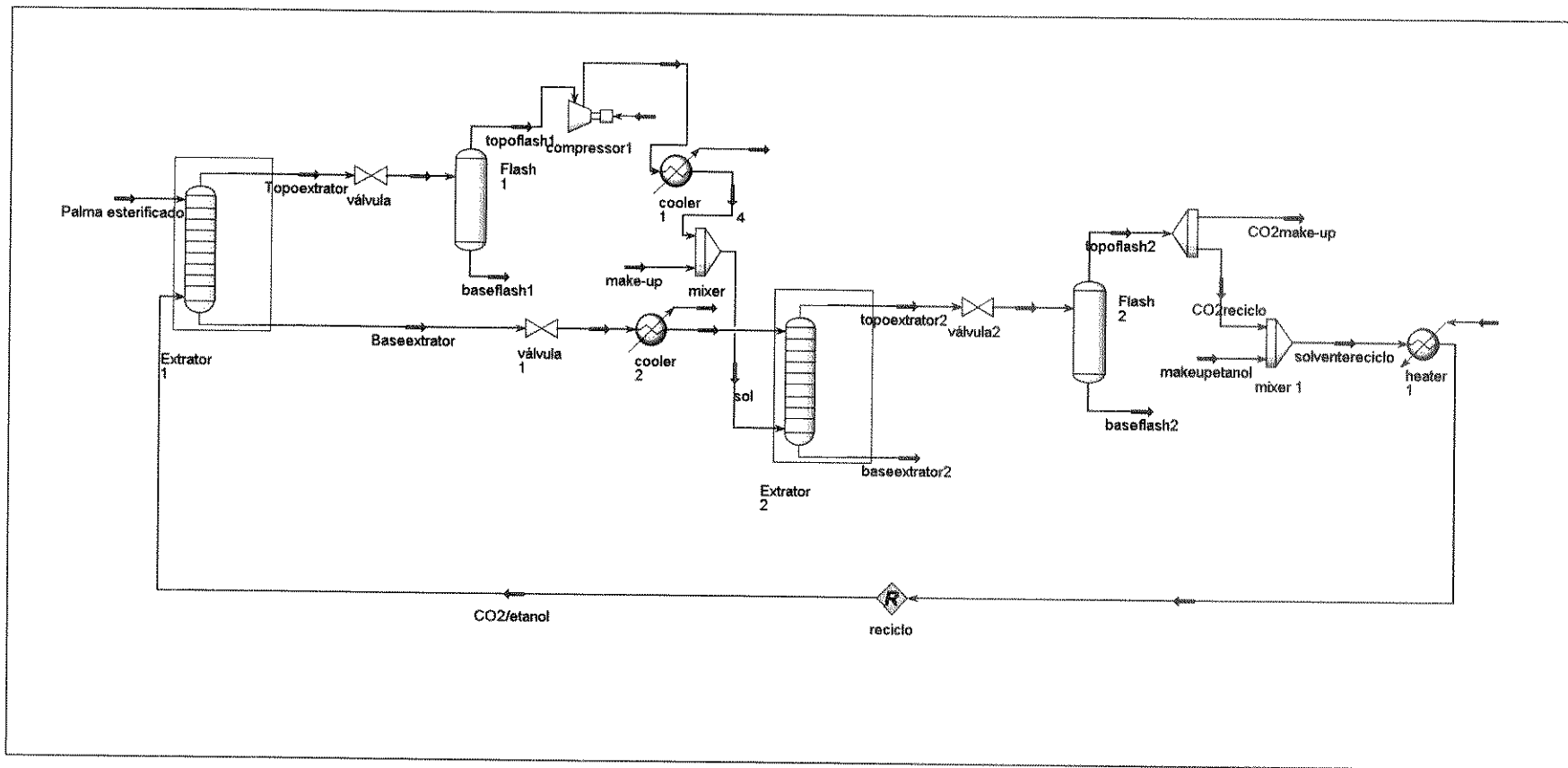


Figura VI.8. Diagrama proposto para o processo de recuperação de pró-vitamina A, a partir do óleo de palma esterificado.

As correntes Baseflash 1 e Baseflash 2 podem ser juntadas, a fim de calcular a recuperação e a pureza em relação à composição da alimentação e a vazão mássica total destas duas correntes. A corrente Baseextrator 2 é a corrente rica em carotenos e também serão calculadas a recuperação e a pureza em relação à composição da alimentação e a vazão mássica total desta corrente.

#### VI.4. CONCLUSÃO

O objetivo principal deste trabalho foi concentrar beta-caroteno. Foi possível concentrar os carotenos até aproximadamente 16.000 ppm, isto é, cerca de 27 vezes com relação à alimentação (590 ppm de carotenos). A recuperação foi de 95,76 %. Com este estudo, observou-se que foi também possível recuperar os ésteres etílicos, que também são conhecidos como biodiesel, com uma recuperação de 99,99% e com uma pureza de 36,19% (juntando-se as correntes Baseflash 1 e Baseflash 2)

Como foi mostrado nos resultados experimentais por Moraes (1999) e Batistella (1999), a partir do óleo de palma esterificado, foi possível concentrar carotenos até 50 vezes, de 590 ppm até valores acima de 30.000 ppm, fazendo-se uso do processo de destilação molecular. Através deste resultado, demonstra-se que o processo de destilação molecular é mais indicado para a concentração de carotenos.



# CAPÍTULO VII

## AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR PARA A RECUPERAÇÃO DE TOCOFERÓIS, A PARTIR DO DDOS BRUTO

### VII.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo, será apresentada a avaliação do processo de Destilação Molecular para a recuperação de tocoferóis, a partir do DDOS bruto. Primeiramente, houve a necessidade de calcular e estimar várias propriedades físicas, termodinâmicas e de transporte da mistura e dos componentes presentes na matéria-prima que será introduzida no Simulador DISMOL, no caso, propriedades do DDOS bruto. Algumas destas propriedades, tais como, temperatura crítica, volume crítico, pressão crítica e fator acêntrico, foram obtidas através da criação de grupos hipotéticos no Simulador Comercial de Processos HYSYS™, uma vez que eles já tinham sido criados para o estudo do processo de Extração Supercrítica, conforme já apresentado no Capítulo IV.

Como será utilizado o simulador DISMOL, desenvolvido por Batistella (1996), para a obtenção de tocoferóis a partir do destilado do desodorizado do óleo de soja (DDOS), será feito um estudo da modelagem matemática do processo de destilação molecular para ambos os destiladores moleculares: o destilador molecular de filme

descendente e o destilador molecular centrífugo. Este estudo servirá para a familiarização com o simulador, para conhecimento das variáveis envolvidas no processo, conhecer como são resolvidas as equações, etc.

O simulador DISMOL foi desenvolvido por meio da modelagem matemática dos perfis de concentração e de temperatura no filme líquido sobre o evaporador, conhecendo-se as velocidades de escoamento e taxa de evaporação. Como resultados, têm-se as concentrações e as taxas de saída das correntes destiladas e concentradas, a taxa de evaporação e o tempo de destilação. O simulador também permite análises comparativas entre os destiladores moleculares centrífugo e de filme descendente, além de permitir analisar os efeitos de aquecimento ou adiabático da destilação, e de outros parâmetros de processo. Para tanto, o simulador necessita de propriedades do sistema a ser estudado como a pressão de vapor, entalpia, peso molecular, difusividade mássica e composição dos componentes envolvidos, e da densidade, condutividade térmica, capacidade calorífica e o livre percurso médio da mistura. Quanto ao equipamento, é necessário saber suas dimensões, a taxa a ser alimentada e a sua temperatura de aquecimento. Quanto mais precisos forem os dados de propriedades do sistema, melhor será o resultado avaliado, principalmente, a pressão de vapor dos componentes (Batistella et al., 1998; Moraes, 1999).

Para se fazer uma simulação utilizando-se este simulador, é necessário entrar com todos os dados do material a ser destilado.

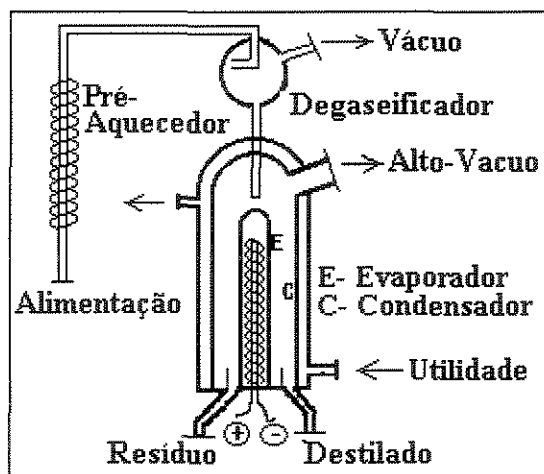
## VII.2. DESTILADOR MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE

Um equipamento típico de destilação molecular de filme descendente está mostrado esquematicamente na Figura VII.1. A parte principal do destilador consiste de um evaporador e de um condensador, ambos cilíndricos e concêntricos (Batistella, 1996). A distância entre as paredes do evaporador e do condensador são da ordem de 2 a 5 cm, em cujo espaço físico existe vácuo, normalmente da ordem de  $10^{-4}$  a  $10^{-3}$  mmHg. O evaporador pode ou não ser aquecido internamente. O condensador é dotado de uma camisa para circulação de fluido de resfriamento, normalmente água. Todo o sistema é evacuado por bombas de alto vácuo. Para se conseguir alto vácuo é necessário empregar duas ou mais bombas de vácuo em série. O vácuo final é obtido com bombas de difusão de Langmuir. Num segundo estágio de vácuo, usam-se bombas rotativas mecânicas seladas a óleo, as

quais operam com pressões da ordem de  $10^{-1}$  mmHg. A capacidade do sistema de vácuo, em  $m^3/s$ , depende da taxa de destilação do destilador molecular. As dimensões desse equipamento são da ordem de 10 cm de altura para escala de laboratório até 5 metros de altura para escala industrial (Batistella e Maciel, 1994).

O destilador molecular de filme descendente utiliza a força da gravidade e um sistema de agitação para que o líquido destilante flua eficientemente através do evaporador. O destilador de filme descendente deve operar na posição vertical.

No destilador molecular de filme descendente (Figura VII.1), o líquido, após ser dosado, entra pela parte superior do destilador onde é espalhado sobre a superfície de evaporação através de um eficiente sistema de espalhamento, o qual promove perfeita distribuição durante todo o percurso do líquido destilante, cujo perfil de velocidade de escoamento está apresentado na Figura VII.2. O sistema de espalhamento garante a formação de uma fina camada de líquido sobre o evaporador, que é da ordem de décimos de milímetros. Esta condição é fundamental para que a relação área de evaporação por volume destilante seja a máxima possível.



**Figura VII.1.** Esquema simplificado de um destilador molecular de filme descendente

O aquecimento do evaporador é feito pelo líquido térmico que circula (lado interno do destilador). O condensador é composto pela jaqueta (lado mais externo do destilador) por onde circula um fluido frio (no caso, água). Na parte inferior do destilador, existe um sistema de chicanas que separa o líquido destilado (condensado) do líquido concentrado

(que não evaporou). A partir deste ponto, cada corrente vai para um determinado recipiente. Todo o sistema, inclusive estes recipientes, opera sob alto vácuo.

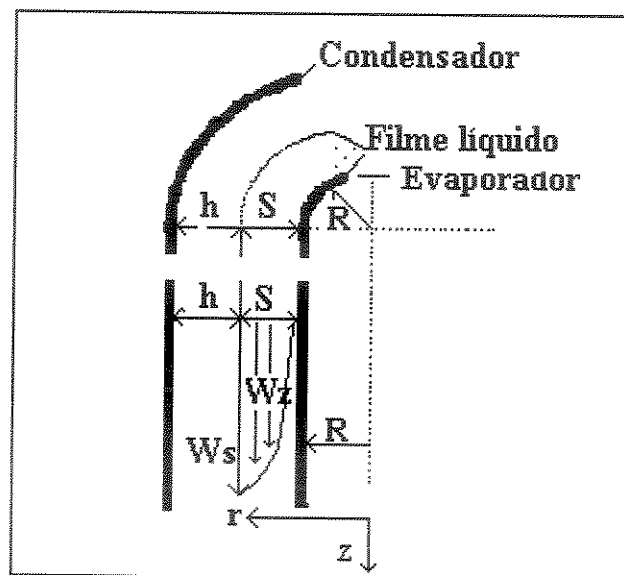


Figura VII.2. Perfil do escoamento do líquido destilante e coordenadas.

As principais características técnicas estão descritas abaixo:

- Capacidade operacional

Capacidade de destilação: 0,1 a 1,0 kg/h

- Evaporador

Área do evaporador: 400 cm<sup>2</sup>

Diâmetro do evaporador: 10,0 cm

Rotação do sistema de espalhamento: 150 a 1000 rpm

- Condensador

Área do condensador: 340 cm<sup>2</sup>

- Sistema de vácuo

Composto por uma bomba mecânica de dois estágios e por uma difusora, válvulas e trap

Pressão final:  $1 \times 10^{-4}$  Torr

Pressão de operação:  $1 \times 10^{-3}$  Torr

Capacidade da bomba mecânica: 3,5 ft<sup>3</sup>/min

Capacidade da bomba difusora: 115 l/s

- Utilidades

Consumo elétrico: 2,5 kW/h

Consumo de água de resfriamento: 5,4 l/min

- Centro de controle

Sistema de medição e controle de vácuo e alto vácuo

Sistema de aquecimento térmico do evaporador com controle de temperatura

Controle de rotação do evaporador

Controle dos fluxos de água de resfriamento para condensador e difusora

Controle dos fluxos do sistema de vácuo

Controle do sistema de alimentação de material para o destilador

## **VII.2.1. Modelagem matemática**

### **VII.2.1.1. Perfil de velocidade**

A Figura VII.2 apresenta a distribuição da velocidade num filme líquido fluindo descendente na superfície do evaporador de um destilador molecular de filme descendente. Esse perfil de velocidade se refere ao escoamento laminar e isotérmico de um filme. Em muitos casos de destilação molecular, o líquido destilante é altamente viscoso e, assim, o número de Reynolds é pequeno. Pode-se assumir, nessas hipóteses, que, praticamente, nenhuma onda é formada na superfície do filme descendente (Kawala e Stephan, 1989). Sob tais condições, o perfil de velocidade no filme é dado pela equação (Stephan, 1988):

$$W_z = \frac{g\rho}{\eta} S^2 \left[ \frac{r-R}{S} - \frac{l}{2} \left( \frac{r-R}{S} \right)^2 \right] \quad (\text{VII.1})$$

sendo que  $r$  varia na faixa de  $R < r < R+S$ , e onde  $\eta$  e  $\rho$  representam a viscosidade e a densidade médias do líquido destilante, respectivamente.

O perfil de velocidade  $W_z$  do filme líquido é usado nas equações de balanço de massa e energia para o cálculo dos perfis de concentração e de temperatura, respectivamente, e, também, para o cálculo do tempo de retenção do líquido no destilador (tempo de destilação).

A taxa do fluxo de massa do líquido ( $\dot{m}$ ) é dado por (Eq. VII.2):

$$\dot{m} = \frac{2\pi R g \rho^2}{3\eta} S^3 \quad (\text{VII.2})$$

Para o cálculo da espessura do filme líquido em um dado ponto do evaporador do equipamento, o fluxo de massa do vapor ( $\dot{G}$ ), que é obtido a partir da equação da continuidade do filme evaporando, deve ser levado em consideração (Eq. VII.3 e VII.4):

$$\frac{d\dot{m}}{dz} + 2\pi r R \dot{G} = 0 \quad (\text{VII.3})$$

ou

$$\dot{m} = \dot{m}_0 - 2\pi R \int_{z_0}^z \dot{G} dz \quad (\text{VII.4})$$

Substituindo-se a equação VII.4 na equação VII.2, tem-se a expressão para a espessura do filme (Eq. VII.5):

$$S = \left[ 3\eta \left( \frac{\dot{m}_0}{2\pi R g \rho^2} - \frac{l}{g \rho^2} \int_{z_0}^z \dot{G} dz \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{VII.5})$$

Essa equação é usada no cálculo do perfil de velocidade e nas equações de balanço de massa e energia como a variável independente de integração dessas equações.

### VII.2.1.2. Taxa de evaporação da superfície sob vácuo

A taxa efetiva da evaporação superficial é obtida da teoria cinética dos gases, levando-se em conta as propriedades anisotrópicas do vapor (Kawala, 1983). A equação para a taxa foi derivada de uma modificação do modelo de Burrows (1960). A modificação está baseada na suposição de que a propriedade anisotrópica das moléculas vaporizadas perde sentido se o número de colisões for maior que dois (Kawala e Stephan, 1989). Considerando isto, a equação da taxa é dada por (Eq. VII.6):

$$\dot{E}_i = C_i P_i^{sat} \left( \frac{M_i}{2\pi R_g T} \right)^{\frac{1}{2}} \left[ 1 - (1-F) \left( 1 - e^{-\frac{h}{k\beta}} \right)^B \right] \quad (\text{VII.6})$$

onde,

$$F = \frac{A_k}{A_k + A_v} \quad (\text{VII.7})$$

Resultados experimentais (Kawala, 1983) indicam que a melhor concordância, entre experimentos e modelo, é obtida quando a Equação VII.6 for usada com  $B = 5$ . O grau de anisotropia,  $k$ , da fase vapor no espaço, entre o evaporador e o condensador, é dado pela Equação VII.8 (Kawala e Stephan, 1989):

$$\log k = 0,2F + 1,38(F + 0,1)^4 \quad (\text{VII.8})$$

A equação da taxa de evaporação é utilizada no cálculo da espessura do filme líquido e nas condições de contorno nos balanços de massa e energia. No balanço de massa, a taxa de evaporação provoca um gradiente de concentração de todos os componentes na superfície de evaporação do líquido, enquanto que no balanço de energia a taxa de evaporação provoca um gradiente de temperatura na superfície de evaporação. A partir da equação da taxa, pode-se determinar a quantidade de destilado e a quantidade de resíduo resultantes na destilação e, também, a composição local do destilado.

### VII.2.1.3. Perfil de temperatura na camada líquida

A entalpia de vaporização de um líquido escoando sobre a superfície do evaporador sem aquecimento e evaporando sob vácuo é suprida pela energia contida internamente nas camadas do líquido. A evaporação ocorre na superfície livre do líquido e o calor requerido é suprido pelas camadas interiores do líquido por condução e convecção. Isto produz um gradiente radial de temperatura no líquido. Ainda mais, um gradiente axial de temperatura também ocorre, o que provoca alteração na taxa de evaporação. O fluxo de calor devido à convecção natural é pequeno e pode ser desprezado (Kawala e Stephan, 1989).

A temperatura no líquido obedece à equação de Fourier-Kirchhoff, a qual tem a seguinte forma em coordenadas cilíndricas para fluxo de calor estacionário (somente fluxo vertical do líquido e transferência de calor axial desprezível) (Eq. VII.9):



$$Wz \frac{\partial T}{\partial z} = \alpha \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right] \quad (\text{VII.9})$$

Esta equação representa o balanço de energia para um sistema multicomponente e fornece os perfis de temperatura no filme líquido, que permite calcular a taxa de evaporação e da composição local do destilado, além de tornar possível a avaliação da máxima temperatura que o produto foi exposto.

A condição inicial e as condições de contorno são:

$$1) \quad T = T_0 \quad \text{para} \quad z = 0 \quad \text{e} \quad R \leq r \leq R+S \quad (\text{VII.10})$$

$$2) \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (\text{evaporador sem aquecimento}) \quad (\text{VII.11})$$

ou

para  $r = R$  e  $0 \leq z \leq L$

$$T = T_w \quad (\text{evaporador com aquecimento}) \quad (\text{VII.12})$$

$$3) \quad \frac{\partial T}{\partial r} = - \frac{\sum (E_i \Delta H_i^{vap})}{\lambda} \quad \text{para} \quad r = R+S \quad \text{e} \quad 0 \leq z \leq L \quad (\text{VII.13})$$

#### VII.2.1.4. Perfil de concentração na camada líquida

Na destilação de misturas multicomponentes, a taxa de evaporação na superfície é rápida comparada com a taxa de difusão do filme líquido o que, adicionalmente, resulta numa distribuição de concentração radial e axial.

A concentração na camada líquida para uma mistura multicomponente pode ser expressa pela seguinte equação (válida para difusão axial e fluxos radial e circular desprezíveis):

$$Wz \frac{\partial C_i}{\partial z} = D_i \left( \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} \right) \quad (\text{VII.14})$$

Esta equação representa o balanço de massa de uma mistura multicomponente, onde a transferência de massa é representada pela difusividade mássica ( $D$ ), e fornece os perfis de concentração no filme líquido e, também, a concentração final do resíduo, sendo possível avaliar a taxa de evaporação e o fator de separação local.

A condição inicial e as condições de contorno são:

$$1) C_i = C_{i0} \quad \text{para} \quad z = 0 \quad \text{e} \quad R \leq r \leq R + S \quad (\text{VII.15})$$

$$2) \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \quad \text{para} \quad r = R \quad \text{e} \quad 0 \leq z \leq L \quad (\text{VII.16})$$

$$3) \frac{\partial C_i}{\partial r} = - \frac{E_i - X_i \left( \sum E_j \right)}{D_i} \quad \text{para} \quad r = R + S \quad \text{e} \quad 0 \leq z \leq L \quad (\text{VII.17})$$

### VII.2.1.5. Composição local do destilado

A composição local do destilado,  $Y$ , pode ser calculada através da Equação VII.18:

$$Y_i = \frac{E_i / M_i}{\sum_{j=1}^n (E_j / M_j)} \quad (\text{VII.18})$$

onde  $n$  é o número de componentes do líquido destilante.

A partir da composição local do destilado é possível determinar a composição média da corrente efluente do destilador molecular e também obter o fator de separação local, permitindo, assim, avaliar o grau máximo de separação e analisar se a separação foi a

desejada, ou seria necessário mudar as condições de processo, ou mesmo, utilizar mais de um estágio.

#### VII.2.1.6. Fator de separação local

O fator de separação local,  $\gamma$ , pode ser calculado através da Equação VII.19:

$$\gamma_i = \frac{Y_i}{1-Y_i} \frac{1-C_i}{C_i} \quad (\text{VII.19})$$

onde  $C_i$  representa a concentração em fração molar do componente  $i$  na superfície de evaporação.

Com o fator de separação local é possível obter o valor do fator de separação geral, bem como avaliar o poder de separação do equipamento. Analisando-o paralelamente com o valor da temperatura ao longo da destilação, pode-se tirar informações para a otimização da temperatura na destilação, de forma a obter o melhor fator de separação possível, sem comprometer a estabilidade térmica dos componentes.

#### VII.2.2. Resolução numérica do sistema de equações

As equações diferenciais parciais (VII.9) a (VII.17) são resolvidas numericamente por um método implícito das diferenças finitas (Carnahan et al., 1969). Este método se apresentou extremamente estável e consistente para o sistema de equações em estudo (Batistella, 1996).

A espessura do filme foi dividida em 200 intervalos iguais, enquanto que o comprimento do evaporador foi dividido em 100 intervalos iguais.

O sistema de equações resultantes das equações VII.9 a VII.17 é resolvido por diferenças finitas da seguinte forma: para cada valor de  $z$ , o valor de  $r$  variará de  $r = R$  (parede do evaporador) até  $r = R+S$  (superfície de evaporação). Dessa forma, é gerado um

conjunto de  $\frac{[(R+S)-S]}{\Delta r} + 1$  equações independentes. Essas equações apresentam coeficientes que geram uma matriz tridiagonal, a qual é facilmente resolvida pelo método de eliminação de Gauss (Carnahan et al., 1969).

### VII.2.2.1. Algoritmo

O sistema de equações representando a modelagem do destilador molecular de filme descendente pode ser resolvido, simplificadaamente, da seguinte forma:

- 1- Resolução da equação VII.6
- 2- Resolução da equação VII.5
- 3- Resolução da equação VII.1
- 4- Resolução do sistema de equações em diferenças finitas geradas pelas equações VII.9 a VII.13
- 5- Resolução do sistema de equações em diferenças finitas geradas pelas equações VII.14 a VII.17
- 6- Incrementar o valor de  $r$  em  $\Delta r$
- 7- Retornar ao passo 4 até  $r = R + S$
- 8- Incrementar o valor de  $z$  em  $\Delta z$
- 9- Retornar ao passo 1 até  $z = L$
- 10- Fim

## VII.3. DESTILADOR MOLECULAR CENTRÍFUGO

Um equipamento típico de destilação molecular centrífuga está mostrado, esquematicamente, na Figura VII.3. O fluxo de materiais, através do destilador, é mostrado, esquematicamente, na Figura VII.4. A cúpula que envolve o destilador, geralmente, é em vidro e tem por finalidade básica isolar o processo do meio externo, permitindo o vácuo. Apresenta-se, também, como um condensador complementar, resfriado a ar.

No destilador molecular centrífugo (Figura VII.3), o líquido a ser destilado é aquecido até a temperatura de alimentação, degaseificado em um recipiente anterior ao destilador e entra no evaporador. O líquido é conduzido por um tubo até o centro do rotor, onde apresenta uma cavidade para melhor espalhar o líquido. Pela força centrífuga gerada pela rotação do disco, o líquido destilante é espalhado na forma de uma película muito fina, onde é parcialmente evaporado. O vapor gerado é condensado no condensador e, na parte inferior do destilador, é coletado e retirado do sistema. O líquido restante sobre o evaporador é conduzido até as bordas do rotor e, então, é coletado por uma calha concêntrica ao rotor e retirado do sistema, conforme se nota nas Figuras VII.3 e VII.4.

O condensador tem a forma de um disco, de diâmetro próximo ao do evaporador e, normalmente, fica a uma distância média de alguns centímetros do evaporador cônico. Através de uma chicana simples, a água circula pelo condensador. O evaporador tem o formato de um disco cônico, onde está fixo na base por meio de rolamentos e sistema de gaxetas e movido por um motor elétrico, conferindo um movimento de rotação. O evaporador (rotor) é aquecido por radiação de um calefator elétrico, que dispõe de isolantes térmicos laterais e posteriores para melhor conservar o calor.

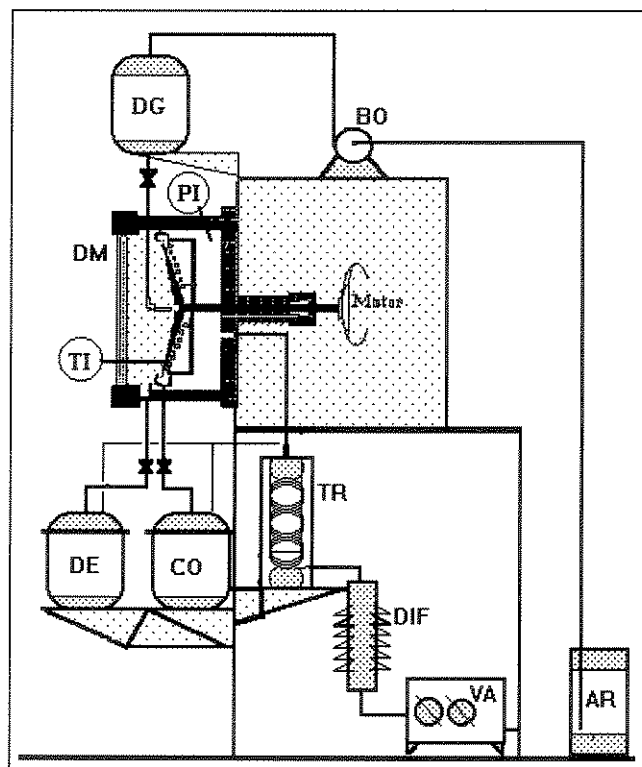


Figura VII.3. Módulo de um destilador molecular centrífugo

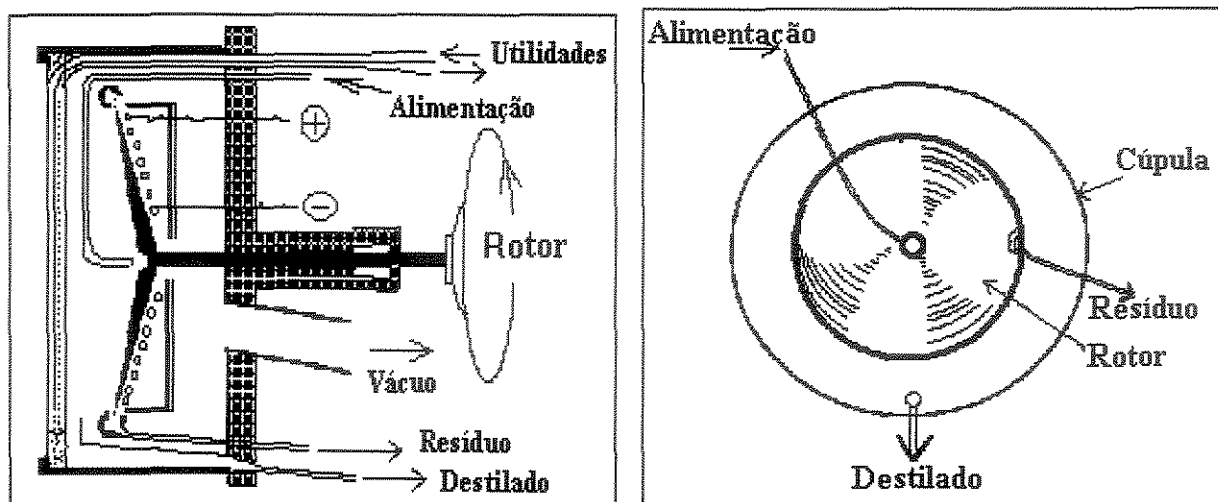


Figura VII.4. Esquema do rotor e fluxo de materiais num destilador centrífugo

Uma vez que o líquido destilante é mantido no evaporador pela força centrífuga, a operação é independente da força de gravidade (Bruin, 1969), e o rotor pode ser horizontal ou vertical. Um ângulo conveniente para os destiladores pequenos (evaporadores de 12 a 36 polegadas de diâmetro) é com o evaporador inclinado para cima, com um ângulo próximo a 45°, para facilitar o escoamento das correntes efluentes. Os rotores dos destiladores de maior porte giram em eixo vertical (Perry e Chilton, 1980).

O sistema de vácuo é obtido do mesmo modo que para o destilador molecular de filme descendente, tendo que atingir vácuo da ordem de  $10^{-4}$  mmHg.

As principais características técnicas estão relacionadas a seguir:

- Capacidade operacional  
Capacidade de destilação: 0,6 kg/h a 1,0 kg/h
- Evaporador  
Diâmetro do rotor (evaporador): 3 polegadas (7,62 cm)  
Ângulo de meio cone: 82,5°  
Rotação do rotor: 1950 rpm
- Condensador

Área do condensador 80 cm<sup>2</sup>

- Sistema de vácuo

Composto por uma bomba mecânica e por uma difusora, válvulas e *trap*

Pressão final:  $1 \times 10^{-4}$  Torr

Pressão de operação:  $1 \times 10^{-3}$  Torr

Capacidade da bomba mecânica: 3,5 ft<sup>3</sup>/min

Capacidade da bomba difusora: 115 l/s

- Utilidades

Consumo elétrico: 1,0 KW/h

Consumo de água de resfriamento: 3,8 l/min

- Centro de controle

Sistema de medição e controle de vácuo e alto vácuo

Sistema de aquecimento elétrico do evaporador com controle de temperatura

Controle de rotação do evaporador

Controle dos fluxos de água de resfriamento para condensador e difusora

Controle dos fluxos do sistema de vácuo

Controle do sistema de alimentação de material para o destilador.

### VII.3.1. Modelagem matemática

#### VII.3.1.1. Perfis de velocidades e espessura do filme

As equações dos perfis de velocidades mostram o comportamento do escoamento da corrente destilante e fornecem informações para os cálculos da espessura do filme líquido e dos balanços de massa e energia.

A Figura VII.5 apresenta, esquematicamente, o evaporador e seu sistema de coordenadas.

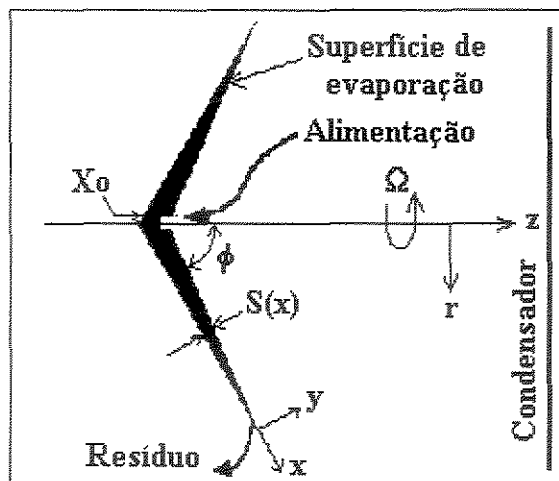


Figura VII.5. Esquema do evaporador e suas coordenadas.

A Figura VII.5 apresenta a distribuição do líquido na superfície do evaporador. Isso mostra que a velocidade do escoamento depende, fundamentalmente, da posição em que o líquido se encontra no rotor, bem como da sua posição na camada do filme.

A equação da continuidade para o líquido escoando em um filme muito fino no sistema de coordenadas, conforme a Figura VII.5, é dada por (Eq. VII.20):

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{u}{x} - \frac{v \cot \phi}{x} = 0 \quad (\text{VII.20})$$

onde  $u$  e  $v$  são velocidades nas direções  $x$  e  $y$ , respectivamente. Geralmente, assume-se simetria axial. A Equação VII.20 pode ser obtida de uma figura de forma cilíndrica baseada no sistema  $(z, r)$ , reescrevendo os operadores diferenciais no sistema  $(x, y)$ , onde  $x = z \cos \phi + r \sin \phi$  e  $y = z \sin \phi - r \cos \phi$  (Bhandarkar e Ferron, 1988).

As condições de contorno são:

$$1) \quad u = u_0 \quad \text{para } x = x_0 \quad (\text{alimentação}) \quad (\text{VII.21})$$

$$2) \quad v = 0 \quad \text{para } y = 0 \quad (\text{VII.22})$$



A equação de movimento é simplificada assumindo que:

- 1) o filme líquido apresentando um desenvolvimento pleno, assume perfil de velocidade para estado estacionário em  $x > x_0$ ;
- 2) os gradientes de pressão do líquido são negligenciáveis;
- 3) os efeitos gravitacionais são desprezíveis;
- 4) as variações da temperatura, concentração e viscosidade são pequenas através do filme (na direção  $y$ ).

A viscosidade cinemática média é assumida como sendo (Eq. VII.23):

$$\bar{\nu}(x) = \frac{\int_0^{S(x)} \nu(x, y) dy}{S(x)} \quad (\text{VII.23})$$

Com certeza, essas considerações também são justificadas pelo fato que o filme líquido é muito fino, comparado à dimensão do evaporador ( $S(x) \ll L$ ) (Emslie et al., 1958) e, assim, pode-se escrever a equação de momento simplificada (Eq. VII.24):

$$\bar{\nu}(x) \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = -\Omega^2 x \text{sen}^2(\phi) \quad (\text{VII.24})$$

com as seguintes condições de contorno:

$$1) \quad u = 0 \quad \text{para} \quad y = 0 \quad (\text{VII.25})$$

$$2) \quad \frac{\partial u}{\partial y} = 0 \quad \text{para} \quad y = S(x) \quad (\text{VII.26})$$

Integrando analiticamente a Equação VII.24, obtém-se a equação de velocidade na direção x (Eq. VII.27):

$$u = \frac{\Omega^2 x y \text{sen}^2 \phi}{\bar{v}} \left( \frac{-y}{2} + S \right) \quad (\text{VII.27})$$

A velocidade média é definida por (Eq. VII.28):

$$\bar{u} = \frac{\int_0^S u dy}{S} \quad (\text{VII.28})$$

então,

$$\bar{u} = \frac{S^2 \Omega^2 x \text{sen}^2 \phi}{3\bar{v}} \quad (\text{VII.29})$$

A velocidade na direção y pode ser determinada através da equação VII.20, conhecendo-se a equação VII.27:

$$v = \frac{\Omega^2 y^2 \text{sen}^2 \phi}{\bar{v}} \left[ \frac{y}{3} - \left( S + \frac{x}{2} \frac{\Delta S}{\Delta x} \right) \right] \quad (\text{VII.30})$$

A espessura do filme líquido escoando sobre o rotor pode ser determinada usando-se a equação de balanço de massa e a equação de velocidade VII.29, obtendo-se a seguinte expressão final:

$$S = \left[ \frac{\left( m_o - \sum_{x=x_o}^x \left( \sum_{i=1}^n E_i \right) \pi \Delta x \operatorname{sen} \phi (2x + \Delta x) \right)}{\frac{\pi \rho \Omega^2 x \operatorname{sen}^2 \phi}{3\bar{v}} (2x \operatorname{sen} \phi - S \cos \phi)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{VII.31})$$

### VII.3.1.2. Taxa de evaporação na superfície sob vácuo

A taxa de evaporação na superfície de um líquido sob condições de alto vácuo é dada pela equação de Langmuir (1913):

$$E_i = C_i P_i^{sat} \left( \frac{M_i}{2\pi R_g T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{VII.32})$$

Esta equação é precisa se o número de moléculas que retornam ao evaporador, após as colisões, é negligenciável. Isto é verdade quando a pressão de operação é, aproximadamente,  $10^{-3}$  mmHg ou menos, e quando a condensação do destilado é completa (condensador de alta eficiência).

A equação da taxa de evaporação fornece informação a respeito da quantidade destilada e composição do vapor, além de permitir a resolução das equações de balanços.

### VII.3.1.3. Perfil de temperatura na camada líquida

De acordo com a Figura VII.5, a equação de balanço de energia fornece (Eq. VII.33):

$$u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} = \alpha \left( \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{1}{x} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\cot \phi}{x} \frac{\partial T}{\partial y} \right) \quad (\text{VII.33})$$

com as seguintes condições de contorno:

$$1) T = T_o \quad \text{para } x = x_o \quad (\text{VII.34})$$

$$2) T = T_w \text{ (temperatura do rotor)} \quad (\text{VII.35})$$

ou para  $y = 0$

$$\frac{\partial T}{\partial y} = 0 \text{ (rotor isolado)} \quad (\text{VII.36})$$

$$3) \frac{\partial T}{\partial r} = -\left[1 + (S')^2\right]^{\frac{1}{2}} \frac{\sum (E_i \Delta H_i^{vap})}{\lambda} \quad \text{para } y = S(x) \quad (\text{VII.37})$$

onde  $S'$  é dado pela equação:

$$S' = \frac{\Delta S}{\Delta x} \quad (\text{VII.38})$$

Deve ser observado que o fluxo de calor devido à radiação pode ser desprezado, uma vez que a superfície dos óleos usualmente destilados em equipamentos de alto-vácuo tem baixa emissividade (aproximadamente 0,5) e, ainda, as temperaturas envolvidas são usualmente moderadas (Bhandarkar e Ferron, 1988).

O perfil de temperatura fornece informações sobre o comportamento térmico nas diversas camadas que compõe o filme destilante, bem como os valores da temperatura superficial, fundamental para o cálculo da taxa de evaporação e da concentração superficial.

### VII.3.1.4. Perfil de concentração na camada líquida

De acordo com a Figura VII.5, a equação de balanço de massa fornece (Eq. VII.39):

$$u \frac{\partial C_i}{\partial x} + v \frac{\partial C_i}{\partial y} = D_i \left( \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} + \frac{1}{x} \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{\cot \phi}{x} \frac{\partial C_i}{\partial y} \right) \quad (\text{VII.39})$$

com as seguintes condições de contorno:

$$1) C_i = C_{i0} \quad \text{para} \quad x = x_0 \quad (\text{VII.40})$$

$$2) \frac{\partial C_i}{\partial y} = 0 \quad \text{para} \quad y = 0 \quad (\text{VII.41})$$

$$3) \frac{\partial C_i}{\partial r} = -[I + (S')^2]^{1/2} \frac{E_i - X_i \left( \sum_{j=1}^n E_j \right)}{\rho D_i} \quad \text{para} \quad y = S(x) \quad (\text{VII.42})$$

onde  $S'$  é dado pela Equação VII.38.

A Equação VII.39 representa o balanço de massa de uma mistura multicomponente, onde a transferência de massa é representada pela difusividade mássica,  $D$ .

As equações de perfis de concentração mostram o comportamento das composições nas diversas camadas do filme destilante, bem como a concentração superficial, permitindo o cálculo da taxa de evaporação. No final do processo de destilação, é possível obter a composição média do resíduo através do perfil de concentração.

### VII.3.1.5. Composição local do destilado

Com o conhecimento da composição do destilado é possível calcular a composição média da corrente final de destilado (o vapor gerado ao longo de todo evaporador) após integração da superfície de evaporação.

A composição local do destilado,  $Y$ , pode ser calculada através da Equação VII.43:

$$Y_i = \frac{E_i / M_i}{\sum_{j=1}^n (E_j / M_j)} \quad (\text{VII.43})$$

onde  $n$  é o número de componentes do destilando.

### VII.3.1.6. Fator de separação local

Conhecendo-se o fator de separação local é possível saber a eficiência de separação no decorrer da destilação em relação aos vários componentes do sistema.

O fator de separação local,  $\gamma$ , pode ser calculado através da Equação VII.44:

$$\gamma_i = \frac{Y_i}{1 - Y_i} \frac{1 - C_i}{C_i} \quad (\text{VII.44})$$

onde  $C_i$  representa a concentração em fração molar do componente  $i$  na superfície de evaporação.

### VII.3.2. Solução numérica do sistema de equações

As equações VII.33 a VII.42 são transformadas em equações diferenciais e resolvidas através de um método de diferenças finitas implícito (Carnahan et al., 1969).

Esse método mostrou ser convergente e muito estável para o sistema de equações apresentado.

A espessura do filme foi dividida em 200 intervalos iguais, e o comprimento do evaporador foi dividido em 100 intervalos iguais.

O sistema de equações resultantes das equações VII.33 a VII.42 é resolvido por diferenças finitas da seguinte forma: para cada valor de  $x$  o valor de  $y$  variará de  $y = 0$  (parede do evaporador) até  $y = S$  (superfície de evaporação). Dessa forma, é gerado um conjunto de  $\frac{S}{\Delta y} + 1$  equações independentes. Essas equações apresentam coeficientes que geram uma matriz tridiagonal, a qual é facilmente resolvida pelo método de eliminação de Gauss (Carnahan et al., 1969).

### VII.3.2.1. Algoritmo

O sistema de equações representante da modelagem do destilador molecular centrífugo pode ser resolvido, simplificadamente, da seguinte forma:

- 1- Resolução da equação VII.32
- 2- Resolução da equação VII.31
- 3- Resolução das equações VII.27, VII.30 e VII.29
- 4- Resolução do sistema de equações em diferenças finitas geradas pelas equações VII.33 a VII.38
- 5- Resolução do sistema de equações em diferenças finitas geradas pelas equações VII.39 a VII.42
- 6- Incrementar o valor de  $y$  em  $\Delta y$
- 7- Retornar ao passo 3 até  $y = S$
- 8- Incrementar o valor de  $x$  em  $\Delta x$
- 9- Retornar ao passo 1 até  $x = L$
- 10- Fim

## **VII.4. DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR VIA SIMULAÇÃO**

Utilizando-se o simulador DISMOL (Batistella, 1996), são possíveis variações de composição, de temperatura e do fluxo de alimentação.

O destilado de desodorização é composto, como visto, por ácidos graxos, triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, hidrocarbonetos, terpenóides e outros compostos minoritários, além de tocoferóis e fitoesteróis (Mattikow e Periman, 1955).

Os resultados dependem das propriedades destes componentes como: pressão de vapor, entalpia de vaporização, peso molecular e difusividade mássica, e das propriedades da mistura como: densidade, viscosidade, calor específico, condutividade térmica e o livre percurso médio.

As simulações foram feitas visando a recuperação de tocoferóis e fitoesteróis a partir do DDOS com o intuito de se conhecer o comportamento dos sistemas em estudo e para determinar as melhores condições e estratégias operacionais para condução dos experimentos. As simulações foram realizadas variando-se as temperaturas de aquecimento e as vazões de alimentação conforme as figuras mais a seguir, onde cada equipamento operou numa determinada faixa de vazão de alimentação e temperatura.

Quatro variáveis são fundamentais para o controle do processo da destilação molecular. São elas: a taxa e a temperatura de alimentação, a temperatura do evaporador e a pressão de processo. Qualquer alteração, ou perturbação, dessas variáveis provoca forte influência no resultado da destilação.

### **VII.4.1. Dados de entrada para a simulação no simulador DISMOL**

Para o uso do simulador, é necessário conhecer algumas propriedades do sistema, algumas especificações do equipamento e as características básicas de processo, conforme descrito abaixo.



#### VII.4.1.1. Características do Equipamento

- Ocorrerá aquecimento no evaporador (S/N);
- Rotação do rotor, em rpm (Destilador Centrífugo);
- Abertura angular de meio cone do rotor (Destilador Centrífugo);
- Diâmetro do rotor ou evaporador, em cm;
- Distância média entre o evaporador e o condensador, em cm;
- Comprimento do evaporador, em m (Destilador de Filme Descendente).

#### VII.4.1.2. Características do Processo

- Temperatura de Alimentação, em °C;
- Temperatura de Aquecimento, em °C;
- Taxa de Alimentação, em kg/h.
- Número de componentes

#### VII.4.1.3. Caracterização dos Componentes

- Composição mássica percentual dos componentes;
- Densidade do Líquido à temperatura de operação, em  $\text{g/cm}^3$ ;
- Capacidade Calorífica do Líquido à temperatura de operação, em  $\text{cal/g.K}$ ;
- Condutividade Térmica à temperatura de Operação, em  $\text{W/mk}$ ;
- Parâmetros de Viscosidade do Líquido, em cP e K, da equação  $\text{VIS}=\text{EXP}(A+B/T)$ ;
- Peso molecular dos componentes;
- Entalpia de Vaporização dos componentes, em  $\text{cal/g}$ ;
- Difusividade mássica dos componentes no Líquido, em  $\text{m}^2/\text{s}$ ;
- Livre Percurso Médio dos Componentes, em cm;
- Parâmetros A, B e C de Pressão de Vapor dos Componentes, em mmHg e K, da equação de Antoine ( $\log P^{\text{sat}}=A-B/(T+C)$ ).

## VII.5. CÁLCULOS E ESTIMATIVAS DE PROPRIEDADES FÍSICAS, TERMODINÂMICAS E DE TRANSPORTE

Na Tabela VII.1 estão apresentadas as propriedades, tais como pressão crítica ( $P_c$ ), temperatura crítica ( $T_c$ ), volume crítico ( $V_c$ ) e fator acêntrico ( $\omega$ ). Estas propriedades foram obtidas a partir da criação dos componentes hipotéticos no Simulador Comercial de Processos HYSYS, conforme foi apresentado no Capítulo IV. Estas propriedades são muito importantes na determinação de vários cálculos de outras propriedades do sistema a ser estudado, no caso o DDOS bruto, a serem inseridas no Simulador DISMOL.

Então, a partir deste momento, as novas propriedades necessárias para a completa caracterização do sistema em estudo serão calculadas de acordo com as equações a seguir (Batistella, 1996). Os valores de cada propriedade necessária serão apresentados mais adiante, no item VII.6.

**Tabela VII.1:** Propriedades obtidas através do HYSYS para o sistema DDOS Bruto.

Componentes	Fração Mássica	$P_c$ (bar)	$T_c$ (K)	$V_c$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$\omega$	PM (g/gmol)
Ác. Palmítico	0,1271	14,0801	887,34	955,50	0,9744	256,43
Ác. Esteárico	0,0283	12,2512	935,12	1067,50	0,9678	284,48
Ác. Linoleico	0,3295	13,1943	950,98	1027,50	0,9656	280,45
Ác. Oleico	0,1438	12,7097	942,86	1047,50	0,9683	282,47
Ác. Láurico	0,0221	19,2198	797,43	731,50	0,9047	200,31
Ác. Araquídico	0,0496	10,7569	985,41	1179,50	0,9290	312,52
Campesterol	0,0417	9,1661	1128,81	1461,50	0,8130	400,69
Beta-sitosterol	0,0933	8,6556	1159,21	1517,50	0,7465	414,72
Estigmasterol	0,0355	8,9267	1162,70	1497,50	0,7850	412,70
Alfa-tocoferol	0,0114	2,9222	1075,61	5355,74	1,8001	430,71
Gama-tocoferol	0,0462	3,3819	1058,62	4624,61	1,7325	416,69
Delta-tocoferol	0,0275	3,9136	1041,13	3994,35	1,6621	402,66
Escaleno	0,0440	6,3845	978,38	2447,09	1,4036	410,70

### VII.5.1. Para a mistura

### VII.5.1.1. Densidade do Líquido

A densidade mássica da mistura destilante é utilizada na equação de balanço de massa e tem importância para o cálculo dos perfis de velocidade e espessura da camada líquida do filme destilante.

Existem várias correlações para estimativas da densidade de líquidos puros: a equação de Goyal (Perry e Chilton, 1980) apresenta bons resultados para  $T_r < 0,8$ ; condição, normalmente, encontrada na destilação molecular, com erro máximo de 5%:

$$\rho = \frac{P_c M}{T_c} \left( \frac{0,0662}{Z_c^{0,773}} - 0,091T_r \right) \quad (\text{VII.45})$$

Optou-se, no entanto, por usar a equação modificada de Rackett (Reid *et al.*, 1987), que fornece bons resultados para estimativas de densidades de líquidos puros em seu ponto de ebulição, com erro máximo de 5%:

$$\rho_{eb} = \frac{MP_c}{RT_c \left( Z_{RA}^{[1+(1-T_r)^{2,7}]} \right)} \quad (\text{VII.46})$$

onde:

$$Z_{RA} = 0,29056 - 0,08775 \omega$$

Foi possível relacionar a densidade de um composto puro a qualquer temperatura através da equação de Mathias, com erro máximo de 2% (Perry e Chilton, 1980):

$$\rho = \rho_{eb} \left( \frac{2T_c - T}{2T_c - T_b} \right) \quad (\text{VII.47})$$

A densidade da mistura pode ser calculada através da seguinte expressão com erro máximo de 5% (Reid *et al.*, 1987):

$$\rho_M = \sum (x_i \rho_i) \quad (\text{VII.48})$$

onde:  $M$  = peso molecular, em g/gmol;

$P_c$  = pressão crítica, em bar;

$R$  = constante universal do gás, em bar·cm<sup>3</sup>/mol·K;

$T_c$  = temperatura crítica, em K;

$T_b$  = temperatura do líquido em seu ponto de ebulição, em K;

$T_r$  = temperatura reduzida;

$x_i$  = fração mássica do componente  $i$ ;

$\rho$  = densidade do líquido, em g/ml;

$\rho_{eb}$  = densidade do líquido em seu ponto de ebulição, em g/ml;

$\rho_i$  = densidade do componente  $i$ , em g/ml;

$\rho_m$  = densidade de mistura líquida, em g/ml;

$\omega$  = fator acêntrico.

### VII.5.1.2. Capacidade Calorífica

A capacidade calorífica da mistura destilante é utilizada na equação de balanço de energia e tem importância para o cálculo do perfil de temperatura na camada líquida do filme destilante. Esta variável informa a quantidade de calor armazenada no filme líquido. É sensível às variações de temperatura e depende, fundamentalmente, do tipo da estrutura das moléculas dos compostos envolvidos.

As capacidades caloríficas de líquidos orgânicos puros, a 20°C, podem ser avaliadas através do método de contribuição aditiva de grupos de Chueh-Swanson, o qual

apresenta erro médio de 3% e máximo de 5% (Reid *et al.*, 1987). As contribuições dos grupos estão apresentadas na Tabela VII.2 e o valor final da capacidade calorífica do componente é a soma direta de todas as contribuições de grupos, dada pela equação (VII.49).

$$C_p = \sum \Delta C_p \quad (\text{VII.49})$$

onde:  $\Delta C_p$  é dado na Tabela VII.2.

**Tabela VII.2:** Contribuições de grupos para capacidade calorífica de líquidos a 20°C pelo método de Chueh-Swanson, em J/mol·K (Reid *et al.*, 1987)

Grupo	$\Delta C_p$	Grupo	$\Delta C_p$
-CH <sub>3</sub>	36,8	-O-	35,0
-CH <sub>2</sub> -	30,4	>C=O	53,0
>CH-	21,0	-CH=O	53,0
>C<	7,36	O=C-OH	79,9
=CH <sub>2</sub>	21,8	O=C-O-	60,7
=CH-	21,3	-CH <sub>2</sub> OH	73,2
=C<	15,9	>CHOH	76,1
≡CH	24,7	>COOH	111,3
≡C-	24,7	-OH	44,8
>CH- (*)	18,0	-ONO <sub>2</sub>	119,2
=C< ou >C< (*)	12,0	-Cl (#)	36,0
>CH- (*)	22,0	-Cl (&)	25,0
-CH <sub>2</sub> - (*)	26,0	-Br	38,0
H-N-H	58,6	-F	17,0
H-N<	43,9	-I	36,0
-N<	31,0	-SH	44,8
≡N- (*)	19,0	-S-	33,0
-C≡N	58,2		

(\*) – grupo comendo anel

(#) – primeiro ou segundo halogênio em um átomo de carbono

(&) – terceiro ou quarto halogênio em um átomo de carbono

Para temperaturas diferentes de 20°C, deve ser utilizada a equação de Watson (Perry e Chilton, 1980):

$$\frac{Cp_2}{Cp_1} = \left( \frac{W_1}{W_2} \right)^{2,8}$$

onde:  $W = 0,1745 - 0,0838T_r$ ,

Para o cálculo da capacidade calorífica de uma mistura líquida, pode-se usar a seguinte expressão (Perry e Chilton, 1980):

$$Cp_m = \sum (x_i Cp_i) \tag{VII.50}$$

O único recurso prático para calcular as capacidades caloríficas de misturas de sólidos, líquidos ou de gases - sozinhos ou na combinação, miscível ou imiscível - é medir as capacidades caloríficas do componente puro ou da fase através das frações mássica, molar ou de volume. Para uma mistura imiscível, esta aproximação é inteiramente adequada. Para misturas miscíveis, a exatidão deste cálculo varia de excelente, para gases de densidade baixa, a completamente pobre para misturas líquidas com altos calores de mistura. Para líquidos, a regra funciona geralmente bem somente para misturas de líquidos quimicamente similares e não polares (tais como hidrocarbonetos ou metais líquidos), ou para soluções aquosas de não-eletrólitos. Mesmo assim, os valores do  $Cp_m$  preditos desta maneira excedem um pouco os valores experimentais.

onde:  $Cp$  = capacidade calorífica, em J/mol·K;

$Cp_i$  = capacidade calorífica do componente  $i$ , em J/mol·K;

$Cp_m$  = capacidade calorífica da mistura, em J/mol·K;

$T_r$  = temperatura reduzida

$W$  = fator de expansão da fase líquida

$x_i$  = fração mássica do componente  $i$

1 = temperatura 1 (normalmente a de referência, 20°C)

2 = temperatura 2 (a de operação)

### VII.5.1.3. Condutividade Térmica

A condutividade térmica da mistura destilante é utilizada na equação de balanço de energia e tem importância para o cálculo do perfil de temperatura na camada líquida do filme destilante. Esta variável informa com qual taxa o calor é transferido pelo filme líquido até a superfície de evaporação. É, ligeiramente, sensível às variações de temperatura e depende, fundamentalmente, do tipo da estrutura das moléculas dos compostos envolvidos.

A condutividade térmica de um líquido puro pode ser estimada pela expressão de Sato (Reid *et al.*, 1987) com erro médio de 20%, conforme descrito a seguir:

$$\lambda = \frac{\left(1,11 / M^{1/2}\right) \left[3 + 20(1 - T_r)^{2/3}\right]}{3 + 20(1 - T_{b_r})^{2/3}} \quad (\text{VII.51})$$

A condutividade térmica em uma mistura líquida pode ser calculada através da seguinte expressão (Perry e Chilton, 1980), com erros da ordem de 4%:

$$\lambda_m = \sum (x_i \lambda_i) \quad (\text{VII.52})$$

onde:  $M$  = peso molecular, em g/gmol;

$T_{b_r}$  = temperatura normal de ebulição reduzida ( $T_{b_r} = T_b / T_c$ );

$T_r$  = temperatura reduzida;

$x_i$  = fração mássica do componente  $i$ ;

$\lambda$  = condutividade térmica, em W/m·K;

$\lambda_i$  = condutividade térmica do componente  $i$ , em W/m·K;

$\lambda_m$  = condutividade térmica da mistura líquida, em W/m·K.

#### VII.5.1.4. Cálculo da Viscosidade do Destilado da Desodorização do óleo de Soja (DDOS) bruto

O simulador DISMOL necessita dos parâmetros A e B de viscosidade, da equação dada por  $\eta = \exp(A + B/T)$ , sendo que a viscosidade é dada em cP e a temperatura é dada em Kelvin. Como não foram encontrados dados de viscosidade do DDOS na literatura, foram utilizados dados de viscosidade do óleo de soja, encontrados em Erickson (1995). Estes dados foram obtidos para óleo de soja com valor de iodo igual a 132,6. Os dados foram tratados e, assim, os valores de A e B aparecem no gráfico (Figura VII.6) como P1 e P2, respectivamente.

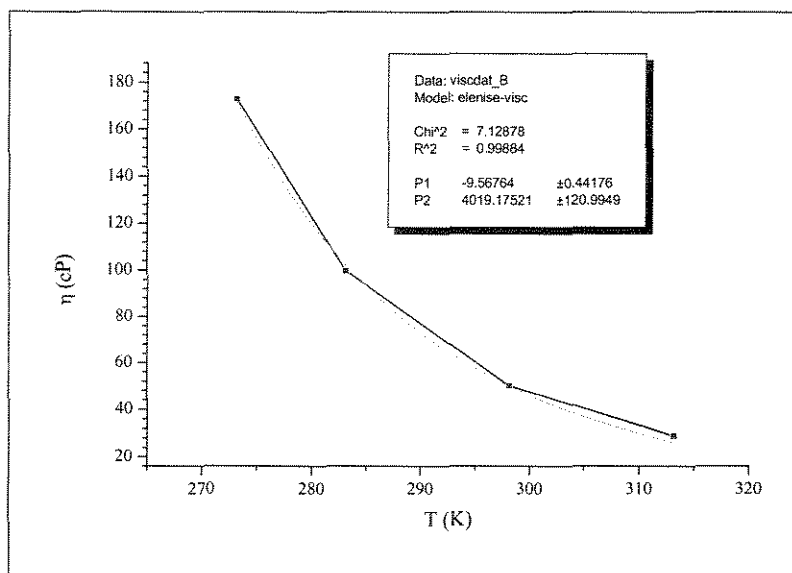


Figura VII.6. Curva de viscosidade para o óleo de soja refinado.



## VII.5.2. Para os componentes

### VII.5.2.1. Composição mássica percentual de cada componente

A composição mássica usada foi a proposta por Augusto (1988) e estão apresentadas na Tabela VII.1.

### VII.5.2.2. Peso Molecular de cada componente

O peso de cada componente está apresentado na Tabela VII.1.

### VII.5.2.3. Livre Percurso Médio

O conceito de livre percurso médio da mistura destilante é utilizado na equação da taxa de evaporação e tem importância para o cálculo da taxa de destilação e da composição do destilado. É fortemente influenciado pela temperatura da fase vapor (temperatura da superfície de evaporação) e pela pressão do sistema e depende, fundamentalmente, do tipo de estrutura dos compostos envolvidos.

O livre percurso médio é definido como a distância, ou mais precisamente, a média das distâncias percorridas por uma molécula entre duas colisões sucessivas com moléculas do mesmo tipo ou com moléculas de outro componente. Normalmente, na destilação molecular, o valor do livre percurso médio é da ordem de 2 a 5 cm para pressões de processo de  $10^{-3}$  mmHg, ou seja, valores próximos à medida da distância entre o evaporador e o condensador (exigência para que a destilação ocorra eficientemente) (Holló *et al.*, 1971).

A equação de Clausius (Perry e Chilton, 1980) fornece o valor do livre percurso médio,  $L$ , do componente em condições ideais, isto é, percurso sem colisões com gases residuais:

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 N} \quad (\text{VII.53})$$

para:

$$N = 9,66 \times 10^{18} \frac{P}{T} \text{ (expressão desenvolvida da equação de estado para gás ideal)}$$

$$\sigma = 8,09 \times 10^{-9} V_c^{\frac{1}{3}} \text{ (Reid et al., 1987)}$$

onde,  $L$  = livre percurso médio, em cm;

$N$  = número de moléculas por unidade de volume, em moléculas/cm<sup>3</sup>;

$P$  = pressão, em mmHg;

$T$  = temperatura, em K;

$V_c$  = volume crítico, em cm<sup>3</sup>/mol;

$\sigma$  = diâmetro da molécula, em cm.

#### VII.5.2.4. Entalpia de Vaporização

A entalpia de vaporização é utilizada na equação de balanço de energia e tem importância para o cálculo do perfil de temperatura na camada líquida do filme destilante. Esta variável informa a quantidade de calor removida pela evaporação. É sensível às variações de temperatura e depende, fundamentalmente, do tipo da estrutura das moléculas dos compostos envolvidos.

A equação de Chen (Reid et al., 1987) fornece para a estimativa da entalpia de vaporização de um líquido puro à temperatura normal de ebulição, com erro médio da ordem de 2%, a seguinte expressão:

$$\Delta H_b^{vap} = \frac{RT_c T_{b_r} (3,978 T_{b_r} - 3,958 + 1,555 \ln P_c)}{1,07 - T_{b_r}} \quad \text{(VII.54)}$$

Para entalpia de vaporização em temperaturas diferentes à da normal de ebulição, pode-se utilizar a equação de Watson (Perry e Chilton, 1980), com erros da ordem de 2%.

$$\Delta H^{vap} = \Delta H_b^{vap} \left( \frac{T_c - T}{T_c - T_b} \right)^{0,38} \quad (\text{VII.55})$$

onde,  $P_c$  = pressão crítica, em bar;

$T_b$  = temperatura normal de ebulição, em K;

$T_{b,r} = T_b/T_c$  = temperatura normal de ebulição reduzida;

$T_c$  = temperatura crítica, em K;

$\Delta H^{vap}$  = entalpia de vaporização, em J/mol;

$\Delta H_b^{vap}$  = entalpia de vaporização à temperatura normal de ebulição, em J/mol.

#### VII.5.2.5. Difusividade Mássica

A difusividade mássica da mistura destilante é utilizada na equação de balanço de massa e tem importância para o cálculo do perfil de concentração na camada líquida do filme destilante. Esta variável informa com qual taxa os componentes são transferidos pelo filme líquido até a superfície de evaporação. É ligeiramente sensível às variações de temperatura e depende, fundamentalmente, do tipo da estrutura das moléculas dos compostos envolvidos.

Uma expressão largamente utilizada para cálculo de difusividade de um composto A a baixa concentração num solvente B é a equação de Wilke-Chang (Reid *et al.*, 1987), a qual apresenta erro médio de 10%:

$$D_{AB}^o = \frac{7,4 \times 10^{-8} (M_B)^{0,5} T}{\eta_B V_{bA}^{0,6}} \quad (\text{VII.56})$$

onde,  $D_{AB}^o$  = coeficiente de difusão do soluto A no solvente B, em  $\text{cm}^2/\text{s}$ ;

$M_B$  = peso molecular do solvente B, em g/mol;

$T$  = temperatura, em K;

$\eta_B$  = viscosidade do solvente B, em cP;

$V_{bA}$  = volume molar do solvente A na temperatura normal de ebulição, cm<sup>3</sup>/mol.

A estimativa da difusão de um componente à concentração elevada em uma mistura ideal multicomponente pode ser feita através da equação de Perkins-Geankoplis (Reid et al., 1987), com erro médio de 10%:

$$D_{Am}^o \eta_m^{0,8} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq A}}^n x_j D_{Aj}^o \eta_j^{0,8} \quad (\text{VII.57})$$

onde:  $D_{Am}^o$  = coeficiente de difusão de A na mistura, em cm<sup>2</sup>/s;

$D_{Aj}^o$  = coeficiente binário de difusão do soluto A (diluído) no solvente  $j$ , em cm<sup>2</sup>/s;

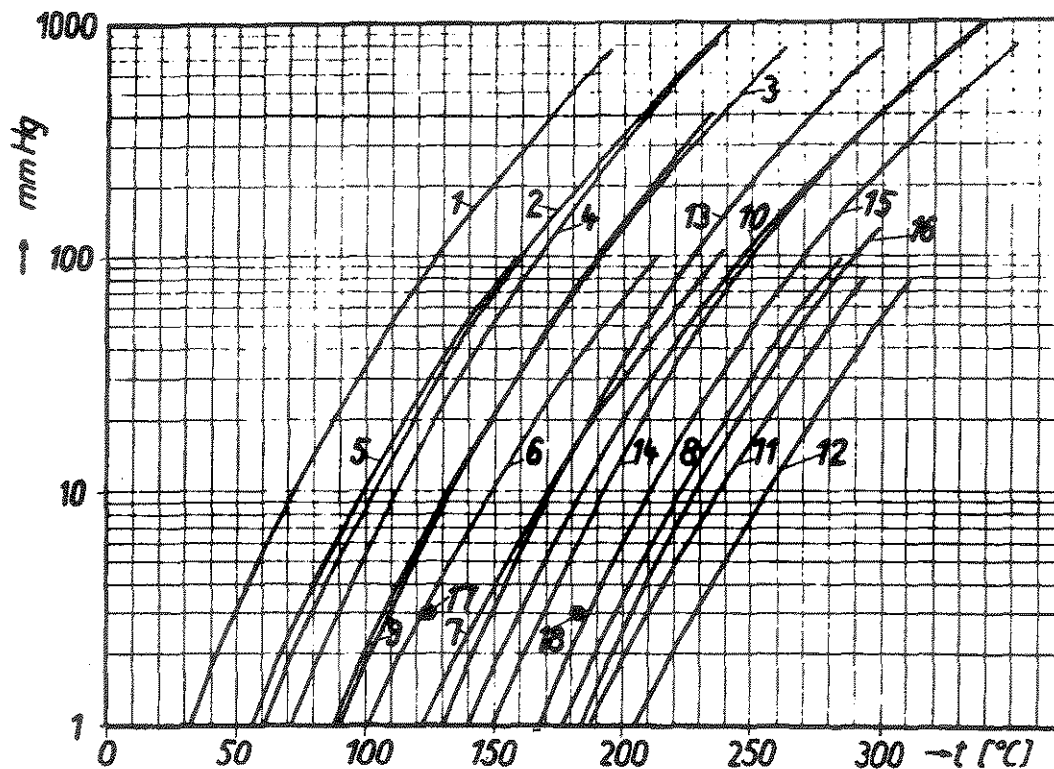
$x_j$  = fração molar de  $j$ ;

$\eta_m$  = viscosidade da mistura, em cP;

$\eta_j$  = viscosidade do componente puro, em cP.

#### VII.5.2.6. Cálculo da Pressão de Vapor dos Componentes do Destilado da Desodorização do óleo de Soja (DDOS) bruto

Devido ao conhecimento sobre o processo de destilação molecular, sabe-se que a pressão de vapor tem um efeito grande na separação dos componentes. É por isso que os parâmetros A, B e C da equação de Antoine devem ser muito bem estimados, para uma boa representação dos componentes através do DISMOL. Então, foi feita uma revisão bibliográfica e foram encontradas estas curvas de pressão de vapor (Figura VII.7) em Erickson et al. (1987). As curvas de interesse são as de número 13, 15 e 16, que se referem aos ácidos láurico, palmítico e esteárico, respectivamente.



**Figura VII.7.** Curvas de pressão de vapor alguns componentes removidos por desodorização de óleos vegetais (Erickson et al., 1987).

Como o simulador DISMOL necessita dos parâmetros A, B e C da equação de pressão de vapor de Antoine, que é dada por  $\log P^{sat} = A - B/(T+C)$ , com a pressão de vapor dada em mmHg e a temperatura dada em Kelvin. Foram levantados os dados para cada curva de interesse e, a partir daí, foram feitos os ajustes necessários para encontrar os parâmetros A, B e C da equação de Antoine.

Abaixo, estão apresentadas as curvas dos ácidos palmítico, esteárico e láurico (Figuras VII.8, VII.9 e VII.10), com seus parâmetros A, B e C, denominados P1, P2 e P3, respectivamente.

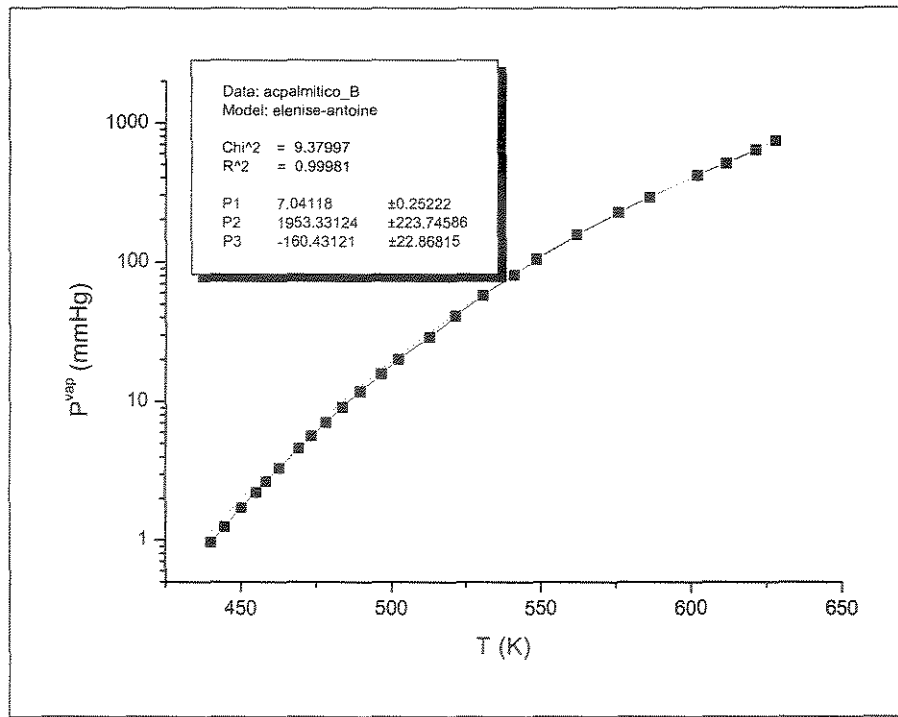


Figura VII.8. Curva de pressão de vapor do ácido palmítico

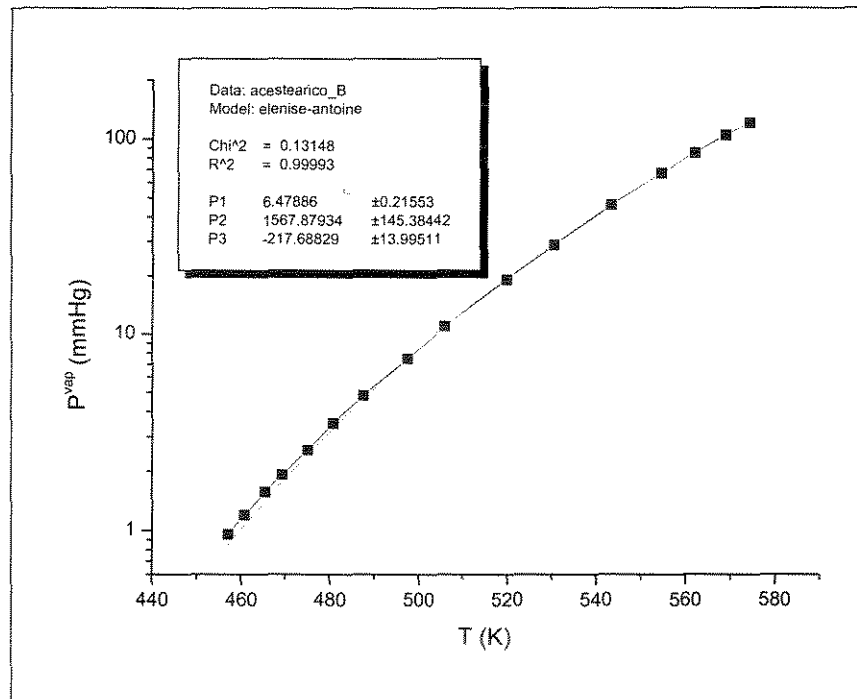


Figura VII.9. Curva de pressão de vapor do ácido esteárico

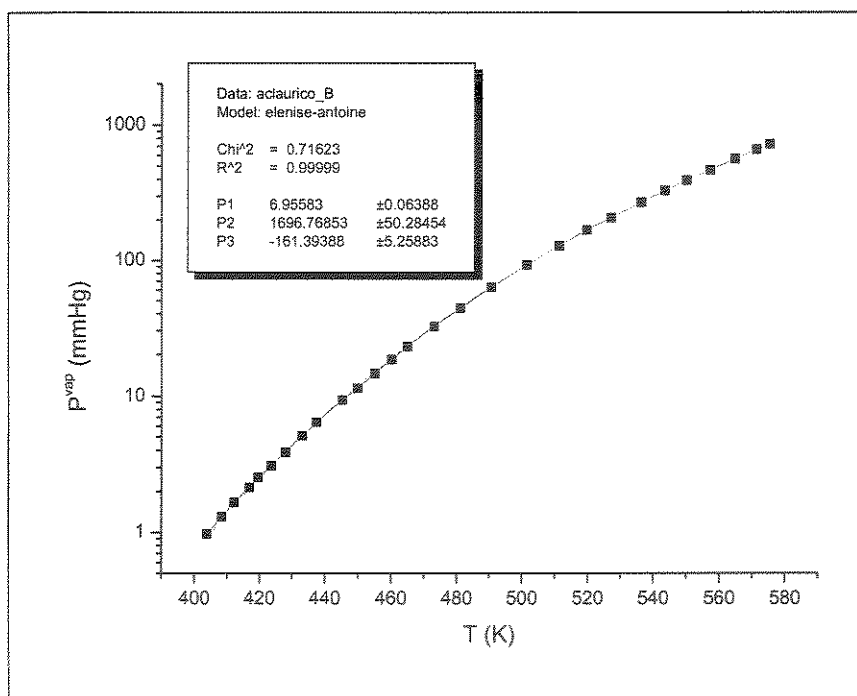
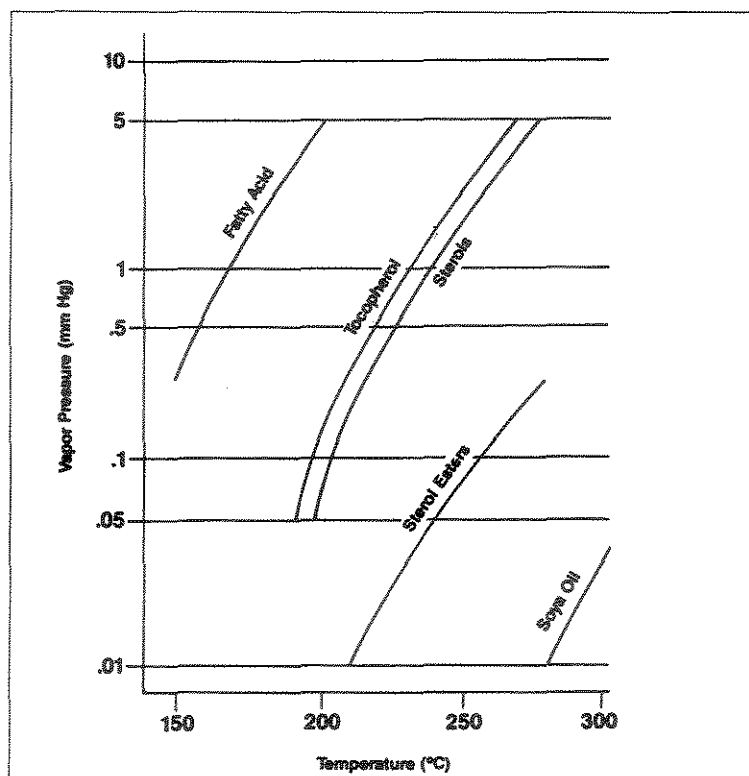


Figura VII.10. Curva de pressão de vapor do ácido láurico

As curvas de pressão de vapor dos ácidos graxos, tocoferóis, esteróis foram extraídas de Erickson (1995) e estão apresentadas na Figura VII.11.



**Figura VII.11.** Curvas de Pressão de vapor alguns componentes chaves de óleos vegetais (Erickson, 1995).

Já que o simulador DISMOL necessita dos parâmetros A, B e C da equação de pressão de vapor de Antoine, que é dada por  $\log P^{sat} = A - B/(T+C)$ , sendo que a pressão de vapor é dada em mmHg e a temperatura é dada em Kelvin, as curvas foram levantadas novamente e tratadas.

A seguir, estão apresentadas as curvas dos ácidos graxos, tocoferóis e esteróis (Figuras VII.12, VII.13 e VII.14), com seus parâmetros A, B e C, denominados P1, P2 e P3, respectivamente.



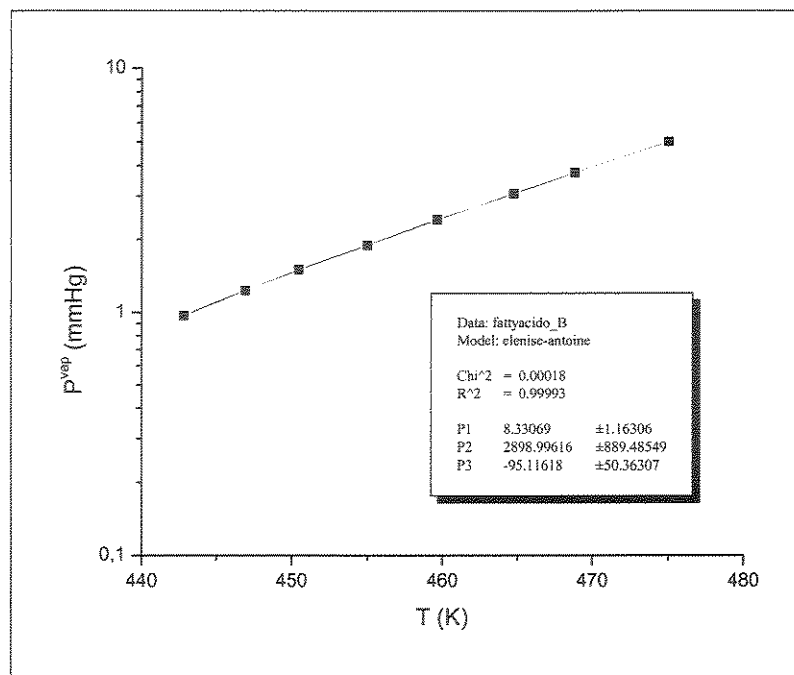


Figura VII.12. Curva de pressão de vapor dos ácidos graxos

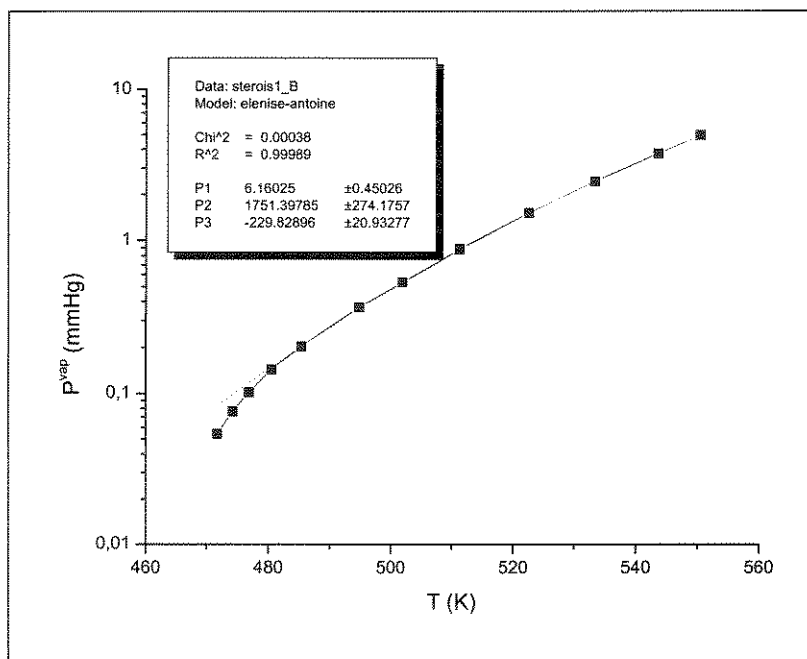


Figura VII.13. Curva de pressão de vapor dos esteróis

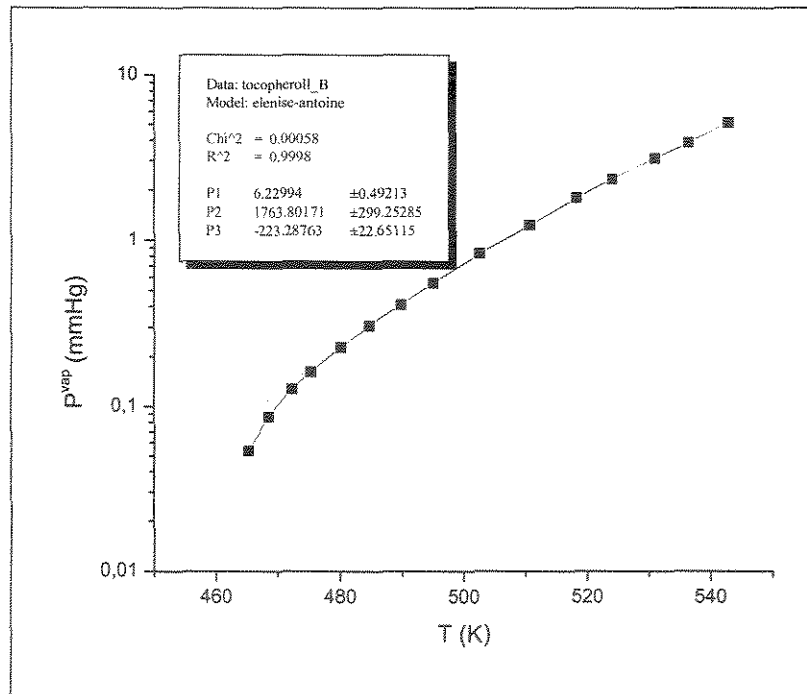


Figura VII.14. Curva de pressão de vapor dos tocoferóis

## VII.6. DADOS DE ENTRADA PARA A SIMULAÇÃO NO SIMULADOR DISMOL

### VII.6.1. Destilador Molecular Centrífugo

#### ➤ CARACTERÍSTICAS DO EQUIPAMENTO:

- Rotação de motor = 1350 rpm
- Abertura angular de meio cone do rotor = 82,5°
- Diâmetro do rotor = 7,5 cm
- Distância entre o evaporador e o condensador = 2cm

#### ➤ CARACTERÍSTICAS DO PROCESSO

- Temperatura de alimentação = 60°C

- Temperatura de aquecimento = 120 a 240°C
- Taxa de alimentação= 0,2 a 0,4 kg/h

➤ **CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA: DDOS BRUTO** (Augusto, 1988)

As propriedades, aqui apresentadas, foram calculadas de acordo com as equações apresentadas no item VII.5. Para facilitar foi feita uma planilha no Excel. Seguem, abaixo, as informações necessárias para a introdução no Simulador DISMOL.

Número de Componentes = 10

Composição mássica percentual do componente 1 = 12,7 (Ácido Palmítico)

Composição mássica percentual do componente 2 = 2,8 (Ácido esteárico)

Composição mássica percentual do componente 3 = 30,9 (Ácido linoléico)

Composição mássica percentual do componente 4 = 14,4 (Ácido oléico)

Composição mássica percentual do componente 5 = 2,2 (Ácido láurico)

Composição mássica percentual do componente 6 = 4,9 (Ácido araquídico)

Composição mássica percentual do componente 7 = 15,2 (Fitoesteróis)

Composição mássica percentual do componente 8 = 8,5 (Tocoferóis)

Composição mássica percentual do componente 9 = 4,4 (Escaleno)

Composição mássica percentual do componente 10 = 4,0 (Diglicerídeo)

Densidade do líquido à temperatura de operação, em  $\text{g/cm}^3 = 0,9880$

Capacidade Calorífica do líquido à temperatura de operação, em  $\text{cal/g.K} = 0,65514$

Condutividade térmica à temperatura de operação, em  $\text{W/mK} = 0,10767$

Parâmetros de viscosidade do líquido, em cP e K da equação  $\eta = \exp(A+B/T)$

Parâmetro A = -9,56764

Parâmetro B = 4019,17521

### **Componente 1 = Ácido Palmítico**

Peso Molecular do Componente 1, em g/gmol = 256,43

Entalpia de vaporização do Componente 1 (cal/g) = 94,7132

Difusividade mássica do Componente 1 no líquido, em m<sup>2</sup>/seg = 7,38128e-10

Livre percurso médio do Componente 1, em cm = 1,73636

Parâmetros de pressão de vapor do componente 1, em mmHg e K da equação de Antoine  
( $\log P^{sat} = A - B / (T + C)$ )

Parâmetro A = 7,04118

Parâmetro B = 1953,33124

Parâmetro C = -160,43121

### **Componente 2 = Ácido esteárico**

Peso Molecular do Componente 2, em g/gmol = 284,48

Entalpia de vaporização do Componente 2, em cal/g = 91,8330

Difusividade mássica do Componente 2 no líquido, em m<sup>2</sup>/seg = 6,64202e-10

Livre percurso médio do Componente 2, em cm = 1,61268

Parâmetros de pressão de vapor do componente 2, em mmHg e K da equação de Antoine  
( $\log P^{sat} = A - B / (T + C)$ )

Parâmetro A = 6,47886

Parâmetro B = 1567,87934

Parâmetro C = -217,68829

### **Componente 3 = Ácido linoléico**

Peso Molecular do Componente 3, em g/gmol = 280,45

Entalpia de vaporização do Componente 3, em cal/g = 95,0410

Difusividade mássica do Componente 3 no líquido, em m<sup>2</sup>/seg = 6,89337e-10

Livre percurso médio do Componente 3, em cm = 1,65427

Parâmetros de pressão de vapor do componente 3, em mmHg e K da equação de Antoine  
( $\log P^{sat} = A - B/(T+C)$ )

Parâmetro A = 8,33069

Parâmetro B = 2898,99616

Parâmetro C = -95,11618

#### **Componente 4 = Ácido oléico**

Peso Molecular do Componente 4, em g/gmol = 282,47

Entalpia de vaporização do Componente 4, em cal/g = 93,4994

Difusividade mássica do Componente 4 no líquido, em m<sup>2</sup>/seg = 6,77071e-10

Livre percurso médio do Componente 4, em cm = 1,63314

Parâmetros de pressão de vapor do componente 4, em mmHg e K da equação de Antoine  
( $\log P^{sat} = A - B/(T+C)$ )

Parâmetro A = 8,33069

Parâmetro B = 2898,99616

Parâmetro C = -95,11618

#### **Componente 5 = Ácido Láurico**

Peso Molecular do Componente 5, em g/gmol = 200,31

Entalpia de vaporização do Componente 5, em cal/g = 98,1108

Difusividade mássica do Componente 5 no líquido, em m<sup>2</sup>/seg = 8,92578e-10

Livre percurso médio do Componente 5, em cm = 2,07484

Parâmetros de pressão de vapor do componente 5, em mmHg e K da equação de Antoine  
( $\log P^{sat} = A - B/(T+C)$ )

Parâmetro A = 6,95583

$$\text{Parâmetro B} = 1696,76853$$

$$\text{Parâmetro C} = -161,39388$$

### **Componente 6 = Ácido Araquídico**

$$\text{Peso Molecular do Componente 6, em g/gmol} = 312,52$$

$$\text{Entalpia de vaporização do Componente 6, em cal/g} = 87,7947$$

$$\text{Difusividade mássica do Componente 6 no líquido, em m}^2/\text{seg} = 5,91381\text{e-}10$$

$$\text{Livre percurso médio do Componente 6, em cm} = 1,50890$$

$$\text{Parâmetros de pressão de vapor do componente 6, em mmHg e K da equação de Antoine} \\ (\log P^{sat} = A - B / (T + C))$$

$$\text{Parâmetro A} = 8,33069$$

$$\text{Parâmetro B} = 2898,99616$$

$$\text{Parâmetro C} = -95,11618$$

### **Componente 7 = Fitoesteróis**

$$\text{Peso Molecular do Componente 7, em g/gmol} = 410,87$$

$$\text{Entalpia de vaporização do Componente 7, em cal/g} = 74,2932$$

$$\text{Difusividade mássica do Componente 7 no líquido, em m}^2/\text{seg} = 4,6339\text{e-}10$$

$$\text{Livre percurso médio do Componente 7, em cm} = 1,2902$$

$$\text{Parâmetros de pressão de vapor do componente 7, em mmHg e K da equação de Antoine} \\ (\log P^{sat} = A - B / (T + C))$$

$$\text{Parâmetro A} = 6,16025$$

$$\text{Parâmetro B} = 1751,39785$$

$$\text{Parâmetro C} = -229,82896$$

### **Componente 8 = Tocoferóis**

Peso Molecular do Componente 8, em g/gmol = 414,04

Entalpia de vaporização do Componente 8, em cal/g = 116,56

Difusividade mássica do Componente 8 no líquido, em m<sup>2</sup>/seg = 4,4767e-10

Livre percurso médio do Componente 8, em cm = 0,6087

Parâmetros de pressão de vapor do componente 8, em mmHg e K da equação de Antoine  
( $\log P^{sat} = A - B / (T + C)$ )

Parâmetro A = 6,22994

Parâmetro B = 1763,80171

Parâmetro C = -223,28763

### **Componente 9 = Escaleno**

Peso Molecular do Componente 9, em g/gmol = 410,70

Entalpia de vaporização do Componente 9, em cal/g = 86,8531

Difusividade mássica do Componente 9 no líquido, em m<sup>2</sup>/seg = 5,53325e-10

Livre percurso médio do Componente 9, em cm = 0,927598

Parâmetros de pressão de vapor do componente 9, em mmHg e K da equação de Antoine  
( $\log P^{sat} = A - B / (T + C)$ )

Parâmetro A = 5

Parâmetro B = 1600

Parâmetro C = -150

### **Componente 10 = Diglicerídeo**

Peso Molecular do Componente 10, em g/gmol = 600

Entalpia de vaporização do Componente 10, em cal/g = 90

Difusividade mássica do Componente 10 no líquido, em m<sup>2</sup>/seg = 1e-8

Livre percurso médio do Componente 10, em cm = 1

Parâmetros de pressão de vapor do componente 10, em mmHg e K da equação de Antoine ( $\log P^{sat} = A - B/(T+C)$ )

Parâmetro A = 22,05

Parâmetro B = 18940

Parâmetro C = 230

### VII.6.2- Destilador Molecular de Filme Descendente

#### ➤ CARACTERÍSTICAS DO EQUIPAMENTO:

- Diâmetro do evaporador = 10 cm;
- Comprimento do evaporador = 0,25 m
- Agitação plena (sem gradientes de temperatura e concentração).

#### ➤ CARACTERÍSTICAS DO PROCESSO

- Temperatura de alimentação = 60°C
- Temperatura de aquecimento = 120 a 180°C
- Taxa de alimentação = 0,5 a 1,0 kg/h

#### ➤ CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA: DDOS BRUTO (Augusto, 1988)

As propriedades utilizadas aqui foram as mesmas apresentadas anteriormente no item VII.6.1.

Com todas as propriedades necessárias identificadas e calculadas, para a introdução destas no Simulador DISMOL, foram, então, realizadas as simulações.



## **VII.7. RESULTADOS DO ESTUDO DA RECUPERAÇÃO DE TOCOFERÓIS E DE FITOESTERÓIS A PARTIR DO DDOS BRUTO (Moraes et al., 2004)**

A seguir, serão apresentados os estudos feitos, através de simulações, com os destiladores moleculares, o de filme descendente e o centrífugo, para a recuperação de tocoferóis e fitoesteróis a partir do DDOS bruto. O intuito foi de se conhecer o comportamento do sistema em estudo e para determinar as melhores condições e estratégias operacionais para condução dos experimentos. As simulações foram realizadas variando-se as temperaturas de aquecimento e as vazões de alimentação, conforme serão apresentadas nas figuras, onde cada equipamento opera numa determinada faixa de vazão de alimentação e temperatura.

Com todas as propriedades necessárias, já identificadas e calculadas para serem inseridas no DISMOL, iniciaram-se as simulações.

### **VII.7.1. Destilador Molecular de Filme Descendente**

Nas Figuras VII.15 a VII.20 estão apresentadas as curvas da quantidade recuperada do componente na fase vapor, em relação à sua quantidade na corrente de alimentação (%) versus a temperatura (°C), para vazões variando de 0,5 a 1,0 kg/h, obtidas pelo simulador DISMOL, para o destilador molecular de filme descendente. Apesar de serem 10 componentes, nos gráficos aparecem apenas oito, sendo que as curvas dos ácidos esteárico e linoléico encontram-se atrás das curvas dos ácidos araquídico e oléico, respectivamente (que estão bem juntas). A análise será feita visando a concentração de tocoferóis, que é o objetivo deste trabalho.

Na Figura VII.15, observa-se que, para uma vazão de 0,5 kg/h e uma temperatura de 170°C, os tocoferóis são totalmente recuperados na fase vapor, juntamente com os ácidos graxos. Se for aumentado mais 10°C, a uma temperatura de 180°C, uma parte dos fitoesteróis (que se encontram na fase líquida) começaria a ser extraída na fase vapor, o que não é interessante. O que se pensou em fazer, já que se trata de um sistema não tratado (DDOS bruto) seria fazer algumas destilações em temperaturas mais brandas (125°C) para concentrar os ácidos graxos, primeiramente, e só depois concentrar os tocoferóis. Este equipamento trabalha com temperaturas menores (até 180°C), quando comparado com o destilador centrífugo, já que seu tempo de residência é maior.

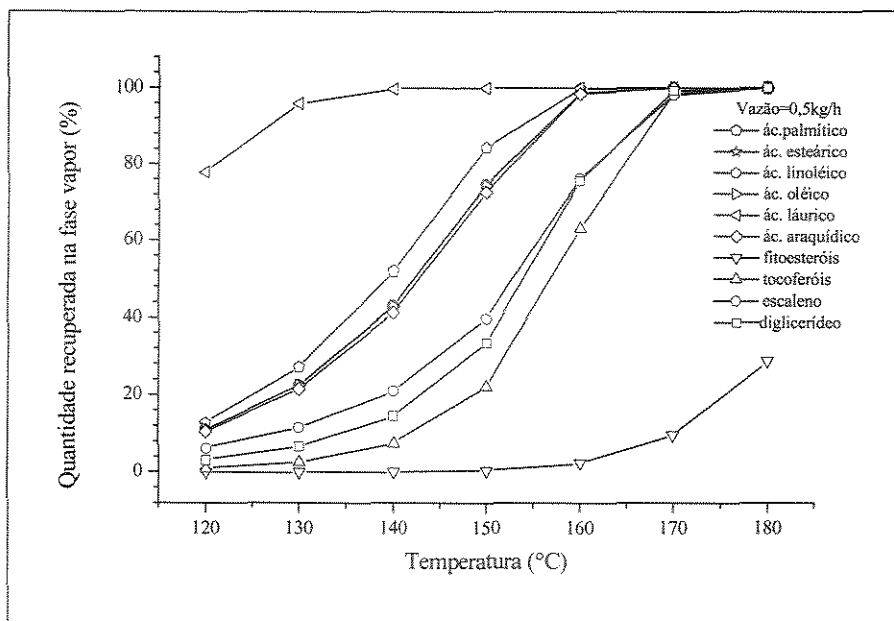


Figura VII.15. Quantidade recuperada do componente na fase vapor, em relação à sua quantidade na corrente de alimentação *versus* a temperatura, para uma vazão de 0,5 kg/h.

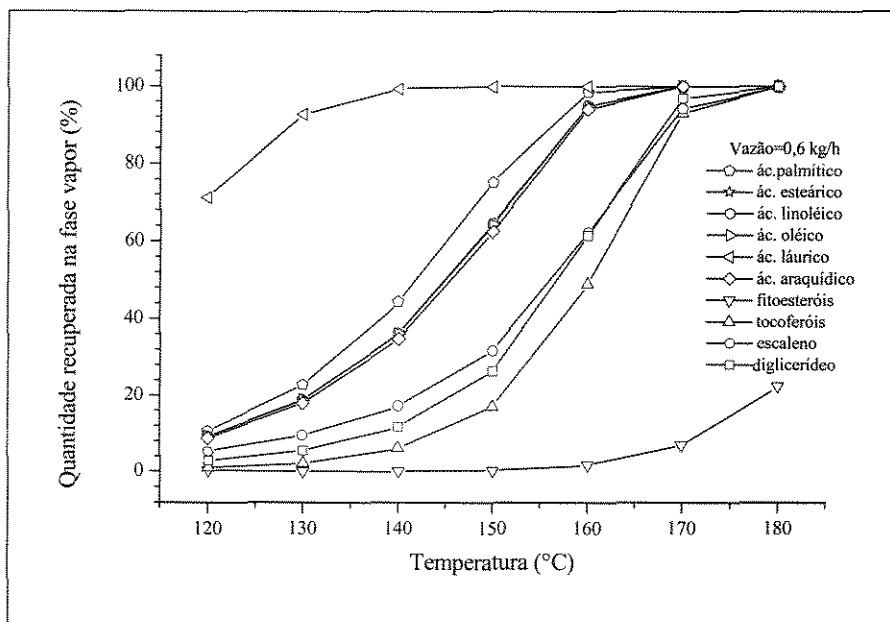


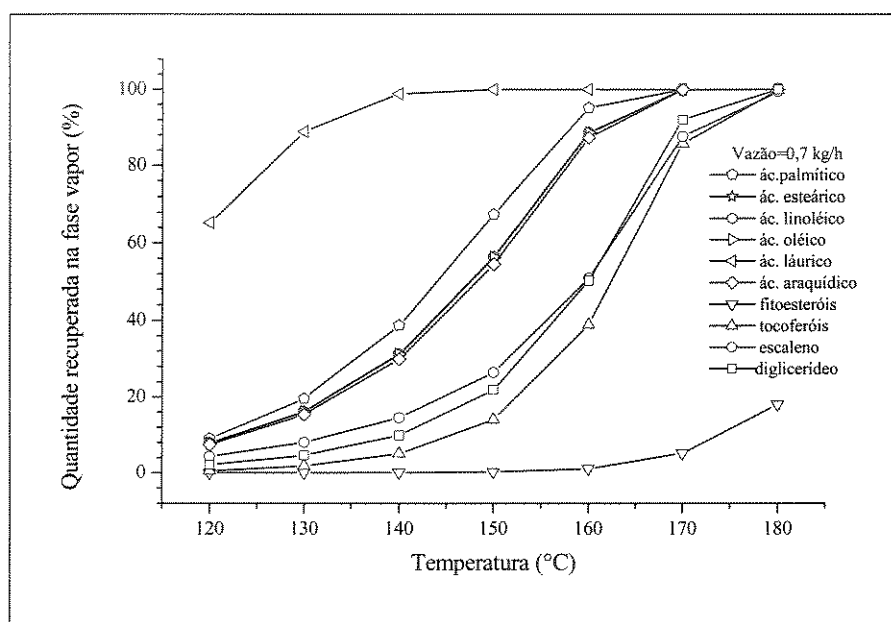
Figura VII.16. Quantidade recuperada do componente na fase vapor, em relação à sua quantidade na corrente de alimentação *versus* a temperatura, para uma vazão de 0,6 kg/h.

Observa-se, também, que à medida que a vazão aumenta (Figuras VII.15 a VII.20), uma menor quantidade de fitoesteróis vai sendo recuperada na fase vapor, a uma temperatura de 180°C, ficando, assim, todo concentrado na fase líquida.

O escaleno e o diglicerídeo encontram-se juntamente com os tocoferóis.

O interessante é que será possível recuperar os fitoesteróis, também produto de alto valor agregado.

Foi, também, possível observar que quanto maior a vazão, maior tem que ser a temperatura de operação para recuperar a mesma quantidade de tocoferóis (Figuras VII.15 a VII.20).



**Figura VII.17.** Quantidade recuperada do componente na fase vapor, em relação à sua quantidade na corrente de alimentação *versus* a temperatura, para uma vazão de 0,7 kg/h.

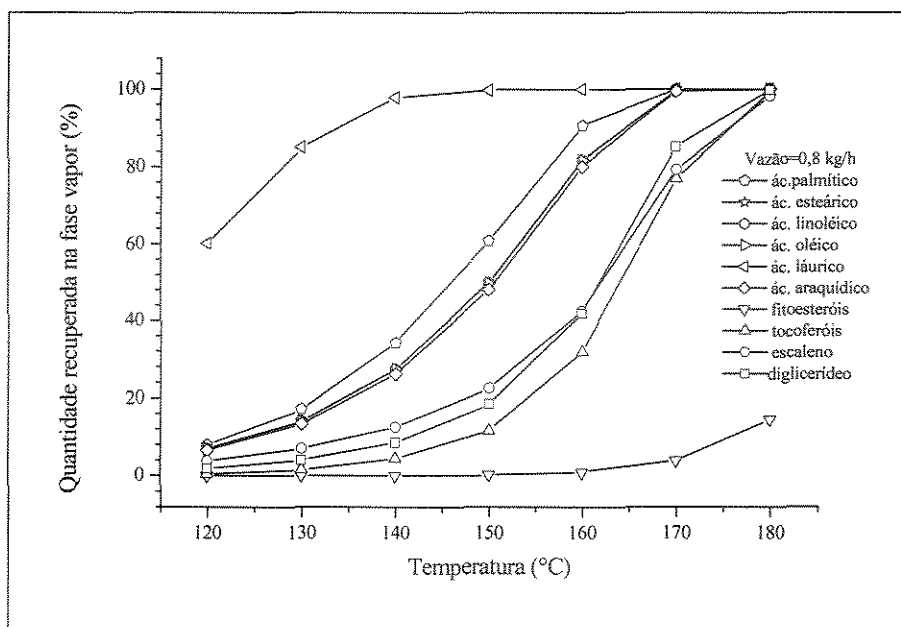


Figura VII.18. Quantidade recuperada do componente na fase vapor, em relação à sua quantidade na corrente de alimentação *versus* a temperatura, para uma vazão de 0,8 kg/h.

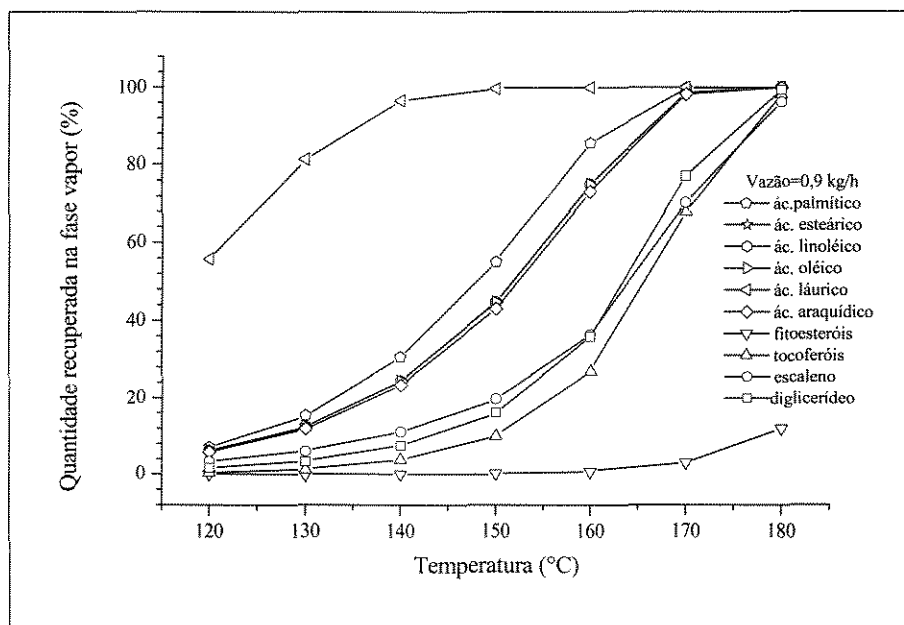
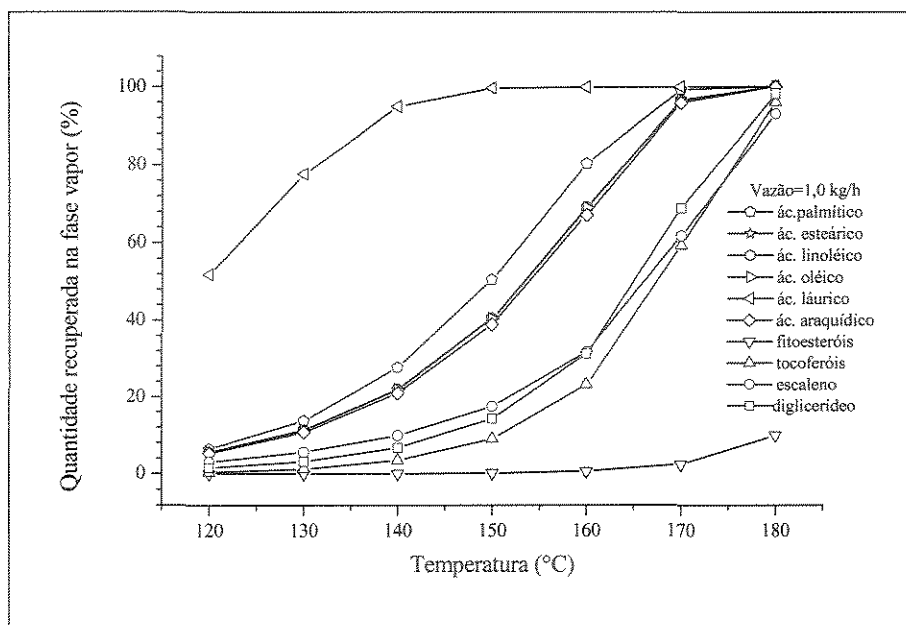


Figura VII.19. Quantidade recuperada do componente na fase vapor, em relação à sua quantidade na corrente de alimentação *versus* a temperatura, para uma vazão de 0,9 kg/h.



**Figura VII.20.** Quantidade recuperada do componente na fase vapor, em relação à sua quantidade na corrente de alimentação *versus* a temperatura, para uma vazão de 1,0 kg/h.

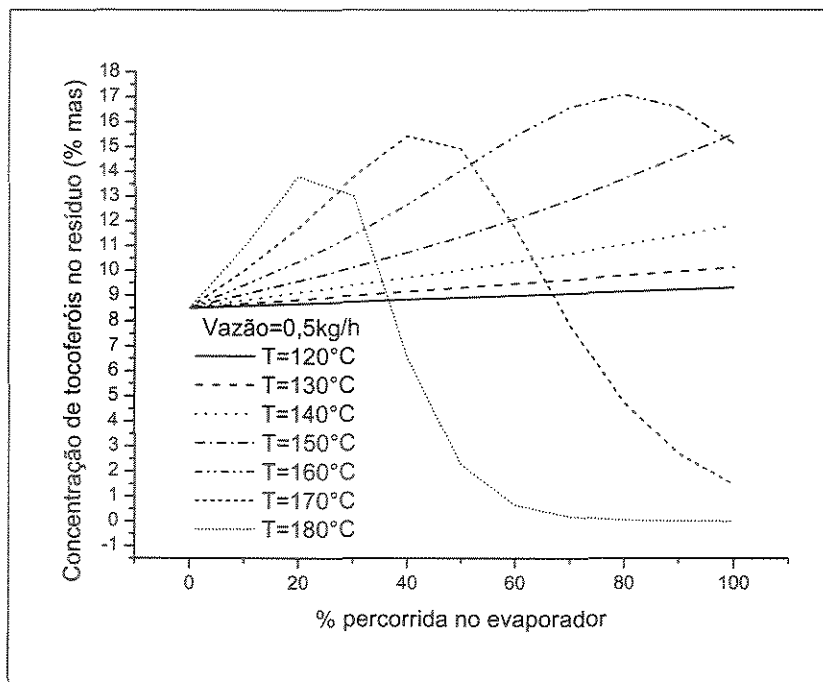
#### VII.7.1.1. Estudo da Concentração de tocoferóis durante o percurso sobre o evaporador - Destilador Molecular de Filme Descendente

Para mostrar quão sensível é o processo de destilação molecular, foi feita uma pequena avaliação da influência das variáveis do processo. Assim, foi realizado um estudo, via simulação, da concentração de tocoferóis durante o percurso sobre o evaporador, para o destilador molecular de filme descendente.

Nas Figuras VII.21 a VII.26 foram apresentadas as curvas de concentração de tocoferóis no resíduo (% mássica) *versus* a porcentagem percorrida no evaporador, para as vazões de 0,5 a 1,0 kg/h, para o destilador molecular de filme descendente. A concentração inicial de tocoferóis é de 8,50 % mássica.

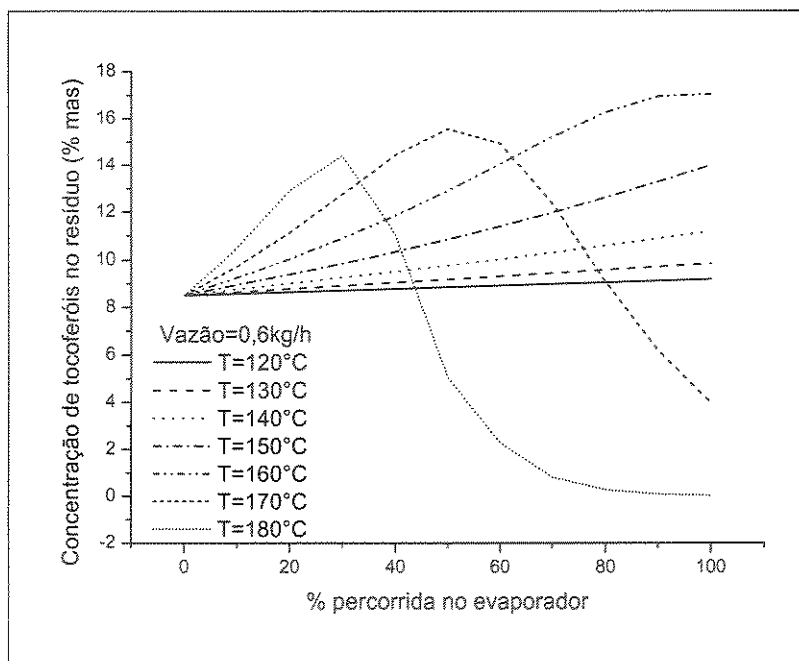
Para uma vazão de 0,5 kg/h (Figura VII.21), observa-se que, ao final da destilação, a concentração de tocoferóis no resíduo será maior, quando obtido a uma temperatura de 150°C (em torno de 15 % mássica). Já, a uma temperatura de 160°C, faltando 20% para o término da destilação, a concentração de tocoferóis alcança um máximo, mas ao final de percorrer o evaporador essa concentração diminui, pois os tocoferóis já estarão sendo

extraídos no destilado (fase vapor). Assim, muitas vezes, pequenas variações em níveis de variáveis de processo podem comprometer toda uma separação.

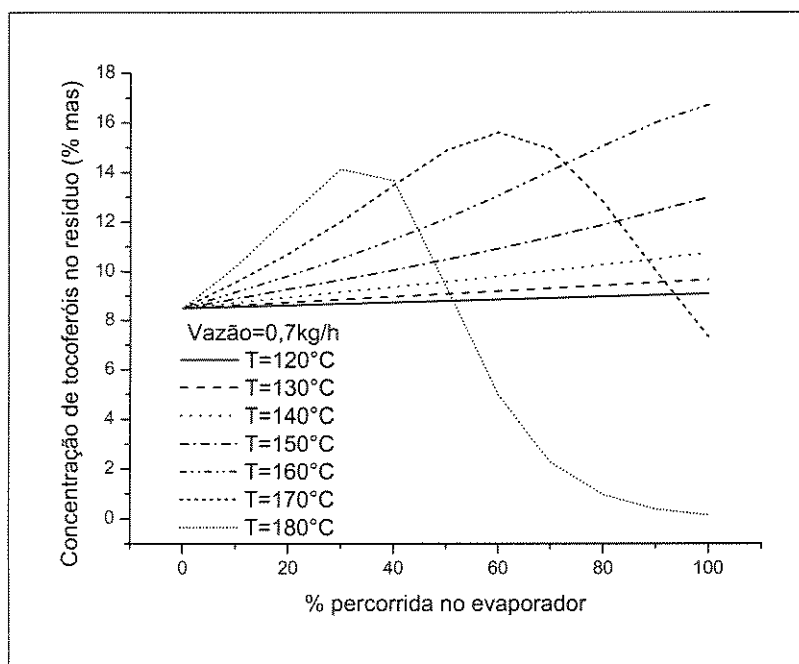


**Figura VII.21.** Concentração de tocoferóis no resíduo *versus* a porcentagem percorrida no evaporador, para uma vazão de 0,5 kg/h.

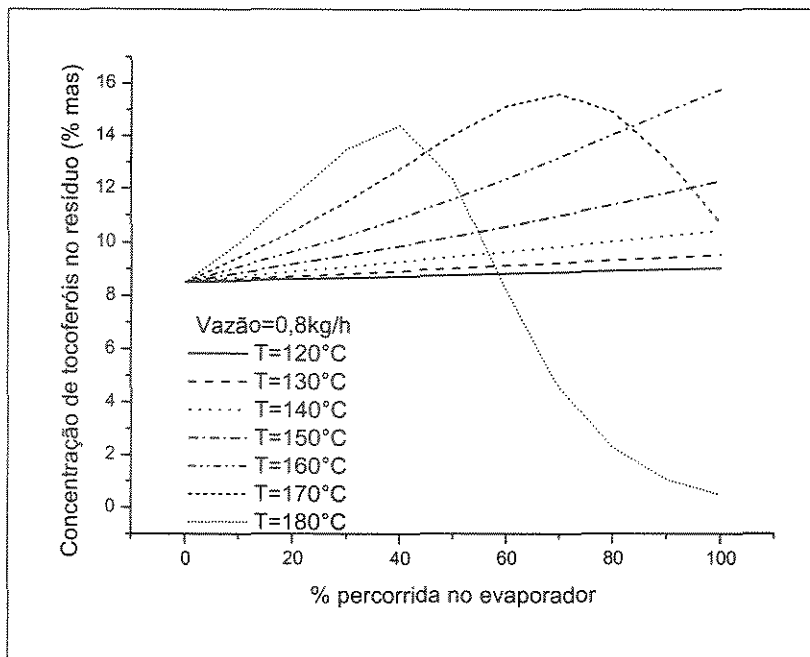
Nota-se, também, que à medida que vai se aumentando a vazão, a uma mesma temperatura (160°C), a concentração aumenta até atingir o dobro da concentração (no caso, vazão de 0,6 kg/h) e depois volta a cair, necessitando de um aumento da temperatura para concentrar mais um pouco (vazão de 1,0 kg/h e 170°C). Como os componentes mais voláteis vão sendo eliminados da fase líquida, isto implica que o tempo de residência desta corrente vai aumentando, fazendo com que os componentes um pouco menos voláteis, como os tocoferóis, comecem a ser eliminados, significativamente, pelo maior tempo de residência. A taxa de evaporação,  $E_a$ , é dada em massa/(área . tempo) ( $E_a = [\text{kg}/\text{m}^2.\text{s}]$ ). Com o aumento do tempo, a massa evaporada tende a aumentar: é o que acontece com os tocoferóis, os quais vão perdendo massa e, portanto, concentração.



**Figura VII.22.** Concentração de tocoferóis no resíduo *versus* a porcentagem percorrida no evaporador, para uma vazão de 0,6 kg/h.

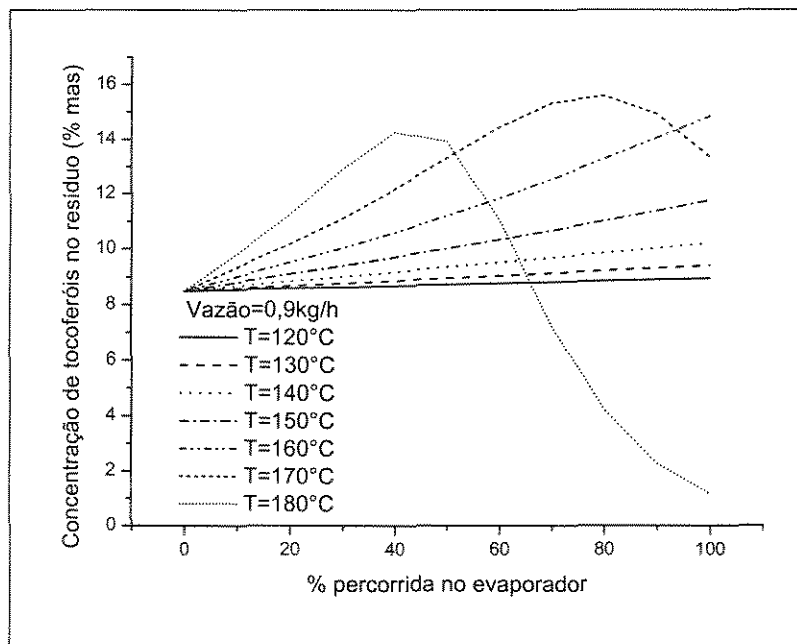


**Figura VII.23.** Concentração de tocoferóis no resíduo *versus* a porcentagem percorrida no evaporador, para uma vazão de 0,7 kg/h.



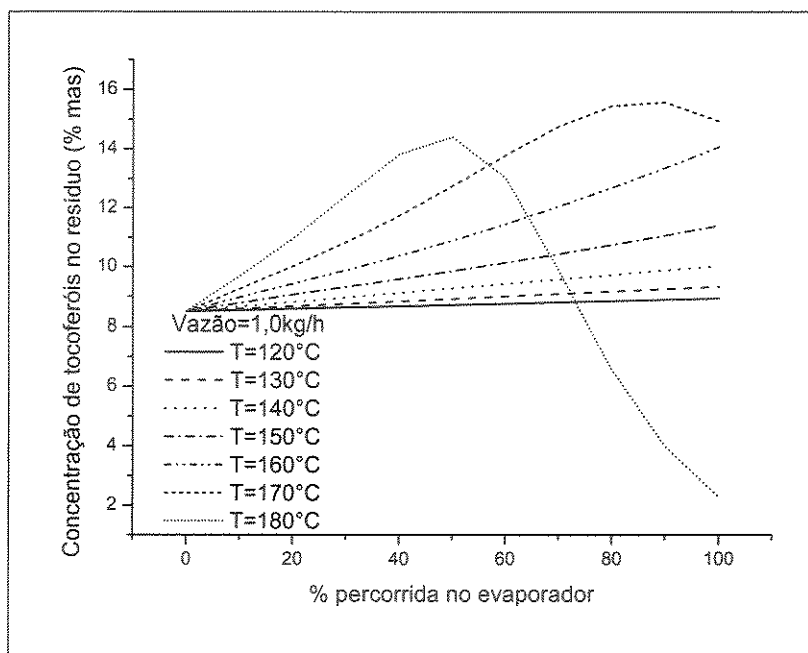
**Figura VII.24.** Concentração de tocoferóis no resíduo *versus* a porcentagem percorrida no evaporador, para uma vazão de 0,7 kg/h.

Para todas as vazões, a 180°C, praticamente, todo tocoferol encontra-se no destilado (fase vapor).



**Figura VII.25.** Concentração de tocoferóis no resíduo *versus* a porcentagem percorrida no evaporador, para uma vazão de 0,9 kg/h.





**Figura VII.26.** Concentração de tocoferóis no resíduo *versus* a porcentagem percorrida no evaporador, para uma vazão de 0,9 kg/h.

Com este estudo, é possível observar até que temperatura pode-se trabalhar para que se extraiam todos os ácidos graxos e depois recuperar, no destilado (fase vapor), os tocoferóis e, no resíduo (fase líquida), os fitoesteróis.

### VII.7.2. Destilador Molecular Centrífugo

Nas Figuras VII.27 a VII.29, estão apresentadas as curvas da quantidade recuperada do componente na fase vapor, em relação à sua quantidade na corrente de alimentação (%) versus a temperatura (°C), para vazões variando de 0,2 a 0,4, obtidas pelo simulador DISMOL para o destilador molecular centrífugo. Da mesma forma que no destilador molecular de filme descendente, as curvas dos ácidos esteárico e linoléico encontram-se atrás das curvas dos ácidos araquídico e oléico, respectivamente (que estão bem juntas).

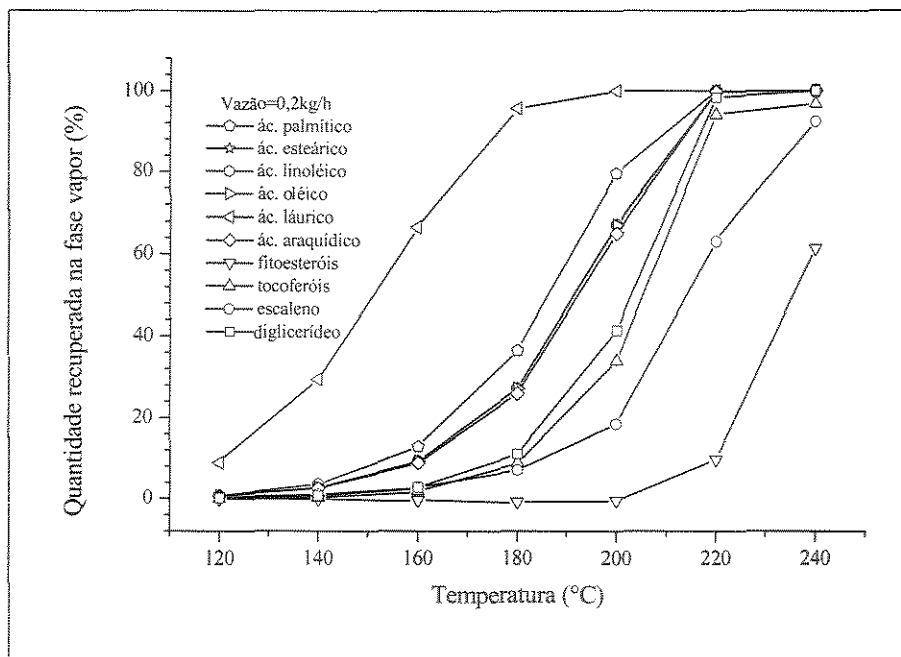


Figura VII.27. Quantidade recuperada do componente na fase vapor, em relação à sua quantidade na corrente de alimentação *versus* a temperatura, para uma vazão de 0,2 kg/h.

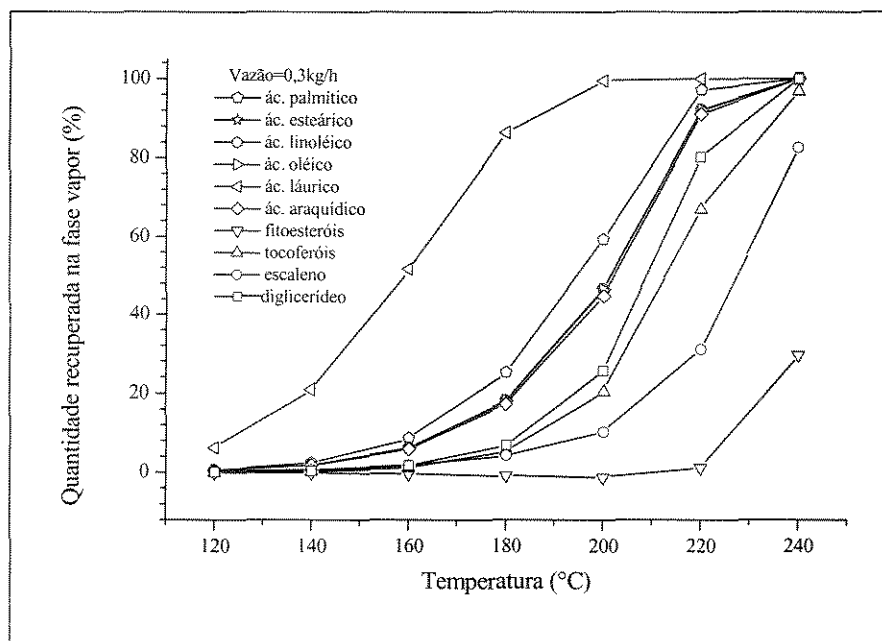
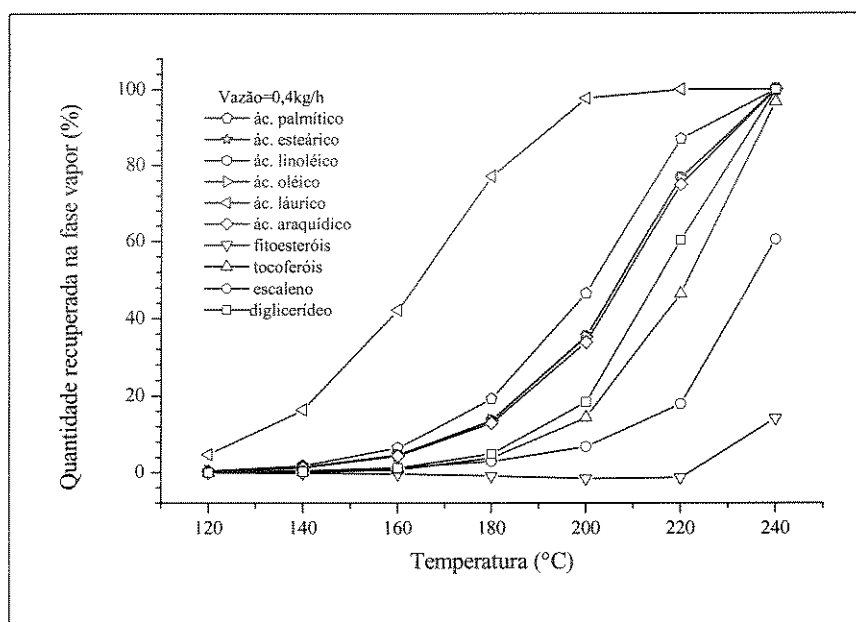


Figura VII.28. Quantidade recuperada do componente nas fases líquida ou vapor, em relação à sua quantidade na corrente de alimentação *versus* a temperatura, para uma vazão de 0,3kg/h.

Como pode ser observado, no destilador molecular centrífugo, trabalha-se com temperaturas maiores (até 240°C), já que o tempo de residência é menor neste destilador. Mas a vazão, entretanto, é menor devido ao *design* do próprio equipamento.

Para uma vazão de 0,2 kg/h (Figura VII.27), pode ser observado que a uma temperatura de 240°C, praticamente todos os componentes tendem a ser recuperados no destilado. Essa tendência vai ficando menos acentuada à medida que a vazão aumenta (Figuras VII.28 e VII.29).



**Figura VII.29.** Quantidade recuperada do componente nas fases líquida ou vapor, em relação à sua quantidade na corrente de alimentação *versus* a temperatura, para uma vazão de 0,4kg/h.

Para as vazões de 0,2, 0,3 e 0,4 kg/h (Figuras VII.27, VII.28 e VII.29), as temperaturas em que todo tocoferol é recuperado no destilado e o fitoesterol é recuperado no resíduo são 210, 220 e 230°C, respectivamente.

## **VII.8. RECUPERAÇÃO DE TOCOFERÓIS A PARTIR DO DDOS ESTERIFICADO (Batistella et al., 2002a)**

Foi feito um estudo para observar a tendência na concentração de tocoferóis a partir do Destilado de Desodorização de Óleo de Soja (DDOS).

Foram feitas simulações para a recuperação de tocoferóis (vitamina E) a partir do DDOS, a fim de determinar as melhores condições experimentais.

O destilado de desodorização é composto, basicamente, de ácidos graxos, triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, hidrocarbonetos, terpenóides e outros compostos minoritários, além de tocoferóis e fitoesteróis (Mattikow e Periman, 1955).

O DDOS utilizado diretamente no destilador, na maioria das vezes, não permite obter um produto com elevado teor de tocoferóis, e, portanto, exige um pré-tratamento para transformar os componentes mais pesados em componentes de peso molecular menor.

Diversos métodos para a recuperação de tocoferóis de óleos vegetais têm sido estudados.

Smith (1967) mostrou que os DDO vegetais podem ser saponificados e acidulados para converter os glicerídeos e outros ésteres em ácidos graxos livres e álcoois livres. Os ácidos graxos livres são esterificados com um álcool monohídrico de baixo peso molecular em presença de um catalisador ácido. Os fitoesteróis são precipitados e cristalizados pela adição de água à mistura, e os tocoferóis são removidos dos ésteres de ácidos graxos por destilação molecular.

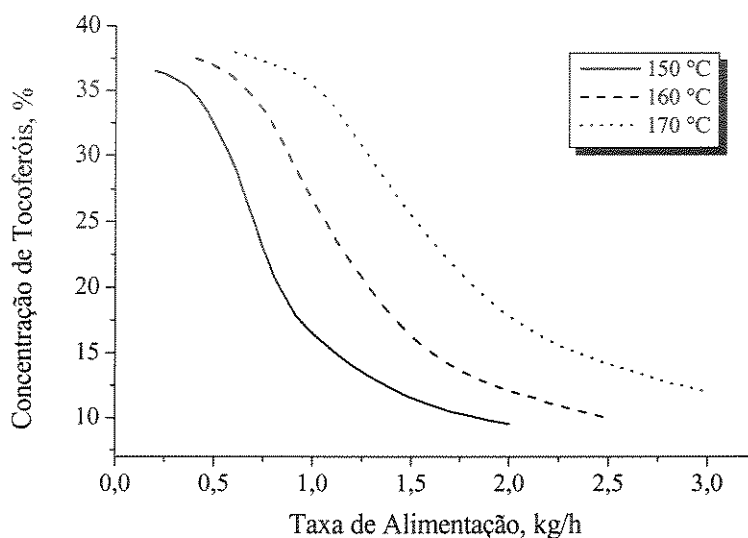
Para o proposto trabalho foi considerada esta rota de processo. A conversão de ácidos graxos em ésteres etílicos foi considerada sendo de 95%.

O simulador utilizado é o DISMOL (Batistella, 1996), porém, foi introduzido o conceito da modelagem matemática da fase vapor (Batistella et al., 2000), já que a equação de Langmuir não representa muito bem a fase vapor.

Para fazer a simulação, foi considerada a rota de processo proposta por Smith (1967). A conversão de ácidos graxos em ésteres etílicos foi considerada sendo de 95%.

Então, esta mistura contendo ésteres etílicos, ácidos graxos não convertidos, glicerídeos, e outros compostos minoritários presentes no DDOS foi considerada para a simulação dos destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo. Assim, foram

feitas simulações onde, para cada temperatura, variou-se a vazão. Para o destilador molecular de Filme Descendente, as simulações foram realizadas a diferentes temperaturas de operação (de 150°C a 170°C) e taxa de alimentação de 0,3 a 3,0 kg/h. Para o destilador molecular centrífugo foram consideradas as temperaturas de operação de 180°C a 220°C e taxa de alimentação de 0,3 a 5,0 kg/h. Os resultados das simulações estão mostrados nas Figuras VII.30 e VII.31. Foram geradas duas correntes: a concentrada, rica em tocoferóis e em componentes mais pesados, e a corrente destilada, rica em componentes mais voláteis porém, pobre em tocoferóis. Os resultados apresentados se referem à corrente concentrada.



**Figura VII.30.** Concentração de tocoferóis no destilador de filme descendente.

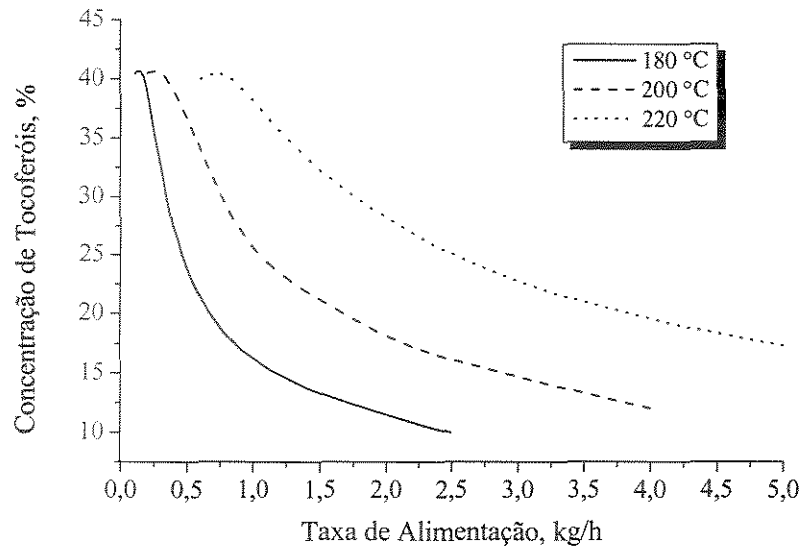


Figura VII.31. Concentração de tocoferóis no destilador centrífugo

A Figura VII.30 mostra resultados de simulações para um destilador molecular de filme descendente em diferentes temperaturas de operação e taxas de alimentação. É possível observar que, para uma mesma temperatura, reduzindo a taxa de alimentação pode-se conseguir um aumento na concentração de tocoferóis. Este comportamento se repete para todas as temperaturas estudadas também. Porém, para uma taxa de alimentação fixa, um aumento da temperatura operacional corresponderá a um aumento de concentração de tocoferóis. Pode ser verificado, também, que a concentração de tocoferóis converge para um valor máximo, na faixa de 39%, nos casos apresentados.

A Figura VII.31 mostra os resultados de simulações para um destilador molecular centrífugo. Os resultados mostram os mesmos comportamentos citados na simulação do destilador de filme descendente. Já, neste equipamento, a concentração converge para valores em torno de 41%, uma vez que a temperatura operacional é maior. O uso de temperaturas, comparativamente, maiores no destilador centrífugo se deve ao fato dele apresentar tempo de residência menor que do destilador de filme descendente, como pode ser observado nas Figuras VII.32 e VII.33.

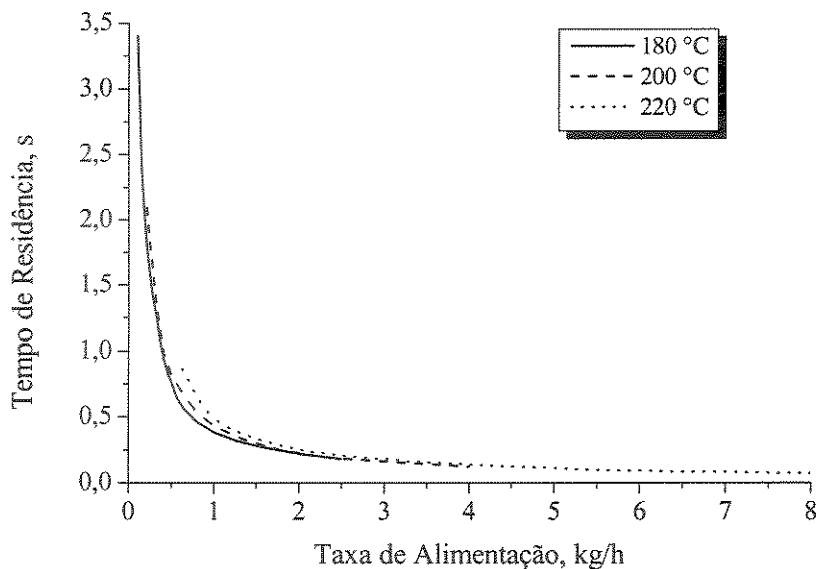


Figura VII.32. Tempo de residência vs taxa de alimentação no destilador centrífugo

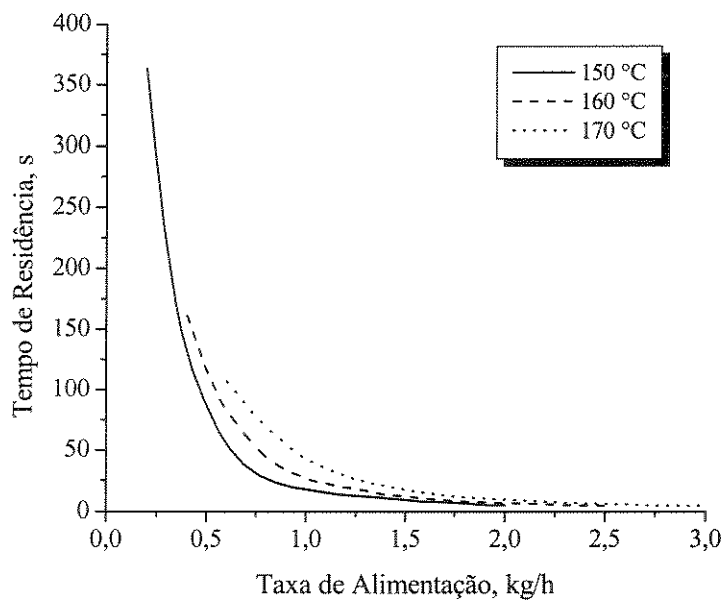
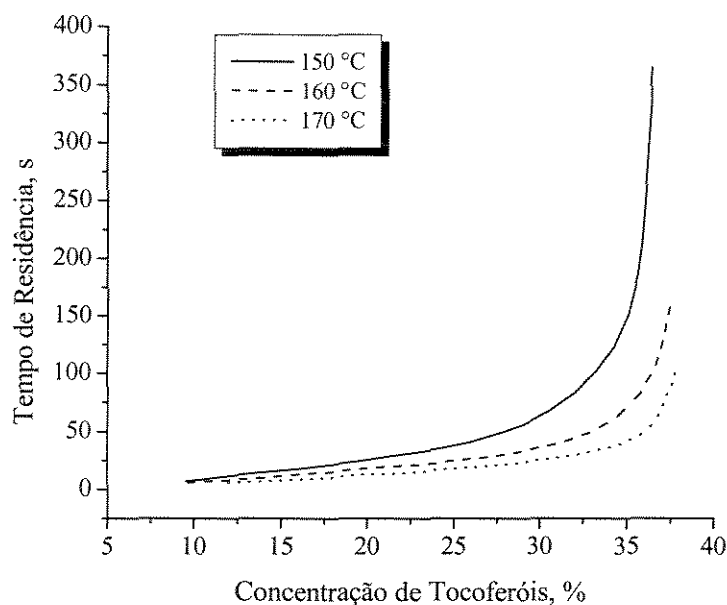


Figura VII.33. Tempo de residência vs taxa de alimentação no destilador de filme descendente

Para fluxos reduzidos, os tempos de residência são muito altos, principalmente para o destilador molecular de filme descendente. O tempo de residência para o destilador centrífugo alcança 3,5 segundos, como pode ser observado na Figura VII.32, enquanto que para o destilador de filme descendente, o tempo de residência fica em torno de 370 segundos (Figura VII.33).

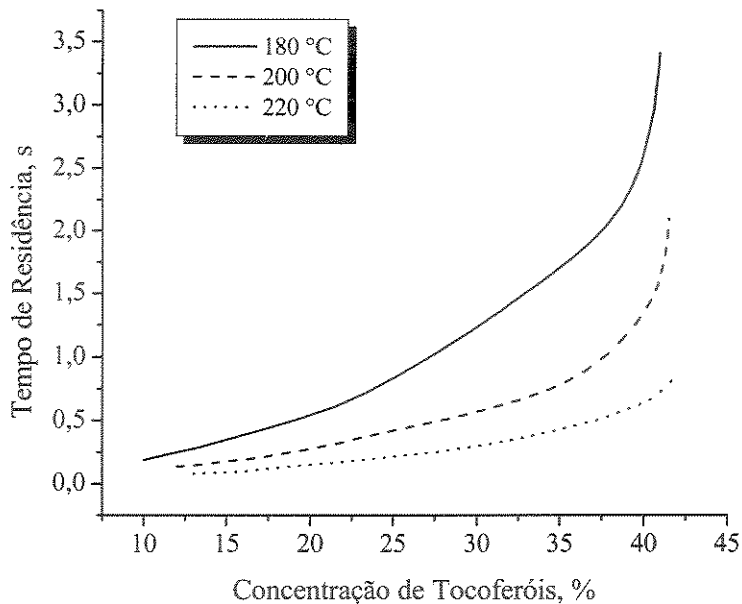
Sabe-se que há componentes que são degradados a altas temperaturas ou quando expostos por um tempo longo. Então, o uso do destilador centrífugo é mais aconselhável, quando se têm produtos que se degradam com um longo tempo de exposição. Já, o uso do destilador de filme descendente é mais aconselhável, quando se têm produtos que são mais sensíveis às altas temperaturas.

Nas Figuras VII.34 e VII.35 estão apresentados os perfis do tempo de residência versus a concentração de tocoferóis, para ambos os equipamentos. A concentração é mais alta quando o tempo de contato do material no evaporador é maior.



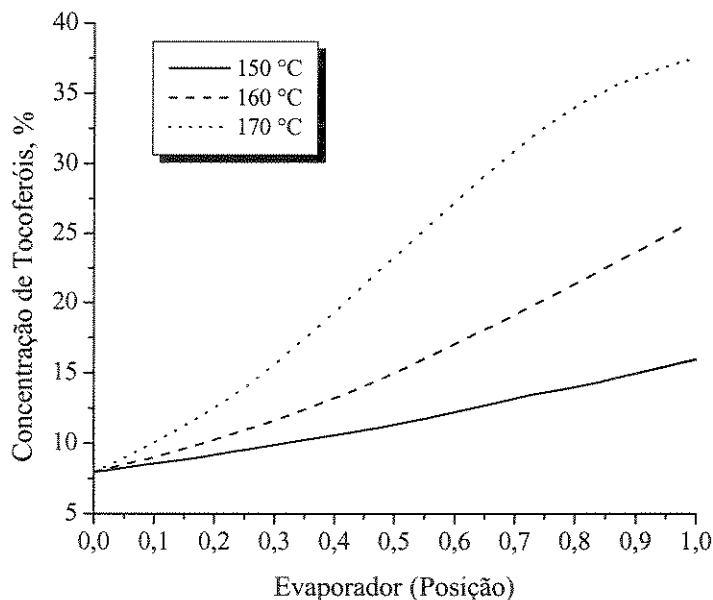
**Figura VII.34.** Tempo de residência vs. concentração no destilador de filme descendente



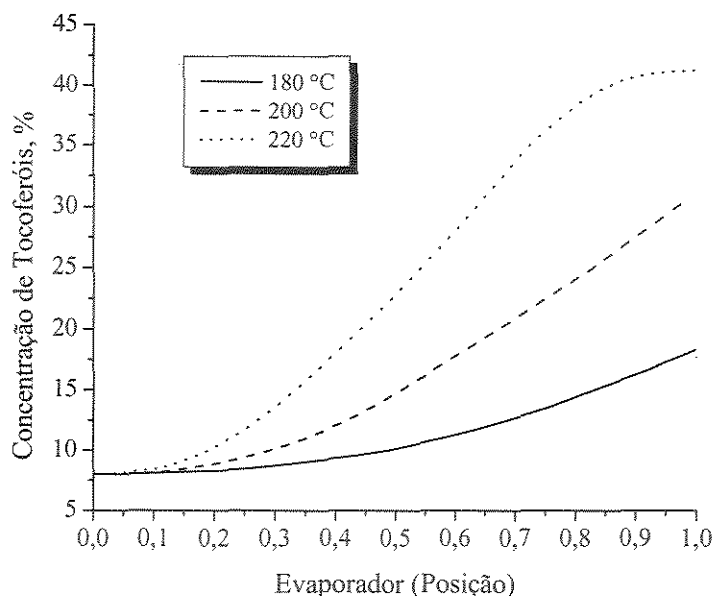


**Figura VII.35.** Tempo de residência vs. Concentração no destilador centrífugo

As Figuras VII.36 e VII.37 apresentam a concentração de tocoferóis sobre toda a superfície de evaporação.



**Figura VII.36.** Concentração de tocoferóis no evaporador do filme descendente



**Figura VII.37.** Concentração de tocoferóis no evaporador do centrífugo

Portanto, foi possível obter concentrados de tocoferol com teor de 40 % a partir de um DDOS com 8% de tocoferol, ou seja, conseguiu-se concentrar 5 vezes o material inicial.

## VII.9. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos para cada destilador refletem a possibilidade da recuperação de tocoferóis e fitoesteróis a partir da matéria-prima bruta, no caso o DDOS bruto. Isto justifica o objetivo deste trabalho, que é a não descaracterização como produto natural, já que a matéria prima não necessita de nenhum pré-tratamento para poder ser introduzida nos destiladores moleculares. Entretanto, como os tocoferóis destilam em condições similares às dos ácidos graxos, a recuperação dos tocoferóis em um único estágio de destilação não será possível, conforme mostrado neste capítulo. Com certeza, o processo irá requerer mais de um estágio de destilação e operação em mais de uma temperatura para obter o produto desejado. Por exemplo, primeiramente se destilam os ácidos graxos a uma temperatura baixa e, então, os tocoferóis são destilados em uma temperatura maior.

Em sistemas onde se deve separar componentes que apresentam características semelhantes, principalmente em termos de peso molecular e pressão de vapor, como é o caso, o destilador molecular de filme descendente apresenta melhor desempenho.

Foi importante, também, participar do Projeto de Pesquisa “Estudos e Experimentos de Processos para a Concentração de Tocoferóis e Fitoesteróis a partir de Fontes Naturais por meio da Destilação Molecular” (Projeto FAPESP nº 00/11507-9), coordenado pela orientadora deste trabalho, pois foi possível acompanhar, experimentalmente, as sugestões que eram tiradas a partir do estudo feito, via simulação.

# **CAPÍTULO VIII**

## **AVALIAÇÃO ECONÔMICA DOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA E DESTILAÇÃO MOLECULAR PARA A RECUPERAÇÃO DE TOCOFERÓIS**

### **VIII.1. INTRODUÇÃO**

Neste capítulo, realiza-se a avaliação econômica dos processos de Extração Supercrítica e Destilação Molecular para a concentração da Vitamina E (tocoferóis) presente no destilado da desodorização do óleo de soja. Nesse estudo, serão levados em consideração gastos com aquisição de equipamentos, com utilidades e a qualidade pretendida do produto final (produtividade e pureza).

Considerando-se que todo o cultivo de soja fosse empregado na produção do óleo, sendo que o óleo representa de 18% a 22% da massa do grão e com uma produção anual de 51 milhões de toneladas, tem-se cerca de 10,2 milhões de toneladas de óleo de soja bruto. Sendo que, segundo Araújo et al. (1996), 0,1% do total do óleo bruto produzido (10,2 mil toneladas) é um subproduto, conhecido como o Destilado da Desodorização do Óleo de Soja (DDOS) ou “borra” de soja. Sabendo-se que existem cerca de 11 a 13% de tocoferóis no DDOS, então, seria possível produzir 1224 toneladas de tocoferóis por ano. No entanto,

essa matéria-prima, rica em compostos de alto valor agregado, é usada em rações animais e vendidas para o exterior. Cabe aqui, então, o nosso estudo para o aproveitamento deste subproduto na recuperação de Vitamina E (tocoferóis), fazendo uso de dois processos de separação : a Destilação Molecular e a Extração Supercrítica.

## VIII.2. PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR

Para o estudo do processo de destilação molecular na recuperação de tocoferóis e fitoesteróis, a partir do DDOS, será usado o destilador molecular de filme descendente, devido às suas vantagens, como apresentadas no Capítulo VII.

A seguir, foram levantadas informações gerais sobre uma determinada instalação industrial para a obtenção dos tocoferóis e dos fitoesteróis. Naturalmente, os dados obtidos não foram completamente otimizados, já que isto deve ser feito em nível produtivo, considerando-se a qualidade pretendida do produto final, bem como em relação aos equipamentos adquiridos. Pretendeu-se, apenas, dar uma ordem de grandeza desta instalação, uma visão geral.

O *scale-up* do processo de destilação molecular, em nível industrial, está em função da disponibilidade para investimento em destiladores moleculares, da produção desejada e, também, do grau de concentração desejável. Para isto, foi considerado o estudo experimental, realizado pelo grupo de pesquisa na área de Destilação Molecular do Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS/FEQ/UNICAMP) desenvolvido através do Projeto FAPESP nº 00/11507-9. Considerou-se que se deseja obter tocoferóis em níveis de concentração de 30% (sem separação dos fitoesteróis) e se pretende ter um equipamento de destilação molecular para cada redestilação. Como foi abordado no estudo experimental, serão necessários 04 destiladores moleculares operando em série (03 para remoção dos ácidos graxos e voláteis e 01 para destilação dos tocoferóis/fitoesteróis). A alimentação será de 100 kg/h e a produção será de 25,5 kg/h de tocoferóis a 30% no último estágio, partindo-se de DDOS com 8,5% de tocoferóis e uma recuperação total de 90% (7,65 kg/h de tocoferóis). Considerando-se as informações de rendimento e produtividade obtidos no trabalho experimental, tem-se:

Fração separada em cada etapa:

**1ª Destilação:** Destila 47% (47 kg/h de ácidos graxos e voláteis) / Resíduo 53% (53 kg/h de tocoferóis e fitoesteróis)

**2ª Destilação:** Destila 32% (17 kg/h de ácidos graxos e voláteis) / Resíduo 68% (36 kg/h de tocoferóis e fitoesteróis)

**3ª Destilação:** Destila 16% (6 kg/h de ácidos graxos e voláteis) / Resíduo 84% (30 kg/h de tocoferóis e fitoesteróis)

**4ª Destilação:** Destila 85% (25,5 kg/h de tocoferóis e fitoesteróis) / Resíduo 15% (4,5 kg/h de fitoesteróis)

O 1º, 2º e 3º destiladores operam a 125°C e o 4º destilador opera a 185°C.

### Utilidades

As principais utilidades são:

- 1) água de resfriamento do condensador e das bombas difusoras;
- 2) fluido térmico para os evaporadores;
- 3) fluido de refrigeração dos *trapps* e
- 4) energia elétrica aos motores.

### Custo fixo: Investimento aproximado considerando-se 04 destiladores moleculares operando em série

Agora, considerando-se as frações que são separadas em cada estágio de destilação molecular descrito acima, pode-se determinar a alimentação de todos os equipamentos, onde a corrente de resíduo de um destilador é a alimentação do próximo destilador (Tabela VIII.1).

**Tabela VIII.1:** Custos Fixos: equipamentos

	Capacidade (kg/h)	Número de Unidades	Custo Total (US\$)
1° Destilador	100	1	400.000,00
2° Destilador	53	1	180.000,00
3° Destilador	36	1	180.000,00
4° Destilador	30	1	180.000,00
<b>Total</b>	219		<b>940.000,00</b>

### Custos Variáveis

Os custos variáveis são compostos da matéria-prima principal (o DDOS), água de resfriamento do condensador e das bombas difusoras, fluido térmico para os evaporadores, o fluido de refrigeração dos *trapps* e a energia necessária à execução do projeto (Tabela VIII.2).

O destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS) apresenta um preço de US\$2.400,00/ton, fornecido pela CEVAL (1996).

O custo da energia elétrica foi obtido pela ABRACE (Associação Brasileira dos Consumidores de Energia). As concessionárias brasileiras praticam um preço médio para consumidores industriais que oscila entre US\$30-50 por MW. O valor mais alto corresponde ao preço médio pago pelos clientes industriais que possuem um consumo constante de energia durante o dia, incluindo o horário de pico. Para a análise do processo em questão, o valor do custo unitário foi admitido US\$ 30/MW (Mendes, 2002).

O consumo de utilidades no processo de destilação molecular (energia elétrica, inclusive para os sistemas térmicos) representa aproximadamente 0,4 kW-h/kg de produto alimentado em cada destilador, ou seja: 88 KW-h para os 04 destiladores. Se a produtividade é de 30 kg/h de produto (tocoferóis, fitoesteróis e escaleno), o gasto da energia elétrica por kg destes materiais é de 3 kW/kg de produto.

**Tabela VIII.2: Apresentação dos Custos Variáveis**

	Consumo Anual	Custo Unitário (US\$)	Preço (US\$/ano)
DDOS (ton)	633,6	2.400,00	1.520.640,00
Energia (MW)	570,24	30,00	17.107,20
<b>Total</b>			<b>1.537.747,20</b>

**Produção Anual aproximada**

Foi considerado um processo contínuo, sendo que o que saía de um destilador, entrava no outro destilador. Foi considerado turno de 24 horas, 06 dias por semana e 12 meses.

Então:

$100 \text{ kg/h (matéria-prima)} \times 24\text{h}=2400 \text{ kg/dia} \times 22 \text{ dias}=52.800 \text{ kg/mês} \times 12 \text{ meses}= 633.600 \text{ kg/ano.}$

Se 100 kg/h de matéria-prima produz, aproximadamente, 30 kg/h de tocoferóis, fitoesteróis e escaleno, 633.600 kg/ano produzirá 190.080 kg/ano de tocoferóis, fitoesteróis e escaleno.

**Faturamento da Planta de Destilação Molecular**

O faturamento da planta pode ser proveniente da comercialização do tocoferol concentrado, dos esteróis e dos ácidos graxos extraídos, visto que esses materiais são utilizados como matérias-primas para indústrias de alimentos, farmacêutica e de cosméticos.

A produção de tocoferóis, esteróis e ácidos graxos foi calculada tomando, como base, a quantidade presente de cada um no destilado da desodorização do óleo de soja (Augusto, 1988). Por exemplo, os tocoferóis representam 8,50%, os ácidos graxos representam 70% e os esteróis 17,1%. O escaleno (4,4%), apesar de toda a sua importância, foi considerado como tendo o mesmo valor dos esteróis, devido ao fato de não apresentar preços cadastrados no banco de dados de comércio exterior, denominado Aliceweb (<http://alicesweb.desenvolvimento.gov.br> e <http://mdic.gov.br>).



Os custos anuais (US\$/ton) dos principais compostos do destilado da desodorização, incluindo os tocoferóis, os ácidos graxos (ácido linoléico) e os esteróis foram obtidos a partir das importações feitas de 1996 a 2003 (<http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br> e <http://mdic.gov.br> - Apêndice C) e estão apresentados a seguir (Tabela VIII.3).

**Tabela VIII.3:** Faturamento da Planta considerando a contribuição dos tocoferóis, esteróis, ácidos graxos e escaleno

	Produção (ton/ano)	Valor de Mercado (US\$/ton)	Faturamento (US\$/ano)
Tocoferóis <sup>a</sup>	53,86	21.424,77	1.153.938,11
Esteróis <sup>a</sup>	108,35	15.225,21	1.649.651,50
Ácidos graxos <sup>b</sup>	443,52	3.383,46	1.500.632,18
Escaleno <sup>a</sup>	27,88	15.225,21	424.478,85
<b>Total</b>			<b>4.728.700,64</b>

<sup>a</sup><http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br> e <http://mdic.gov.br> (Apêndice C).

<sup>b</sup> Mendes (2002).

De acordo com as tabelas VIII.1, VIII.2 e VIII.3, pôde ser observado que os investimentos, apesar de elevados, terão uma produção anual aproximada de 190.080kg/ano (US\$ 4.728.700,64/ano).

Vale ressaltar, que através deste estudo, com uma alimentação de 100 kg/h de DDOS, a produção foi de 25,5 kg/h de tocoferóis a 30% no último estágio, partindo-se de DDOS com 8,5% de tocoferóis e uma recuperação total de 90% (7,65 kg/h de tocoferóis).

O estudo de *scale-up* para o destilador centrífugo não foi realizado por ele não ter apresentado resultados tão satisfatórios para o processo em estudo, conforme comentado anteriormente.

### VIII.3. PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

Na literatura, são raras as informações publicadas sobre as implementações realizadas no processo de extração com fluido supercrítico em escala industrial. Isto se deve às dificuldades encontradas no que diz respeito à estimativa dos custos e aos fenômenos

como a transferência de massa e o equilíbrio. A maioria dos trabalhos encontrada na literatura relaciona apenas a quantidade de energia gasta durante os processos de extração de produtos naturais a partir de matrizes sólidas usando fluido supercrítico.

Mendes (2002) fez, em sua tese de doutorado, uma avaliação econômica do processo de concentração da Vitamina E usando CO<sub>2</sub> como fluido supercrítico. Neste estudo, foi feito um levantamento da literatura sobre este assunto, onde foram citados alguns trabalhos, conforme se seguem abaixo:

Sesti-Osséo e Reverchon (1994, 1997) estudaram o custo de três diferentes plantas de extração do óleo de soja usando CO<sub>2</sub> supercrítico. Os resultados foram apresentados em termos de energia gasta. Dentre os trabalhos que se destacam estão os de Sievers (1996, 1998) e de Sievers e Eggers (1996), que comparam os custos de energia do processo supercrítico com o processo convencional. Aplicando-se o reciclo do solvente ao extrator, reaproveitando a energia do processo, e fazendo uso da integração energética, provou-se que o gasto de energia do processo supercrítico é menor que o convencional (Mendes et al., 1999b).

Clavier et al. (1996) propõem uma planta industrial em batelada para a extração de óleos de matrizes sólidas. Foram consideradas duas plantas com capacidade de 7000 e 10700 kg extrato/ano, respectivamente. A primeira planta trabalha 5200 horas/ano com um consumo de dióxido de carbono de 50 ton/ano e a outra 8000 horas/ano com 75 ton/ano de consumo de CO<sub>2</sub>. A quantidade baixa de consumo de CO<sub>2</sub> deve-se à pequena quantidade de matéria-prima processada, 37,1 kg/h. O custo anual para o primeiro processo foi estimado em 5 milhões de francos franceses e o custo para o outro de 6,6 milhões. Esse é um dos poucos trabalhos que relacionam a importância da estimativa dos custos na análise de um processo de extração com fluido supercrítico.

A grande parte dos trabalhos que se preocupa com a estimativa dos custos refere-se à extração de produtos naturais a partir de matrizes sólidas. Diante disso, vários aspectos são levados em consideração, como a separação do soluto e, conseqüente, reciclo do solvente, já que o requerimento de energia é baseado em como o produto é recuperado do solvente, por redução da pressão ou por mudança na temperatura, o tamanho do extrator e do separador e, também, dos compressores e trocadores de calor necessários no processo de recompressão (Mendes, 2002).

Conforme foi abordado no estudo de simulação apresentado no Capítulo V, o processo de extração supercrítica para a recuperação de tocoferóis a partir do Destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS) fez uso dos seguintes equipamentos: 02 extratores supercríticos, 02 separadores, 02 compressores e 02 trocadores de calor.

A alimentação foi de 100 kg/h e a produção foi de 11,4990 kg/h de tocoferóis a 73,96 % e 14,7098 kg/h de fitoesteróis a 76,33% no último estágio, partindo-se de DDOS com 8,51% em tocoferóis e com uma recuperação total de 99,94% (8,5052 kg/h de tocoferóis). Considerando-se a corrente de fitoesteróis, partindo-se de DDOS com 17,05% em fitoesteróis, tem-se uma recuperação total de 65,85% (11,2277 kg/h de fitoesteróis). Considerando-se as informações de rendimento e produtividade obtidos no trabalho de simulação, tem-se:

Fração separada em cada etapa:

**1ª Extração:** No Extrato 1 há 69,6642 kg/h de ácidos graxos, 1,7749 kg/h de esteróis, 0,0003 kg/h de tocoferóis 1,7751 kg/h de escaleno e 799,7757 kg/h de CO<sub>2</sub>. / No Refinado 1 há 0,3758 kg/h de ácidos graxos, 15,2751 kg/h de esteróis, 8,5097 kg/h de tocoferóis, 2,6249 kg/h de escaleno e 0,2243 kg/h de CO<sub>2</sub>.

**2ª Extração:** No Extrato 2 há 1,0035 kg/h de ácidos graxos, 12,4176 kg/h de esteróis, 0,0045 kg/h de tocoferóis, 2,9818 kg/h de escaleno e 798,6728 kg/h de CO<sub>2</sub>. / No Refinado 2 há 0,0546 kg/h de ácidos graxos, 2,8813 kg/h de esteróis, 8,5052 kg/h de tocoferóis, 0,0311 kg/h de escaleno e 0,0268 kg/h de CO<sub>2</sub>.

Agora, considerando-se as frações que são separadas em cada estágio de extração acima, pode-se determinar a alimentação de todos os equipamentos:

**1º Extrator:** O extrator possui 10 estágios e tem capacidade de 900 kg/h. A temperatura de alimentação é de 100°C e a vazão de 100 kg/h. A temperatura do solvente é de 100°C e a vazão de 800 kg/h. A pressão de operação é de 35 MPa.

**2° Extrator:** O extrator possui 10 estágios e tem capacidade de 826,5795 kg/h. A temperatura de alimentação é de 99,84°C e a vazão de 27,0097 kg/h. A temperatura do solvente é de 38°C e a vazão de 799,5698 kg/h. A pressão de operação é de 30 MPa.

### Utilidades

As principais utilidades são:

- 1) fluido de refrigeração dos trocadores de calor;
- 2) energia elétrica.

De acordo com Mendes (2002), o gasto de energia anual é de 61.000 MW, ou seja, 9,628 MW-h. Considerando a produção de 1.292 ton/ano, tem-se 203,91 kg/h de tocoferóis e fitoesteróis. Desta forma, calcula-se o gasto de energia como sendo 0,0472 MW/kg de produto.

### **Custo fixo: Investimento aproximado considerando-se 02 extratores supercríticos, 02 separadores, 02 compressores e 02 trocadores de calor**

Para o cálculo dos custos dos equipamentos foi considerado o estudo feito por Mendes (2002), através de diversas correlações presentes na literatura (Tabela VIII.4). No entanto, foram consideradas as taxas de alimentação como sendo 100kg/h e de solvente como sendo 800 kg/h, de acordo com o processo simulado no Capítulo V.

**Tabela VIII.4:** Custos Fixos: equipamentos

	Capacidade (kg/h)	Número de Unidades	Custo Total (US\$)
1° Extrator	900	1	388.537,74
2° Extrator	827	1	356.841,48
1° Separador	873	1	18.317,22
2° Separador	815	1	17.102,15
Compressor de CO <sub>2</sub>	800	2	5.537.968,95
Tanque de CO <sub>2</sub>	800	1	52.377,77
Trocadores de calor	800	2	1.960.811,71
<b>Total</b>			<b>8.331.957,02</b>

### Custos Variáveis

Os custos variáveis são compostos da matéria-prima principal (o DDOS), fluido de refrigeração dos trocadores de calor, o solvente (CO<sub>2</sub>) e a energia necessária à execução do projeto (Tabela VIII.5).

O destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS) apresenta um preço de US\$2.400,00/ton, fornecido pela CEVAL (1996).

O custo do CO<sub>2</sub> foi considerado de 1 US\$/kg, valor fornecido pela White Martins e AGA S.A..Este preço pode variar muito, mas é praticado para grandes clientes com tanques estacionários e contratos de suprimento de longo prazo.

O custo da energia elétrica foi considerado de US\$ 30/MW, valor fornecido pela ABRACE (Associação Brasileira dos Consumidores de Energia). De qualquer forma, fica evidente que um consumo tão elevado de energia representa uma variável importante do processo, devendo ser feito um estudo de sensibilidade da variação desse parâmetro em relação aos custos do processo.

**Tabela VIII.5: Apresentação dos Custos Variáveis**

	Consumo Anual	Custo Unitário (US\$)	Preço (US\$/ano)
DDOS (ton)	633,6	2.400,00	1.520.640,00
CO <sub>2</sub> (kg)	45.152	1,00	45.152,00
Energia (MW)	8.971,78	30,00	269.153,40
<b>Total</b>			<b>1.834.945,40</b>

### Produção Anual aproximada

Foi considerado, também, um processo contínuo, considerando um turno de 24 horas, 06 dias por semana, e 12 meses.

Então:

100 kg/h (matéria-prima) × 24h=2400 kg/dia × 22 dias=52.800 kg/mês × 12 meses= 633.600 kg/ano.

Se 100 kg/h de matéria-prima produz, aproximadamente, 30 kg/h de tocoferóis, fitoesteróis e escaleno, 633.600 kg/ano produzirá 190.080 kg/ano de tocoferóis, fitoesteróis e escaleno.

### Faturamento da Planta de Extração Supercrítica

Conforme já citado anteriormente, a produção de tocoferóis, esteróis e ácidos graxos foi calculada tomando, como base, a quantidade presente de cada um no destilado da desodorização do óleo de soja (Augusto, 1988). Por exemplo, os tocoferóis representam 8,51%, os ácidos graxos representam 70% e os esteróis 17%. O escaleno (4,4%), apesar de toda a sua importância, foi substituído pelos esteróis devido ao fato de não apresentar preços cadastrados no banco de dados de comércio exterior, denominado Aliceweb (<http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br> e <http://mdic.gov.br>).

Os custos anuais (US\$/ton) dos principais compostos do destilado da desodorização, incluindo os tocoferóis, os ácidos graxos (ácido linoléico) e os esteróis foram obtidos a partir das importações feitas de 1996 a 2003 (<http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br> e <http://mdic.gov.br> - Apêndice C).

No entanto, a recuperação de tocoferóis foi de 99,94%, pois partiu-se de 8,51 kg/h e obteve-se 8,5052 kg/h. Quando se considera a pureza, tem-se tocoferóis a 73,96%, sendo que no Refinado 2 também se encontra ácidos graxos (0,0546 kg/h), fitoesteróis (2,8813 kg/h), escaleno (0,0311 kg/h) e CO<sub>2</sub> (0,0268 kg/h).

Com relação aos fitoesteróis, a recuperação foi de 65,85%, pois partiu-se de 17,05 kg/h e obteve-se 11,2277 kg/h. Quando se considera a pureza, tem-se fitoesteróis a 76,33%, sendo que na corrente *Bottomflash* 2 também se encontra ácidos graxos (0,9571 kg/h), tocoferóis (0,0041 kg/h), escaleno (1,3478 kg/h) e CO<sub>2</sub> (1,1731 kg/h).

Da mesma forma que para o processo de destilação molecular, a Tabela VIII.6 apresenta o faturamento da planta, considerando a contribuição dos tocoferóis, esteróis, ácidos graxos e escaleno.

**Tabela VIII.6:** Faturamento da Planta considerando a contribuição dos tocoferóis, esteróis e ácidos graxos

	Produção (ton/ano)	Valor de Mercado (US\$/ton)	Faturamento (US\$/ano)
Tocoferóis <sup>a</sup>	53,86	21.424,77	1.153.938,11
Esteróis <sup>a</sup>	108,35	15.225,21	1.649.651,50
Ácidos graxos <sup>b</sup>	443,52	3.383,46	1.500.632,18
Escaleno <sup>a</sup>	27,88	15.225,21	424.478,85
<b>Total</b>			<b>4.728.700,64</b>

<sup>a</sup><http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br> e <http://mdic.gov.br> (Apêndice C)

<sup>b</sup> Mendes (2002)

Analisando o processo de extração supercrítica, pode ser observado que os investimentos com este processo são bem mais elevados do que para o processo de destilação molecular. A produção anual aproximada será, também, de 190.080 kg/ano de tocoferóis, fitoesteróis e escaleno (US\$ 4.728.700,64/ano). No entanto, através deste estudo que leva em conta a simulação do processo de extração supercrítica, os produtos de interesse são obtidos com maior pureza e produtividade do que os obtidos por destilação molecular (a recuperação de tocoferóis foi de 99,94% e pureza de 73,96% e a recuperação de fitoesteróis foi de 65,85% e a pureza de 76,33%).

#### VIII.4. DESTILAÇÃO MOLECULAR *versus* EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

Como o objetivo deste trabalho é a comparação de ambos os processos para a recuperação de tocoferóis, a partir do Destilado da Desodorização do Óleo de Soja, são mostrados, abaixo, na Tabela VIII.7, os dados para fins de comparação.

Como foi estudado, os dois processos necessitam de DDOS como matéria-prima e produzem, principalmente, tocoferóis e fitosteróis. Desta maneira, serão levados em conta para a comparação, os itens que diferem entre os processos, como: o preço dos equipamentos, preço do CO<sub>2</sub> (no processo de Extração Supercrítica), produtividade e pureza dos produtos.

**Tabela VIII.7:** Comparação entre os processos de Destilação Molecular e Extração Supercrítica

<b>Itens</b>	<b>Destilação Molecular</b>	<b>Extração Supercrítica</b>
Preço dos Equipamentos (US\$)	940.000,00	8.331.957,02
Preço do Solvente-CO <sub>2</sub> (US\$/kg)	-	1.834.945,40
Preço da Energia (US\$/kW)	17.107,20	269.153,40
Produtividade		
-Tocoferóis (kg/h)	7,6500	8,5052
-Fitoesteróis (kg/h)	4,5000	11,2277
Pureza		
-Tocoferóis (%)	30	74
-Fitoesteróis (%)	100	76

No processo de extração supercrítica, pode ser observado que os investimentos com este processo são bem mais elevados do que para o processo de destilação molecular para a mesma produção anual que será de 190.080 kg/ano de tocoferóis, fitoesteróis e escaleno.

No processo de extração supercrítica, os custos com compressão representam grande parte do custo total da planta, sendo este, inevitavelmente, superior ao custo de uma planta de um processo convencional. A etapa no processo supercrítico de reciclo do solvente, no caso o CO<sub>2</sub>, é uma das principais que encarece muito o processo devido aos custos que envolvem compressores e trocadores de calor (Mendes, 2002).

Fazendo-se uma breve análise de sensibilidade, a simulação do processo de extração supercrítica indicou algumas variáveis que poderiam influenciar no desempenho econômico da planta, como por exemplo, o reciclo de CO<sub>2</sub>, o preço da energia e os preços da matéria-prima (o DDOS) e dos produtos obtidos (tocoferóis, fitoesteróis, ácidos graxos e escaleno). Este tipo de análise é necessário, pois no estágio preliminar da avaliação econômica alguns dados podem ser precários ou de baixa confiabilidade, comprometendo, assim, o desempenho econômico da planta.

De acordo com Mendes (2002), comparando os dois processos, com e sem reciclo de CO<sub>2</sub>, observa-se que os dois são processos rentáveis. Todavia, o processo sem reciclo de CO<sub>2</sub> apresenta um tempo de retorno menor que o processo com reciclo de CO<sub>2</sub>. Isso é



esperado, já que a etapa do reciclo chega a representar cerca de 80% do custo total da unidade.

A variação do preço da energia pode afetar o valor do custo variável do processo. Com isso, o desempenho econômico do processo pode variar ou até mesmo ficar comprometido. No entanto, Mendes (2002) mostrou que a influência do preço da energia elétrica no tempo de retorno da proposta é mínima, não afetando o desempenho econômico do processo.

O preço do DDOS também influencia bastante o desempenho econômico do processo, devido aos altos custos dos produtos de alto valor agregado nele contidos.

Assim como os preços das matérias-primas afetam o desempenho econômico da planta, o preço dos produtos obtidos com a extração também afeta. Dessa forma, há um preço mínimo para venda dos tocoferóis, onde para preços inferiores ao preço mínimo, o processo não é viável. Já para os esteróis, para qualquer valor do preço de venda, o processo é viável economicamente (Mendes, 2002).

Para finalizar, seria necessária a confirmação dos estudos feitos via simulação, através de experimentos e, também, a avaliação de mais alguns fatores para, assim, poder afirmar que a destilação molecular é o processo mais indicado para a recuperação de tocoferóis, a partir do destilado da desodorização do óleo de soja.

## VIII.5. CONCLUSÃO

Este trabalho mostrou que a Destilação Molecular e a Extração Supercrítica são duas tecnologias poderosas de separação, principalmente, quando se refere à recuperação de produtos complexos, termicamente sensíveis de elevado peso molecular, como é o caso dos tocoferóis, normalmente presentes em matéria-prima natural ou em subprodutos da agroindústria.

O processo de destilação molecular apresentou algumas vantagens frente ao processo de extração supercrítica, já que não faz uso de solvente, nem de compressores e trocadores de calor. Os custos com compressão representam grande parte do custo total da planta. A etapa no processo supercrítico de reciclo do solvente, no caso o CO<sub>2</sub>, é uma das

principais que acaba encarecendo muito o processo, devido aos compressores e trocadores de calor.

No processo de extração supercrítica, os produtos de interesse são obtidos com maior pureza e produtividade do que os obtidos por destilação molecular (a recuperação de tocoferóis foi de 99,94% e pureza de 73,96% e a recuperação de fitoesteróis foi de 65,85% e a pureza de 76,33%).

Seria necessária a confirmação dos estudos feitos via simulação e, também, a avaliação de mais alguns fatores para, assim, poder afirmar que a destilação molecular é o processo mais indicado para a recuperação de tocoferóis, a partir do destilado da desodorização do óleo de soja.

# **CAPÍTULO IX**

## **CONCLUSÕES, SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS E PRODUÇÃO CIENTÍFICA**

### **IX.1. INTRODUÇÃO**

Neste capítulo, serão apresentadas as conclusões tiradas a partir dos processos estudados e resultados obtidos. Serão propostas algumas sugestões para trabalhos futuros e, também, serão apresentados os frutos deste trabalho de tese, que foram os trabalhos publicados.

### **IX.2. CONCLUSÕES**

De acordo com os resultados apresentados, de uma maneira geral, todos os objetivos propostos inicialmente foram alcançados.

Inicialmente, com a exploração e a montagem do processo de Extração Supercrítica no Simulador Comercial de Processos HYSYS, para a separação etanol/água foi possível a familiarização com o simulador, para levantamento dos problemas que poderiam aparecer na representação do processo de extração supercrítica. Com isso, estudos de outros sistemas serão possíveis com a metodologia desenvolvida neste trabalho.

Devido ao fato dos compostos de interesse serem moléculas bastante complexas, houve a necessidade da criação dos componentes hipotéticos no Simulador Comercial de Processos HYSYS para poder representá-las pelo Método de Contribuição de Grupos UNIFAC, fazendo-se uso desta ferramenta disponível no simulador.

Com este trabalho de tese, foi possível contribuir para o desenvolvimento tecnológico nacional, já que foram estudadas aplicações de duas “tecnologias limpas” que eram, no país, ainda pouco conhecidas, contribuindo, assim, para um melhor aproveitamento de subprodutos oriundos da agroindústria nacional, como é o caso do DDOS, na recuperação de compostos de elevada importância: os tocoferóis e os fitoesteróis e, também, o aproveitamento do óleo de palma produzido no país, na recuperação de beta-carotenos.

Foi desenvolvido o processo completo de Extração Supercrítica (incluindo recuperação e reciclo do solvente) para a recuperação de tocoferóis e para a recuperação de carotenos, usando  $\text{CO}_2$  ou  $\text{CO}_2$ /etanol, como solvente supercrítico, respectivamente. A destilação molecular mostrou-se mais efetiva na recuperação de beta-carotenos, enquanto que a extração supercrítica foi mais efetiva na recuperação dos tocoferóis. Com este estudo, observou-se que foi também possível recuperar os ésteres etílicos, que também é conhecido como biodiesel.

Na parte de Destilação Molecular, foi apresentado o desenvolvimento do processo para a recuperação de tocoferóis, a partir do DDOS Bruto.

Primeiramente, houve a necessidade de calcular e estimar várias propriedades físicas, termodinâmicas e de transporte da mistura e dos componentes presentes na matéria-prima que será introduzida no Simulador DISMOL, no caso, propriedades do DDOS bruto. Algumas destas propriedades, tais como, temperatura crítica, volume crítico, pressão crítica e fator acêntrico, foram obtidas através da criação de grupos hipotéticos no Simulador Comercial de Processos HYSYS, uma vez que eles já tinham sido criados para o estudo do processo de Extração Supercrítica. Como dificuldades encontradas, vale ressaltar que vários componentes utilizados na simulação não tinham todas as suas propriedades físico-químicas disponíveis na literatura, tendo que ser estimadas ou preditas, conforme apresentado neste trabalho de tese. Outra dificuldade foi em relação ao conhecimento de todos os componentes presentes no DDOS ou óleo de palma. Por exemplo, os componentes

voláteis, representando um montante de 6 a 10% do DDOS, são muitos e, portanto, pelas pequenas quantidades de cada um, não foram possíveis de serem considerados na simulação, podendo ter tido uma pequena influência nos resultados da simulação. Porém, ainda assim, os resultados obtidos podem ser considerados representativos, devido ao cuidado ao se considerar a maior abrangência possível nos cálculos.

Como os tocoferóis destilam em condições similares às dos ácidos graxos, a recuperação dos tocoferóis em um único estágio de destilação não será possível. No caso, o processo irá requerer mais de um estágio de destilação e operação em mais de uma temperatura para obter o produto desejado.

Cabe ressaltar, também, que cada destilador molecular apresenta desempenho diferente, dependendo do caso a ser estudado. Em sistemas onde há a necessidade de elevadas taxas de destilação, que é o caso da concentração de beta-carotenos a partir do óleo de palma, o destilador molecular centrífugo é o indicado. Contudo, em sistemas onde se deve separar componentes que apresentam características semelhantes, principalmente em termos de peso molecular e pressão de vapor, o destilador molecular de filme descendente apresenta melhor desempenho.

Para finalizar, foi feita uma comparação entre os processos estudados, extração supercrítica e destilação molecular, para a recuperação de tocoferóis a partir do DDOS. Foi uma comparação breve, destacando os pontos mais relevantes para a comparação entre os processos estudados. O processo de destilação molecular apresentou algumas vantagens frente ao processo de extração supercrítica, já que não faz uso de solvente, nem de compressores e trocadores de calor. Os custos com compressão representam grande parte do custo total da planta. A etapa do reciclo do solvente no processo supercrítico, no caso o CO<sub>2</sub>, é uma das principais que acaba encarecendo muito o processo, devido aos compressores e trocadores de calor. No processo de extração supercrítica, os produtos de interesse são obtidos com maior pureza e produtividade do que os obtidos por destilação molecular. Em compensação, o custo fixo para aquisição de equipamentos para o processo de destilação molecular é bem menor que para o processo de extração supercrítica. Seria necessária a confirmação dos estudos feitos via simulação e, também, a avaliação de mais alguns fatores para, assim, poder afirmar que a destilação molecular é o processo mais indicado para a recuperação de tocoferóis, a partir do DDOS Bruto.

### IX.3. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros nesta linha de pesquisa, incluem-se os seguintes itens:

- Comparar os dados simulados com os dados experimentais do destilador molecular pertencente ao Projeto FAPESP 00/11507-9;
- Utilizar os desenvolvimentos de simulação para ambos os processos, na separação/recuperação de outros produtos.

### IX.4. PRODUÇÃO CIENTÍFICA (de agosto/1999 a julho/2004)

#### IX.4.1. Publicações em Congressos , Reuniões e Encontros Nacionais e Internacionais (resumos e artigos completos)

BATISTELLA,C.B., MORAES,E.B. E MACIEL,M.R.W., Um Procedimento de *Scale-Up* para Destiladores Moleculares Centrífugo e de Filme Descendente, , *XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ)*, 24-27 de setembro, 2000, Águas de São Pedro-SP.

BATISTELLA,C.B., MORAES,E.B. E MACIEL,M.R.W., Molecular Distillation Process for Recovering Biodiesel and Carotenoids from Palm Oil, *23<sup>th</sup> Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals*, May 04-07, 2001, Breckenridge, CO, EUA. (resumo)

BATISTELLA,C.B., MORAES,E.B. E MACIEL,M.R.W., Molecular Distillation: Rigorous Modeling and Simulation for Recovering Vitamin E from Vegetal Oils, *23<sup>th</sup> Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals*, May 04-07, 2001, Breckenridge, CO, EUA. (resumo)

MORAES,E.B.; VASCONCELOS, C.J.G. e MACIEL,M.R.W., Simulation of the Supercritical Extraction Process to water/ethanol system using the commercial process simulator HYSYS, *The fifth Italian Conference on Chemical and Process Engineering (ICheaP-5)*, Florence, May, 20-23, 2001a, p. 727-730.

- BATISTELLA,C.B., MORAES,E.B. E MACIEL,M.R.W., Optimization of Molecular Distillators (Falling Film and Centrifugal): Design and Operating Conditions, **3<sup>rd</sup> European Congress of Chemical Engineering (ECCE)**, Nuremberg – Alemanha, 2001. (Chemie Ingenieur Technik, v.73, n.6, p.646).
- MORAES,E.B.; VASCONCELOS, C.J.G. e MACIEL,M.R.W., Simulation of the Supercritical Extraction Process applied to azeotropic mixture, **IV Encontro Brasileiro de Fluidos Supercríticos**, 09-11 de outubro, 2001c, Salvador-BA, p. 550-554.
- MORAES,E.B.; VASCONCELOS, C.J.G. e MACIEL,M.R.W., Simulation and Optimization of the Supercritical Extraction Process applied to complex mixture, **6<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering**, 23-27 September, Melbourne-Austrália, 2001b.
- MORAES,E.B., Estudo dos Processos de Destilação Molecular para obtenção de alfa-tocoferol (vitamina E) e da extração supercrítica para obtenção de alfa-tocoferol e beta-caroteno (pró-vitamina A), **II EPFEQ**, 18-19 de outubro de 2001 (resumo).
- MORAES, E.B. e MACIEL, M.R.W., Estudo do processo de extração supercrítica para a recuperação de etanol, **XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ)**, 2002, Natal-RN.
- MORAES, E. B., BATISTELLA, C.B., TORRES ALVAREZ, M.E., MACIEL FILHO, R. e MACIEL, M.R.W., Recovery of Tocopherols through Molecular Distillation Process, **25<sup>th</sup> Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals**, May 04-07, 2003, Breckenridge, CO, EUA. (resumo)
- BATISTELLA, C.B.; MORAES, E.B.; MACIEL, M.R.W., Experimental and Simulated Elimination Curves For Recovering Carotenoids From Vegetal Oil Through Molecular Distillation Process, **The sixth Italian Conference on Chemical and Process Engineering (ICheaP-6)**, junho/2003, (Chemical Engineering Transactions), p.569-574.
- MORAES, E. B., TORRES ALVAREZ, M.E. e WOLF MACIEL, M. R., Development of a Supercritical Extraction Process for vitamins recovering, **V Encontro Brasileiro de Fluidos Supercríticos**, 21-24 de abril, 2004b, Florianópolis-SC.

#### IX.4.2. Publicações em revistas especializadas

BATISTELLA,C.B., MORAES,E.B. E MACIEL,M.R.W., Comparing Centrifugal and Falling Film Molecular Stills using Reflux and Cascade for Fine Chemical Separations, *Computers and Chemical Engineering Supplement*, 1999, p.S767-S770.

BATISTELLA, C.B.; MORAES, E.B.; MACIEL FILHO, R. E MACIEL, M.R.W., 2002, Molecular Distillation Process for recovering biodiesel and carotenoids from palm oil , *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v.98, p.1149-1159.

BATISTELLA, C.B.; MORAES, E.B.; MACIEL FILHO, R. E MACIEL, M.R.W., 2002, Molecular Distillation-Rigorous modeling and simulation for recovering vitamin E from vegetal oils, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v.98, p.1187-1206.

MORAES, E. B., BATISTELLA, C.B., TORRES ALVAREZ, M.E., MACIEL FILHO, R. e MACIEL, M.R.W., Evaluation of Tocopherols Recovery Through Simulation of Molecular Distillation Process, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v.113-116, p.689-711, 2004a.

#### IX.4.3. Publicações como capítulo de Livro

BATISTELLA,C.B., MORAES,E.B., MACIEL,M.R.W., MACIEL FILHO, R., 2000a, Strategy and Mathematical Development for Scale-Up of Molecular Distillators for Recovering Carotenoids from Palm Oil, In: PIERUCCI, S., **European Symposium on Computer Aided Process Engineering-10**, Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands, p.505-510.

#### IX.4.4. Participação em Congressos , Reuniões e Encontros Nacionais e Internacionais

- XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ), 24-27 de setembro, 2000, Águas de São Pedro-SP.
- 6<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering, 23-27 September 2001, Melbourne-Austrália.
- IV Encontro Brasileiro de Fluidos Supercríticos, 09-11 de outubro, 2001, Salvador-BA, p. 550-554.



- II EPFEQ, 18-19 de outubro de 2001, Campinas-SP.
- XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ), 2002, Natal-RN.
- 25<sup>th</sup> Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals, May 04-07, 2003, Breckenridge, CO, EUA.

#### **IX.4.5. Patente**

BATISTELLA,C.B., MORAES,E.B., MACIEL,M.R.W., Processo para produção de álcoois de lanolina com etapas adicionais para obtenção de ácidos de Lanolina, PI9905416, 1999.

#### **IX.4.6. Programa de Estágio Docente - PED**

- 1) Programa de Estágio Docente na Atividade Supervisionada de Apoio a Docência- período de 05/03/2001 a 10/07/2001, na disciplina EQ 984 – Otimização de Processos de Separação e Impactos Ambientais.
- 2) Programa de Estágio Docente na Atividade Supervisionada de Apoio a Docência- período de 06/08/2001 a 11/12/2001, na disciplina IQ 818 – Processos de Separação Difusionais.

#### **IX.4.7. Participação em Projetos de Pesquisa referentes ao Processo de Destilação Molecular**

Estudos e Experimentos de Processos para a Concentração de Tocoferóis e Fitoesteróis a Partir de Fontes Naturais por meio da Destilação Molecular (Projeto FAPESP n° 00/11507-9).

Desenvolvimento de Metodologia para Obtenção e Caracterização de Frações Pesadas de Petróleo, bem como a Extensão da Curva PEV através da Destilação Molecular (Projeto CENPES/UNICAMP/FINEP).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBOUD, O.K., DE FILIPPI, R.P., GOKLEN, K.E., MOSES, J.M. *Critical fluid extraction of organics from water. Vol.II: Experimental*. DOE/CS/40250-T1-vol.2, DE84 015182, DOE(USA), 1984.

ABOISSA ÓLEOS VEGETAIS, Disponível em:  
<<http://www.aboissa.com.br/palma/cotdia.htm>>, Acesso em: 10/07/2004.

ABOISSA ÓLEOS VEGETAIS, Disponível em:  
<<http://www.aboissa.com.br/palma/palma10.htm>>, Acesso em: dia 15/06/2004.

ADRIAN, T., WENDLAND, M., HASSE, H., MAURER, G. High-pressure multiphase behaviour of ternary systems carbon dioxide-water-polar solvent: review and modeling with the Peng-Robinson equation of state, *Journal of Supercritical Fluids*, v.12, p.185-221, 1998.

ALICEWEB, Disponível em: <<http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br>>, Acesso em: 06/12/2003.

ALLINGER, N.L., CAVA, M.P., DE JONGH, D.C., JOHNSON, C.R., LEBEL, N.A., STEVENS, C.L., Química Orgânica, 2a Edição, Editora Guanabara, Rio de Janeiro, 1978.

ALMEIDA, M.E.M. *Obtenção de concentrado de tocoferóis a partir do destilado da desodorização do óleo de soja*, Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP - Campinas-SP, 2000, Tese (Doutorado).

AMES, S.R. Industrial preparations and production estimation in foods and foods supplements, occurrence in foods. In. SEBREL SR, HARRIS, R.S., *The Vitamins*. 2 ed. New York: Acad Press, v.5, p.225-233, 1972.

ARAÚJO, M.E., FERREIRA, S.R.S., MEIRELES, M.A. Simulação do Fracionamento do sistema CO<sub>2</sub> Supercrítico/DDOS com a Equação de Peng-Robinson, *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Rio de Janeiro, p.1277-1282, 1996.

- AUGUSTO, M.M.M. *Obtenção e caracterização de um concentrado de tocoferóis (Vitamina E) a partir do destilamento da desodorização do óleo de soja*, Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP - Campinas-SP, 1988, Dissertação (Mestrado).
- BAIRD, J.L. *System for the Purification of Vitamin E*, USP 5.658.433, 1997.
- BALL, G.F.M. *Fat soluble vitamin assays in food analysis: a comprehensive review*. London: Elsevier, 326p, 1988.
- BARNICKI, S.D. SUMNER Jr, C.E., WILLIAMS, H.C. *Process for the Production of Tocopherol Concentrates*. USP 5.512.691, 1996.
- BARNICKI,S.D., SUMNER Jr,C.E., WILLIAMS III, H.L.C. *Process for the Production of Tocotrienol/Tocopherol blend Concentrates*, USP 5.660.691, 1997.
- BARRERA-ARELLANO,D. *Processamento do óleo de soja para obtenção de vitamina E*, LOG, FEA, UNICAMP, 1998 (Exame de Qualificação de Doutorado).
- BATISTELLA, C.B. *Modelagem e Simulação de Destiladores Moleculares de Filme Descendente e Centrífugo*”, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP - Campinas-SP, 1996, Dissertação (Mestrado).
- BATISTELLA, C.B., *Tecnologia da Destilação Molecular: da Modelagem Matemática à obtenção de Dados Experimentais aplicados a produtos de Química Fina.*, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP - Campinas-SP, 1999, Tese (Doutorado).
- BATISTELLA,C.B., MACIEL,M.R.W. Modelagem e Simulação de um Destilador Molecular Centrífugo. *IV Congresso Argentino de Ingenieria Quimica*, Santa Fé, Argentina, 18 a 20 de outubro, 1994.
- BATISTELLA C.B., MACIEL M.R.W. Modeling, Simulation and Analysis of Molecular Distillators: Centrifugal and Falling Film. *Computers Chemical Engineering*, v.20, Suppl., p.S19-S24, 1996a.
- BATISTELLA, C.B., MACIEL, M.R.W. Modeling, Simulation and Analysis of Molecular Distillators: Centrifugal and Falling Film, *6<sup>th</sup> European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, May 26-29, Athens, Greece, 1996b.

- BATISTELLA, C.B., MACIEL, M.R.W. "Application of Molecular Distillation on the Fine Chemical Separations". *12<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering*, Phaga, Czech Republic, August 25-30, 1996c.
- BATISTELLA, C.B., MACIEL, M.R.W. Comparison Between Falling Film and Centrifugal Molecular Distillators for Separation of Fine Chemicals, *3<sup>er</sup> Congreso Interamericano de Computacion Aplicada a la Industria de Procesos*, CAIP'96, Cordoba, 12-15 Novembro, Argentina, 1996d.
- BATISTELLA, C.B., MACIEL, M.R.W. Comparing Centrifugal Molecular Still Using Reflux and Cascade. *The First European Congress on Chemical Engineering*, Florence, Italy, May 4-7, 1997a.
- BATISTELLA, C.B., MACIEL, M.R.W. "Obtenção de Beta-Carotenos a Partir do Óleo de Palma através da Destilação Molecular", *1<sup>o</sup> Congresso de Ingenieria de Procesos del Mercosur*, 1-4 Setembro, Bahia Blanca, Argentina, 1997b.
- BATISTELLA, C.B., MACIEL, M.R.W. Recovery of Carotenoids from Palm Oil by Molecular Distillation. *Computers Chemical Engineering*, v. 22. , Suppl., pp. S53-S60, 1998.
- BATISTELLA, C.B., MORAES, E.B., WOLF MACIEL, M.R. Experimental and Simulated Elimination Curves For Recovering Carotenoids From Vegetal Oil Through Molecular Distillation Process, *The sixth Italian Conference on Chemical and Process Engineering (ICheaP-6)*, Chemical Engineering Transactions, p.569-574, junho/2003.
- BATISTELLA, C.B.; MORAES, E B., MACIEL, M.R.W. Modelagem do Destilador de Filme Descendente e Validação com Dados Experimentais. *Congresso Interamericano de Engenharia Química*. 7-10 de Dezembro, Puerto Rico, 1998.
- BATISTELLA, C.B.; MORAES, E.B., MACIEL, M.R.W. Comparing Centrifugal and Falling Film Molecular Stills using Reflux and Cascade for Fine Chemical Separations, *Comput. Chem. Eng. Supple.*, S767-S770, 1999.
- BATISTELLA, C.B.; MORAES, E.B.; MACIEL FILHO, R. E MACIEL, M.R.W. Molecular Distillation-Rigorous modeling and simulation for recovering vitamin E from vegetal oils, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v.98, p.1187-1206, 2002a.

- BATISTELLA, C.B.; MORAES, E.B.; MACIEL FILHO, R. E MACIEL, M.R.W. Molecular Distillation Process for recovering biodiesel and carotenoids from palm oil , *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v.98, p.1149-1159, 2002b.
- BATISTELLA,C.B., MORAES,E.B., WOLF-MACIEL,M.R., MACIEL FILHO, R. Strategy and Mathematical Development for Scale-Up of Molecular Distillators for Recovering Carotenoids from Palm Oil, In: PIERUCCI, S., *European Symposium on Computer Aided Process Engineering-10*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands, p.505-510, 2000a.
- BATISTELLA,C.B., MACIEL,M.R.W., MACIEL FILHO,R. Rigorous modeling and simulation of molecular distillators: development of a simulator under conditions of non ideality of the vapor phase, *Computers and Chemical Engineering*, v.24, p.1309-1315, 2000b.
- BAUERNFEIND,J.C. Tocopherol content of food and influencing factors, *Crit. Rev.Food Sci.*, v.8, n.4, p.337-382, 1977.
- BAUERNFIELD, J.C. *Tocopherols in food*, New York, Marcel Dekker, p 99-167, 1980.
- BHANDARKAR, M., FERRON, J.R. Transport Process in Thin Liquid Films during High-Vacuum., *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.27, p.1016, 1988.
- BONDIOLI,P., MARIANI,C., LANZANI,A., FEDELI,E., MOSSA,A., MULLER,A. Lampante Olive Oil Refining with Supercritical Carbon Dioxide, *JAACS*, v.69, p.477-480, 1992.
- BONDIOLI,P., MARIANI,C., LANZANI,A., FEDELI,E., MULLER,A. Squalene Recovery from Olive Oil Deodorizer Distillates, *JAACS*, v.70, n.8, p.763-766, 1993.
- BOUGEOIS, C. *Determination of Vitamin E: Tocopherols and Tocotrienols*. London, Elsevier Applied Science, p.1-7, 1992.
- BREKKE,O.L. Edible Oil Processing, In: ERICKSON,D.R.; PRYDE,E.H.; BREKKE,O.L.; MOUNTS,T.L.; FALB,R.A. *Handbook of Soy Oil Processing and Utilization.*, ASA-AOC Champaign, 4<sup>th</sup>ed., p 67, 1987a.
- BREKKE,O.L. Bleaching, In: ERICKSON,D.R.; PRYDE,E.H.; BREKKE,O.L.; MOUNTS,T.L.; FALB,R.A. *Handbook of Soy Oil Processing and Utilization*. ASA-AOC Champaign, 4<sup>th</sup>ed., p 105, 1987b.

- BRIGNOLE,E.A. Instituted for Kemiteknik, Danmakrs Tekniske Hojskole, Lyngby, Tese (Doutorado), 1985.
- BRIGNOLE,E.A., ANDERSEN,P.M., FREDENSLUND,A. Supercritical Fluid Extraction of Alcohols from Water, *Ind. Eng. Chem.Res.*, v.26, p.254-261, 1987.
- BRIGNOLE,E.A., SKJOLD-JORGENSEN, S., FREDENSLUND,A. Application of a local composition equation of state to supercritical fluid phase equilibrium problem, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v.88, p.801, 1984.
- BRIGNOLI,C.A., KINSELLA,J.E., WEIHRAUCH,J.L. Comprehensive evaluation of fatty-acids in foods.5.Unhydrogenated fats and oils, *J.Am.Diet.Assoc.*, v.68, n.3, p.224-229, 1976.
- BROWN, C.G., et al. *Tocopherols and sterols*. USP 3.153.054, 1964.
- BRUIN,S. Velocity Distributions in a Liquid Film Flowing over a Rotating Conical Surface, *Chem. Eng. Scien.*, v.24, p.1647-1654, 1969.
- BRUNNER,G. Industrial process development Countercurrent multistage gas extraction (SFE) processes, *The Journal of Supercritical Fluids*, v.13, p. 283-301, 1998.
- BRUNNER,G., KREIM,K. Separation of Ethanol from Aqueous Solutions by Gas Extraction, *German Chemical Engineering*, v.9, p. 246-250, 1986.
- BRUNNER,G., MALCHOW,T., STÜRKEN,K., GOTTSCHAU,T. Separation of Tocopherols from Deodorizer Condensates by Countercurrent Extraction with Carbon Dioxide, *Journal of Supercritical Fluids*, v.4, p.72-80, 1991.
- BURRI,B.J., NEIDLINGER,T.R., LO,A.O., KWAN,C., WONG,M.R. Supercritical fluid extraction and reversed-phase liquid chromatography methods for vitamin A and  $\beta$ -carotene, Heterogeneous distribution of vitamin A in the liver, *Journal of Chromatography A*, v.762, p.201-206, 1997.
- BURROWS, G. *Molecular Distillation.*, Oxf. Univ. Press (Oxford), 1960.
- BURTON, G.W., et al. Vitamin E: The only Lipid Soluble Chain Breaking Antioxidant in Human Blood Plasma and Erythrocyte Membranes, *Archicle of Biochemistry and Biophysyology*, v.21, p. 281-290, 1983.

- CADONI,E., DE GIORGI,M.R., MEDDA,E., POMA,G. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of lycopene and  $\beta$ -carotene from ripe tomatoes, *Dyes and Pigments*, v.44, p. 27-32, 2000.
- CARNAHAN,B., LUTHER,H.A., WILKES,J.O. *Applied Numerical Methods*, John Wiley & Sons, Inc. (New York), 1969.
- CARPENTER Jr.,A.P. Determination of Tocopherols in Vegetable Oils, *JAOCS*, v.56, p.668-671, 1979.
- CATCHPOLE,O.J., VON KAMP,J.C., Phase Equilibrium for the extraction of squalene from Shark Liver Oil using supercritical carbon dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.36, p.3762-3768, 1997.
- CEVAL, 1996, <http://www.ceval.com.br>
- CHANG, C.J., RANDOPH, A.D. Precipitation of microsize organic particles from supercritical fluids, *AIChE Journal*, v.35, n.11, p. 1876-1882, 1989.
- CHANG,C.J., CHANG,Y.F., LEE,H.Z., LIN,J.Q., YANG,P.W. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of High-value Substances from Soybean Oil Deodorizer Distillate, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v.39, n.12, p.4521-4525, 2000.
- CHANG,C.J., LEE,H.Z., LEE,M.S., YANG,P.W. Enhancement of Concentration Factor of Tocopherols in Soybean Scum Oil by Using Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction, *6<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering*, Melbourne - Australia, 2001.
- CLARK, J.P., HUNSICKER, J.C., MEGREMIS, C.J. Tocopherols nature's antioxidante *Food Austrália*, v.42, n.6, p.262-263, 1990.
- CLAVIER,J.Y., MAJEWSKI,W., PERRUT,M. Extrapolation from Pilot Plant to Industrial Scale SFE: A case study, *High Pressure Chemical Engineering*, p.639-644, 1996.
- COCERO,M.J., GONZÁLEZ,S., PÉREZ,S., ALONSO,E., Supercritical extraction of unsaturated products. Degradation of  $\beta$ -carotene in supercritical extraction processes, *Journal of Supercritical Fluids*, v.19, p.39-44, 2000.
- COENEN, H. Concentration of ethanol from fermentation solutions by supercritical extraction, *Energy Biomass*, v.1, p.300, 1987.

- CONTRERAS,E. Estudos sobre determinações de tocoferol (Vitamina E) em alimentos e perspectiva para sua recuperação de resíduos de refino de óleo de soja. *In: Reunião do CIBRAM*, 5, Campinas-SP, p.73-77, 1984.
- CONTRERAS,E., BARATA,L.S. Recuperação de Vitamina E dos resíduos da indústria de óleos vegetais: Campinas: FUNCAMP, 23p. (Relatório Técnico n.1), 1984
- CORTESI,A., KIKIC,I., ALESSI,P., TURTOI,G., GARNIER,S. Effect of chemical structure on the solubility of antioxidants in supercritical carbon dioxide: experimental data and correlation, *Journal of Supercritical Fluids*, v.14, p.139-144, 1999.
- COUTO, K.S., MAZZUCATO,M.M., RAMOS,R.L., PLACONÁ,S. Processo de Extração Supercrítica, LDPS/FEQ/UNICAMP Relatório Interno, 1998.
- CREVATIN,A., ZWAHLEN,A., KIKIC,I. High pressure phase equilibrium for binary system dl- $\alpha$  tocopherol + methanol, *The Journal of Supercritical Fluids*, v.12, p. 99-108, 1998.
- CYGNAROWICZ, M.L., MAXWELL, R.J., SEIDER, W.D. Equilibrium solubilities of  $\beta$ -carotene in supercritical carbon dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, v.59, p.57-71, 1990.
- DEL VALLE, J.M., AGUILERA, J.M. An improved equation for predicting the solubility of vegetable oils in supercritical CO<sub>2</sub>, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.27, p.1551, 1988.
- DESAI, I.D. Assay methods. In: MACHLIN, L.J. *Vitamin E*, New York: Marcel Dekker, Cap3, p.67-68, 1980.
- DIAZ,S., GROS,H., BRIGNOLE,E.A. Thermodynamic modeling, synthesis and optimization of extraction – dehydration processes, *Computers and Chemical Engineering*, v.24, p.2069-2080, 2000.
- DUDROW, F.A. Deodorization of edible oils, *JAACS*, v.60, n.2, p.272-274, 1983.
- EITENMILLER, R.R. Vitamin E Content of Fats and Oils-Nutritional Implications. *Food Technology*, v.51, n. 5, p. 78-81, 1997.
- ERCIYES,A.T., ISHIKAWA,H., INUZUKA,M., HIRAOKA,S., MORI,H., YAMADA,I. Vaporization of Binary Liquid Mixtures from Surface at Reduced Pressure, *I CHEM. E. Symposium Series*, v.1, p. A359-A371, 1987.



- ERICKSON, D.R. Soybean oil, up-date on number one, *JAOCS*, v.60, n.2, p.351-356, 1983.
- ERICKSON, D.R. *Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization*, AOCS Press Champaign, Illinois e United Soybean Board, St. Louis, Missouri, p.307, 1995.
- ERICKSON, D.R., PRYDE, E.H., BREKKE, O.L., MOUNTS, T.L., FALB, R.A. *Handbook of Soy Oil, Processing and Utilization*, AOCS Champaign, Illinois e American Soybean Association, St. Louis, Missouri, 4<sup>a</sup> Ed., p.165, 1987.
- EVANS, C.D., McCONNELL, D.G., LIST, G.R., SCHOLFIELD, C.R. Structure of unsaturated vegetable oil glycerides-Direct calculation from fatty acid composition, *JAOCS*, v.46, n.8, p.421-424, 1969.
- EVANS, C.D., MOSER, H.A., McCONNELL, D.G., COWAN, J.C., CARTTER, J.L., COLLINS, F.I., Flavor evaluation of natural soybean oils of high and low linoleate content, *JAOCS*, v.42, n.1, p.736-738, 1965.
- EVANS, C.D., OSWALD J., COWAN, J.C. Soybean unsaponifiables-hydrocarbons from deodorizer condensates, *JAOCS*, v.41, p.406-411, 1964.
- EVANS, C.D.; LIST, G.R.; BEAL, R.E.; BLACK, L.T. Iron and phosphorus contents of soybean oil from normal and damaged beans, *JAOCS*, v.51, p.444-448, 1974.
- FATEMI, S.H., HAMMOND, E.G. Glyceride structure variation in soybean varieties. I. Stereospecific Analysis, *Lipids*, v.12, n.12, p.1032-1036, 1977.
- FIZET, C. *Process for Tocopherols and Sterols from Natural Sources*, USP 5.487.817, 1996.
- FRANÇA, L.F., MEIRELES, M.A.A. Extraction of oil from pressed palm oil (*Elaeis guineensis*) fibers using supercritical CO<sub>2</sub>, *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.17, n.4, Dec.1997.
- FRANÇA, L.F., MEIRELES, M.A.A. Modeling the extraction of carotene and lipids from pressed palm oil (*Elaeis guineensis*) fibers using supercritical CO<sub>2</sub>, *Journal of Supercritical Fluids*, v.18, p.35-47, 2000.

- FRANÇA,L.F., REBER,G., MEIRELES,M.A.A., MACHADO,N.T., BRUNNER,G. Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauritia flexuosa*), a fruit from the Amazon Region, *The Journal of Supercritical Fluids*, v.14, p.247-256, 1999.
- FURUTA,S., 2<sup>nd</sup> *Int. S. High Press.*, p.345, 1990.
- FURUTA,S.,IKAWA,N., FUKUZATO,R., IMANISHI,N. Extraction of ethanol from aqueous solutions using supercritical carbon dioxide, *Kagaku Kogaku Jpn.*, v.15, n.3, p.519-525, 1989.
- GANI,R., HYTOFT,G., JACKSLAND,C. Design and analysis of supercritical extraction processes, *Applied Thermal Engineering*, v.17, n.8-10, p.889-899, 1997.
- GAVIN, A.M. Deodorization and finished oil handling, *JAACS*, v.58, n.3, p.175-184, 1981.
- GERSZT,R., PESSOA,F.L.P., MENDES,M.F. Phase Behaviour of Sterols and Vitamins in Supercritical CO<sub>2</sub>, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.17, n.03, p.261-270, 2000.
- GHOSH,S., BHATTACHARYYA,D.K. Isolation of Tocopherol and Sterol Concentrate from Sunflower Oil Deodorizer Distillate, *JAACS*, v.73, n.10, p.1271-1274, 1996.
- GUNSTONE, F.D.; *Lipids in Food*. Oxford: Pergamon Press, (Pergamon International Library), 1983, 170p.
- GUTFINGER,T., LETAN,A. Quantitative changes in some unsaponifiable components of soya bean oil due to refining, *J.Sci.Food Agric.*, v.25, n.9, p.1143-1147, 1974a.
- GUTFINGER,T., LETAN,A. Studies of unsaponifiables in several vegetable oils, *Lipids*, v.9, n.9, p.658-663, 1974b.
- HANSEN,S.L., ARTZ,W.E. Supercritical Fluid Fractionation of Thermally Oxidized Canola Oil, *JAACS*, v.71, n.6, p. 615-618, 1994.
- HARTONO,R., MANSOORI,G.A., SUWONO,A. Prediction of solubility of biomolecules in supercritical solvents, *Chemical Engineering Science*, v.56, p.6949-6958, 1997.
- HENKELL Corporation. *Catálogo de produtos (Covi-Ox)*, 1996.
- HICKMAN, K.C.D. High - Vacuum Short - Path Distillation -A Review, *Chem Rev.*, v.34, p. 51-106, 1943.

- HIROTA, Y.; NAGAO, T.; WATANABE, Y.; SUENAGA, M.; NAKAI, S.; KITANO, M.; SUGIHARA, A. e SHIMADA, Y. Purification of steryl esters from soybean oil deodorizer distillate, *Journal of the American Oil Chemists Society*, v.80, n.4, p.341-346, 2003.
- HOLLÓ, J., KURUCZ, E., BORÓDIA, A. *The Applications of Molecular Distillation*. Akadémiai Kiadó, (Budapest), 1971.
- HORIZOE, H., TANIMOTO, T., YAMAMOTO, I., KANO, Y. Phase equilibrium study for the separation of ethanol-water solution using subcritical and supercritical hydrocarbon solvent extraction, *Fluid Phase Equilibria*, v.84, p.297-320, 1993.
- HYSYS™ v.2.4.1 “AEA Technology Engineering Software”, Hyprotech Ltd. 2001.
- IKAWA, N., NAGASE, Y., TADA, T., FURUTA, S., FUKUZATO, R. Separation Process of Ethanol from Aqueous Solutions using Supercritical Carbon Dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, v.83, p.167-174, 1993.
- INOMATA, H., ARAI, A., ARAI, K., SAITO, S., OHBA, S., TAKEUCHI, K. Measurement and Prediction of Phase Equilibria for the CO<sub>2</sub>-Ethanol-Water System, *Fluid Phase Equilibria*, v.53, p.23-30, 1989.
- INOMATA, H., KONDO, A., ARAI, K., SAITO, S. Phase Equilibrium Study of the Separation of Ethanol-Water Solution with Supercritical CO<sub>2</sub>, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v.23, n.2, p.199-241, 1990.
- ITOH, T., TAMURA, T., MATSUMOTO, T. Sterol composition of 19 vegetable oils, *JAACS*, v.50, n.4, p.122-125, 1973a.
- ITOH, T., TAMURA, T., MATSUMOTO, T. Methylsterol composition of 19 vegetable oils, *JAACS*, v.50, n.8, p.300-303, 1973b.
- JAY, A.J., STEYTLER, D.C. Near-critical fluids as solvents for  $\beta$ -carotene, *The Journal of Supercritical Fluids*, v.5, p.274-282, 1992.
- JOHANNSEN, M., BRUNNER, G. Solubilities of the Fat-Soluble Vitamins A, D, E e K in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Data*, v.42, p.106-111, 1997.
- JUNG, M.Y. et al. Effects of Processing Steps on the Contents of Minor Compounds and Oxidation of Soybean oil, *JAACS*, v.66, p. 118-120, 1989.

- KAMAL-ELDIN, A., APPELQVIST, L.A. The Chemistry and Antioxidant Properties of Tocopherols and Tocotrienols, *Lipids*, v.31, p. 671-701, 1996.
- KASPAREK,S. Chemistry of tocopherols and tocotrienols, In: MACHLIN,L.J. *Vitamin E: A comprehensive treatise*, v.1, Marcel Dekker, USA, p.11, 1980.
- KAWALA, Z. Kinetik der Oberflächenverdampfung unter den Bedingungen der Molekulardestillation. Wydawnictwo Politechniki Wronclawskiej, Wroclaw, 1983.
- KAWALA,Z., STEPHAN,K. Evaporation Rate and Separation Factor of Molecular Distillation in a Falling Film Apparatus. *Chem. Eng. Tech.*, v.12, p.406-413, 1989.
- KAWASHIMA, A.; SHIMADA, Y.; NAGAO, T.; OHARA, A.; MATSUHISA,T.; SUGIHARA, A. e TOMINAGA, Y. Production of structured TGA rich in 1,3-dicapryloyl-27-linolenoyl glycerol glycerol from borage oil, *Journal of the American Oil Chemists Society*, v.79, n.9, p.871-877, 2002.
- KIM, S.K.; KIM, C.J.; CHEIG, H.S.; YON, S.H. Effect of caustic refining, solvent refining and steam refining on the deacidification and color of rice bran oil, *JAOCS*, v.62, n.12, p.1050-1053, 1985.
- KING, J.W., FAVATI,F.,TAYLOR,S.L., Production of tocopherol concentrates by supercritical fluid extraction and chromatography, *Separation Science and Technology*, v.31, n.13, p.1843-1857, 1996.
- KOFLER, M., SOMMER, P.F., BOLLIGER, H.R., SCHMIDT, B., VECCHI, M. Physicochemical properties and assay tocopherols, *Hormones & Vitamins*, New York, v.20, p.407-439, 1962.
- KOGA,Y., IWAI,Y., HATA,Y., YAMAMOTO,M., ARAI,Y., Influence of cosolvent on solubilities of fatty acids and higher alcohols in supercritical carbon dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, v.125, p.115-128, 1996.
- KUTSKY, R.J. *Handbook of vitamins and hormones*, New York: Van Nostrand Reinhold Company, 278p, 1973.
- LANGMUIR, I. The Vapor Pressure of Metallic Tungsten, *Phys. Rev. Ser.2*, v.2, p.329-342, 1913.

- LEE,H., CHUNG,B.H., PARK,Y.H. Concentration of Tocopherols from Soybean Sludge by Supercritical Carbon Dioxide, *JAOCS*, v. 68, n. 8, p.571-573, Aug.1991.
- LENFANT, C., THYRION, F.C. Extraction of carotenoids from palm oil 2 Isolation Methods, *OCL-Ol. Corps Gras Lipides*, v.3, n.4, p.294-307, 1996.
- LIM,S.B., LIM,G.B., RIZVI,S.S.H. *Proc. Ind. Int. Conf. Supercritical Fluid*, p.292, 1991.
- LIST,G.R., HEAKIN,A.J., EVANS,C.D., BLACK,L.T., MOUNTS,T.L. Factor for converting elemental phosphorus to acetone insolubles in crude soybean oil, *JAOCS*, v.55, n.5, p.521-522, 1978.
- LIST,G.R., KING,J.W., JOHNSON,J.H., WARNER,K., MOUNTS,T.L. Supercritical CO<sub>2</sub> Degumming and Physical Refining of Soybean Oil, *JAOCS*, v.70, n.5, p.473-476, 1993.
- MACHADO, N.T., BRUNNER,G. Separation of saturated and unsaturated fatty acids from palm fatty acids distillates in continuous multistage countercurrent columns with supercritical carbon dioxide as solvent: a process design methodology, *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.17, n.4, Dec, 1997.
- MACHADO,N.T., BRUNNER,G. Optimization of process parameters in multistage gas extraction: fractionation of fatty acids and  $\alpha$ -tocopherol using supercritical CO<sub>2</sub> as solvent, *IV Encontro Brasileiro sobre Fluidos Supercríticos*, Salvador-Bahia, p.112-117, 2001a.
- MACHADO,N.T., BRUNNER,G., Hydrodynamic behavior of countercurrent packed columns: fractionation of palm fatty acid distillates using supercritical CO<sub>2</sub> as solvent, *IV Encontro Brasileiro sobre Fluidos Supercríticos*, Salvador-Bahia, p.488-493, 2001b.
- MACHLIN, L.S. *Handbook of vitamins*, New York: Marcel Decker, 720p, 1982.
- MACHLIN, L.S. *Vitamina E. A comprehensive treatise*. New York: Marcel Decker, 660p, 1980.
- MALAYSIAN PALM OIL PROMOTION COUNCIL LATIN AMERICA, Disponível em: <<http://www.mpopc.com.br>>, Acesso em: 10/05/2004.
- MARKOM,M., SINGH,H., HASAN,M., Supercritical CO<sub>2</sub> fractionation of crude palm oil, *Journal of Supercritical Fluids*, v.20, p. 45-53, 2001.
- MARR,R. *Diskussionsbemerkung*, Jahrestreffen der Verfahreningenieure, Munchen, 1984.

- MATTIKOW, M., PERIMAN, D. *Treatment of Fatty Material*. USP 2.704.764, 1955.
- MEIER,U., GROSS,F. e TREPP,Ch. High pressure phase equilibrium studies for the carbon dioxide/ $\alpha$ -tocopherol (vitamin E) system, *Fluid Phase Equilibria*, v.92, p. 289-302, 1994.
- MEIRELES, M.A.A. Laboratório de Separações Físicas, FEA, UNICAMP, 2004.
- MENDES,M.F. *Estudo do Processo de Concentração da Vitamina E presente no Destilado da Desodorização do Óleo de Soja usando CO<sub>2</sub> supercrítico*, , COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro-RJ, 2002, Tese (Doutorado).
- MENDES,M.F., PESSOA,F.L., ULLER,A.M.C. Otimização do processo de concentração da vitamina E presente no DDOS usando CO<sub>2</sub> supercrítico, *IVX Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ 2002)*, 25-28 de agosto, Natal-RN, Brasil, 2002.
- MENDES,M.F., PESSOA,F.L.P., ULLER,A.M.C. Economic Evaluation of Supercritical Extraction Process of Tocopherols Using Carbon Dioxide, *Proceedings of the Fifth Conference on Supercritical Fluids and their Applications*, Garda, Itália, 13-16 junho, 1999b.
- MENDES,R.L., NOBRE,B.P., COELHO,J.P., PALAVRA,A.F. Solubility of  $\beta$ -caroteno in supercritical carbon dioxide and ethane, *Journal of Supercritical Fluids*, v.16, p.99-106, 1999a.
- MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR, Disponível em: <<http://mdic.gov.br>>, Acesso em: 05/12/2003.
- MINSHEW,B. *Soybean Dig.*, v.37, n.10, p.16h, 1977.
- MIYASAKA,S., MEDINA, J.C. *A Soja no Brasil*, p.952-955, 1981.
- MORAES, E. B., BATISTELLA, C.B., TORRES ALVAREZ, M.E., MACIEL FILHO, R. e WOLF MACIEL, M. R., Recovery of Tocopherols through Molecular Distillation Process, *25<sup>th</sup> Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals*, Breckenridge, CO, EUA May 04-07, 2003.
- MORAES,E.B. Avaliação do Processo de Destilação Molecular para Obtenção de Produtos de Alto Valor Agregado, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP - Campinas-SP, 1999, Dissertação (Mestrado).

- MORAES,E.B. e MACIEL,M.R.W., Estudo do processo de extração supercrítica para a recuperação de etanol, *XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ)*, Natal-RN, 2002.
- MORAES,E.B., BATISTELLA,C.B., TORRES-ALVAREZ,M.E., MACIEL FILHO,R., MACIEL,M.R.W. Evaluation of Tocopherols Recovery Through Simulation of Molecular Distillation Process, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v.113-116, p.689-711 , 2004a.
- MORAES,E.B., TORRES-ALVAREZ,M.E. e WOLF MACIEL,M.R., Development of a Supercritical Extraction Process for vitamins recovering, *V Encontro Brasileiro de Fluidos Supercríticos*, 21-24 de abril, Florianópolis-SC, 2004b.
- MORAES,E.B.; VASCONCELOS, C.J.G. e MACIEL,M.R.W. Simulation of the Supercritical Extraction Process to water/ethanol system using the commercial process simulator HYSYS, *The fifth Italian Conference on Chemical and Process Engineering (ICheaP-5)*, Florence, May, 20-23, p.727-730, 2001a.
- MORAES,E.B.; VASCONCELOS, C.J.G. e MACIEL,M.R.W., Simulation and Optimization of the Supercritical Extraction Process applied to complex mixture, *6<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering*, 23-27 September, Melbourne-Austrália, 2001b.
- MORAES,E.B.; VASCONCELOS,C.J.G. e MACIEL,M.R.W., Simulation of the Supercritical Extraction Process applied to azeotropic mixture, *IV Encontro Brasileiro de Fluidos Supercríticos*, 09-11 de outubro, Salvador-BA, p.550-554, 2001c.
- MORDRET,F., LAURENT,A.M. Determination of tocopherols by glass capillary column chromatography, *Rev.Fr.Corp.Gras*, v.25, n.5, p.245-250, 1978.
- MOSER,M., PIETZONKA,W., TREPP,Ch., Interfacial tension measurements between  $\alpha$ -tocopherol and carbon dioxide at high pressures, *Chem. Eng. Technol.*,v.19, p.462-466, 1996.
- MOSES,J.M., GOKLEN,K., DE FILIPPI,R. Pilot plant critical-fluid extraction of organics from water, *AIChE Annual Meeting*, Los Angeles, paper 127c, 1982.

- NAGAHAMA,K., SUZUKI,J., SUZUKI,T. Liquid-liquid equilibria for the supercritical CO<sub>2</sub>+ethanol+water system, *International Symposium on Supercritical Fluids*, Nice, France, p.143, 1988.
- NAKAYAMA,T., SAGARA,H., ARAI,K., SAITO, S., Liquid-liquid equilibria for the system of water, ethanol and 1,1-difluoroethane, *J.Chem. Eng. Jpn.*, v.21, p.660-662, 1988.
- NOGALA-KALUCKA, M., GOGOLENSKI, M., SWIQTKEWICZ E. Changes in the composition of tocopherols and fatty acids in post deodorization condensates during refining of various oils, *Fat. Science Technology*, v.95, n.4, p.144-147, 1993.
- O'CONNOR,R.T. Specifications of fatty acid composition for identification of fats and oils by gas liquid chromatography, *JAACS*, v.47, n.5, p.186A-197A, 1970.
- OHE,S. *Vapor-Liquid equilibrium Data at High Pressure*, Kodansha-Elsevier, p.xiii-xviii., 1990.
- OHGAKI,K., TSUKAHARA,I., SEMBA,K., KATAYAMA,T. A fundamental study of extraction with a supercritical fluid. Solubilities of  $\alpha$ -tocopherol, palmitic acid and tripalmitin in compressed carbon dioxide at 25°C and 40°C, *International Chemical Engineering*, v.29, n.2, p.302-308, April 1989.
- OOI,C.K., BHASKAR,A., YENER,M.S., TUAN,D.Q., HSU,J. e RIZVI,S.S.H., Continuous Supercritical Carbon Dioxide Processing of Palm Oil, *JAACS*, v.73, n.2, p. 233-237, 1996.
- OOI,C.K., CHOO,Y.M., YAP,S.C., BARISON,Y., ONG,A.S.H. Recovery of Carotenoids from Palm Oil, *AOCS Press*, n.71, p.423-426, 1994.
- OSKI, F.A. Vitamin E – A Radical Defense, *New Eng. J. Med.*, v.303, p. 454-455, 1980.
- PANAGIOTOPOULOS,A.Z, REID,R.C. New mixing rule for cubic equations of state for highly polar, asymmetric systems, *American Chemical Society Symposium Series*, v.329, p.571-583, 1986.
- PENG, D.Y., ROBINSON,D.B. A new two-constant equation of state, *Ind.Eng.Chem. Fundam.*, v.15, p.59, 1976.



- PEREIRA,P.J., GONÇALVES,M., COTO,B.,AZEVEDO,E.G., PONTE,M.N., Phase equilibria of CO<sub>2</sub> + dl- $\alpha$  tocopherol at temperatures from 292 K to 333 K and pressures up to 26 MPa, *Fluid Phase Equilibria*, v.91, p. 133-143, 1993.
- PERRY, R.H., CHILTON, C.H. *Manual de Engenharia Química*, Seção 13, Ed. Guanabara II, Rio de Janeiro-RJ, 1980.
- PESSOA,F.L.P., MENDES,M.F., ULLER,A.M.C. Extraction of Tocopherol from a Deodorized Distillate in a Countercurrent Column using Supercritical Carbon Dioxide, IN PROCEEDINGS OF THE 5<sup>TH</sup> INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SUPERCRITICAL FLUIDS, Editors: Teja,A.S. and Eckert,C.A., Georgia, USA, April 8-12, 2000.
- PRYDE, E.H. *Composition of Soybean Oil*, Handbook of Soy Oil Processing and Utilization, ASA-AOC Champaign, IL., p 13-33, 1980.
- PRYDE, E.H. *Soybean vs. other vegetable oils as sources of edible oil products*. In: ERICKSON,D.R.; PRYDE,E.H.; BREKKE,O.L.; MOUNTS,T.L.; FALB,R.A. Handbook of Soy Oil Processing and Utilization, ASA-AOC Champaign, 4<sup>th</sup>ed., p 1, 1987a.
- PRYDE, E.H. *Composition of Soybean Oil*, In: ERICKSON,D.R.; PRYDE,E.H.; BREKKE,O.L.; MOUNTS,T.L.; FALB,R.A. Handbook of Soy Oil Processing and Utilization. ASA-AOC Champaign, 4<sup>th</sup>ed., p 13-33, 1987b.
- RAMAMURTHI, S. e McCURDY, A.R. Enzymatic Pretreatment of Deodorizer Distillate for Concentration of Sterols and Tocopherols, *AOCS*, v.70, p.287-295, 1993.
- REID,R.C., PRAUSNITZ,J.M., POLING,B.E. *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill (USA), 1987.
- ROHR,R. e TRUJILLO-QUIJANO, J.A. Process for extraction and concentration of liposoluble vitamins and provitamins, growth factors and animal and vegetable hormones from residues and by-products of industrialized animal and vegetable products, *United States Patent* 6.344.573, 2002.
- RUBEL,T. *Vitamin E manufacture*, New Jersey: Noyes Development Corp, 114p, 1969.

- RUIZ-MENDEZ,M.V., MARQUEZ-RUIZ,G., DOBARGANES,M.C. Determinación cuantitativa de componentes mayoritarios presentes en los destilados obtenidos en la desodorización de aceites e grasas, *Grasas y Aceites*, v.46, n.1, p,21-25, 1995.
- SAKAKI, K. Solubility of  $\beta$ -carotene in dense carbon dioxide and nitrous oxide from 308 to 323 K and from 9.6 to 30 MPa, *J. Chem. Eng. Data*, v.37, p.249-251, 1992.
- SCHULER, P. Natural antioxidants exploited commercially, In: HUDSON, B.J.F., *Food Antioxidants*, London: Elsevier Science Pub., p.99-170, 1990.
- SCHWARZER,J.; JOHANNISBAUER,W.; BRUEGEL,B. e NITSCHHE,M. Method of concentrating tocopherol(s) and/or sterol(s) – by fractional distillation and molecular distillation of mixtures of fats and/or fats derivatives, especially rape oil, sunflower oil or soya oil, Patent DE19652522-A; DE19652522-A1; DE19652522-C2, 1996.
- SEBRELL, J.W.H., HARRIS. *The Vitamin*, 2ed. New York: Acad. Press, 468 p., v.5, 1972.
- SESTI-OSSÉO,L, REVERCHON,E. Plant Cost Estimation for Soybean Oil Extraction by Supercritical CO<sub>2</sub>, *Proceedings of the Fourth Italian Conference on Supercritical Fluids and their Applications*, p.515-525, 1997.
- SESTI-OSSÉO,L., REVERCHON,E. Comparison of Processes for the Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Oil from Soybean Seeds, *JAOCs*, v.71, n.9, p.515-525, 1994.
- SHEABAR,F.Z., NEEMAN,I. Concentration to tocopherols from soy oil deodorization seum, *La Rivista Italiana delle Sostanze Gras*, v.64, n.6, p.219-222, 1987.
- SIEVERS, U. Energetical Optimization of Supercritical Extraction Process, *High Pressure Chemical Engineering*, p.615-620, 1996.
- SIEVERS, U. Energy Optimization of Supercritical Fluid Extraction Processes with Separation at Supercritical Pressure, *Chemical Engineering and Processing*, v.37, p.451-460, 1998.
- SIEVERS,U., EGGERS,R. Heat Recovery in Supercritical Fluid Extraction Process with Separation at Subcritical Pressure, *Chemical Engineering and Processing*, v.35, p.239-246, 1996.

- SKERGET, M., KZEN, Z., HABULIN, M. Solubility of  $\beta$ -carotene and oleic acid in dense CO<sub>2</sub> and data correlation by a density based model, *Fluid Phase Equilibria*, v.109, p.131-138, 1995.
- SKERGET, M., HADOLIN, M., STANGLER HERODEZ, S., KNEZ, Z. Design and Modeling High Pressure Extraction of Vitamin E Rich Oil from Plant Material, 6<sup>th</sup> *World Congress of Chemical Engineering*, Melbourne - Australia, 2001.
- SMITH, F. *Concentration of Tocopherols*. USP 3.335.154, 1967.
- SOVOVÁ, H., Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO<sub>2</sub> - I. Modelling of extraction curves, *Chemical Engineering Science*, v.49, n.3, p.409-414, 1994.
- STAMPFER, M.J. et al. Vitamin E Consumption Anuthe Risk of Coronary Heart Disease in Women, *Journal of Medicine*, v.56, n.12, p. 1444-1449, 1993.
- STEPHAN, K. *Wärmeübertragung beim Kondensieren und beim Sieden*, Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- STOLDT, J., BRUNNER, G. Phase Equilibria in Complex systems of palm oil deodorizer condensates and supercritical carbon dioxide: experiments and correlation, *The Journal of Supercritical Fluids*, v.14, p.181-195, 1999.
- STOLDT, J., SAURE, C., BRUNNER, G. Phase Equilibria of Fat Compounds with Supercritical Carbon Dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, v.116, p. 399-406, 1996.
- STRYJEK, R., VERA, J.H., *J. Can. Chem. Eng.*, v.64, p.334, April 1986.
- SUBRA, P., CASTELLANI, S., JESTIN, P., AOUI, A., Extraction of  $\beta$ -carotene with supercritical fluids. Experiments and modelling, *The Journal of Supercritical Fluids*, v.12, p. 261-269, 1998.
- SUBRA, P., CASTELLANI, S., KSIBI, H., GARRABOS, Y. Contribution to the determination of the solubility of  $\beta$ -carotene in supercritical carbon dioxide and nitrous oxide: experimental data and modeling, *Fluids Phase Equilibria*, v.131, p. 269-286, 1997.
- SWERN D. Composition and characteristics of individual fats and oil. In: SWERN D. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, New York: Interscience, p.165-247, 1964a.

- SWERN,D. Structures and composition of fats and oils, In: SWERN D. *Bailey`s Industrial Oil and Fat Products*, New York: Interscience, p.3-53, 1964b.
- TAKISHIMA,S., SAIKI,K., ARAI,K., SAITO,S. Phase Equilibria for CO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O System, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v.19, n.1, p.48-56, 1986.
- TORRES, C.F.; NETTEKOVEN, T.J. e HILL, C.G. Preparation of purified acylglycerols of eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid and their re-esterification with conjugated linoleic acid, *Enzyme and Microbial Technology*, v.32, n.1, p.49-58, 2003.
- VALENZUELA, B.A.; NIETO K.S. Synthetic and natural antioxidants: food quality protectors, *Grasas y Aceites*, v.47, n.3, p.186-196, 1996.
- VOLBRECHT R. *Chem Ind.*, p. 397, 1982.
- WEIHRAUCH,J.L., GARDNER,J.M. Sterol content of foods of plant origin, *J. Am. Diet. Assoc.*, v.73, n.1, p.39-47, 1978.
- WINDHOLZ,M., BUDAVARI,S., STROUMTSOS,L.Y., FERTIG,M.N., *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals and Drugs*, Ninth Edition, Merck & CO., Inc., Rahway, N.J., U.S.A., p.1313, 1976.
- WINTERS, R.L., *Proceedings World Conference on Emerging Technologies in the Fats and Oils Industry*, edited by A. R. Baldwin, American Oil Chemists`Society, Champaign, p.184-188, 1986.
- WOERFEL, J.B. Processing and utilization of by products from soy oil processing, *JAOCS*, v.58, n.3, p.188-191, 1981.
- XU,X.B.; JACOBSEN, C.; NIELSEN,N.S., HEINRICH,M.T. e ZHOU, D.Q. Purification and deodorization of structured lipids by short path distillation, *European Journal of Lipid Science and Technology*, v.104, n.11, p.745-755, 2002.
- YAO,S., GUAN,Y., ZHU,Z. Investigation of phase equilibrium for ternary systems containing ethanol, water and carbon dioxide at elevated pressures, *Fluid Phase Equilibria*, v.99, p.249-259, 1994.
- YOON,J.H., LEE,H., CHUNG,B.H. High pressure three-phase equilibria for the carbon dioxide-ethanol-water system, *Fluid Phase Equilibria*, v.102, p.287-292, 1994.

- YU,Z.R., SING,B., RIZVI,S.S.H. Solubilities of Fatty Acids, Fatty Acid esters, Triglycerides, and Fats and Oils in Supercritical Carbon Dioxide, *Journal of Supercritical Fluids*, v.7, p.51-59, 1994.
- ZANDI, P., McKAY, J.E. Determination of tocopherols in soybean oil using fractional crystallization, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, London, v.27, n.9, p.843-848, 1976.
- ZHANG,Z.Y., YANG,J.C., LI,Y.G. Prediction of phase equilibria for CO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O system using the SAFT equation of state, *Fluid Phase Equilibria*, v.169, p.1-18, 2000.
- ZHAO,Y., SHENG,G., WANG,D. Pilot-scale Isolation of Tocopherols and Phitosterols from Soybean Sludge in a Packed Column using Supercritical Carbon Dioxide, *In: Proceedings of The 5<sup>th</sup> International Symposium on Supercritical Fluids*, Editors: Teja,A.S. and Eckert,C.A., Georgia, USA, April 8-12, 2000.
- ZIEGLER,G.R., LIAW,Y.J. Deodorization and Deacidification od Edible Oils with Dense Carbon-Dioxide, *JAOCS*, v.70, n.10, p. 947-953, 1993.

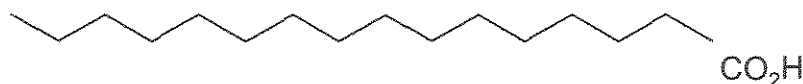
# **APÊNDICE A**

**Componentes Presentes no Destilado da  
Desodorização do Óleo de Soja  
(DDOS)**

A seguir estão apresentados os componentes hipotéticos criados, um a um.

**Grupo de Ácidos:**

**1) Ácido Palmítico**



ac.palmitic\*

256.43

Base Properties

Molecular Weight	256.43
Normal Boiling Pt [C]	437.84
Ideal Liq Density [kg/m3]	912.23

Critical Properties

Temperature [C]	614.19
Pressure [kPa]	1408.01
Volume [m3/kgmole]	0.95550
Acentricity	0.97436

ID Critical Point TDep UserProp

Estimate Unknown Props

UNIFAC Component Builder - ac.palmitic\*

1

UNIFAC Structure		Available UNIFAC Groups		
Sub Group	How Many	Sub Group	Bonds	Example Component
1	1	1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2	14	2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
43	1	3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
0	0	4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
0	0	5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
0	0	6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
0	0	9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
0	0	10 ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure: CH3(CH2)14COOH

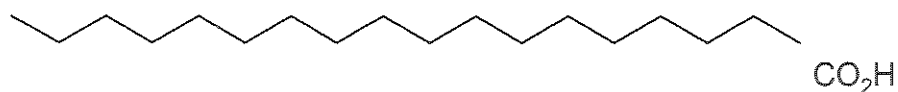
UNIFAC Calculated Base Properties

Molecular Weight	256.43
UNIQAC R	11.6440
UNIQAC Q	9.6320

UNIFAC Calculated Critical Properties

Temperature [C]	614.19
Pressure [kPa]	1408.01
Volume [m3/kgmole]	0.9555

## 2) Ácido Esteárico



ac. esteáric\*

284.48

Base Properties

Molecular Weight	284.48
Normal Boiling Pt [C]	483.60
Ideal Liq Density [kg/m <sup>3</sup> ]	929.15

Critical Properties

Temperature [C]	661.97
Pressure [kPa]	1225.12
Volume [m <sup>3</sup> /kgmole]	1.06750
Acentricity	0.96784

ID Critical Point TDep UserProp

Estimate Unknown Props

UNIFAC Component Builder - ac. esteáric\*

1

UNIFAC Structure

Sub Group	How Many
1	1
2	16
43	1
0	0
0	0
0	0
0	0
0	0
0	0
0	0

<-- Add Group(s)

--> Delete Group

Multi-Molecules

Available UNIFAC Groups

Sub Group	Bonds	Example Component
1 CH <sub>3</sub>	1	2,2,4-Trimethylpentane
2 CH <sub>2</sub>	2	2,2,4-Trimethylpentane
3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
5 CH <sub>2</sub> =CH	1	3-Methyl-1-Hexene
6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
7 CH <sub>2</sub> =C	2	3-Methyl-1-Hexene
8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
10 ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>COOH

UNIFAC Calculated Base Properties

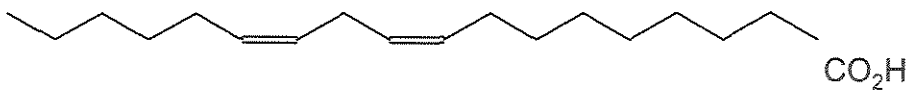
Molecular Weight	284.48
UNIFAC R	12.9928
UNIFAC Q	10.7120

UNIFAC Calculated Critical Properties

Temperature [C]	661.97
Pressure [kPa]	1225.12
Volume [m <sup>3</sup> /kgmole]	1.0675



### 3) Ácido Linoléico



ac. linoleic\*

280.45

Base Properties

Molecular Weight	280.45
Normal Boiling Pt [C]	491.92
Ideal Liq Density [kg/m3]	931.85

Critical Properties

Temperature [C]	677.83
Pressure [kPa]	1319.43
Volume [m3/kgmole]	1.02750
Acentricity	0.96658

ID Critical Point TDep UserProp

Estimate Unknown Props

UNIFAC Component Builder - ac. linoleic\*

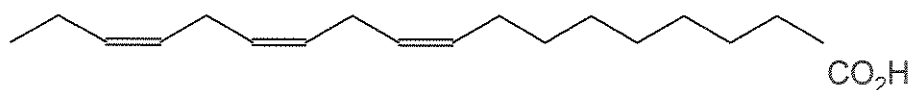
1

UNIFAC Structure		Available UNIFAC Groups		
Sub Group	How Many	Sub Group	Bonds	Example Component
1	1	1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2	12	2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
6	2	3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
43	1	4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
0	0	5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
0	0	6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
0	0	9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
0	0	10 ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure: CH3(CH2)12(CH=CH)2COOH

UNIFAC Calculated Base Properties		UNIFAC Calculated Critical Properties	
Molecular Weight	280.45	Temperature [C]	677.83
UNIFAC R	12.5286	Pressure [kPa]	1319.43
UNIFAC Q	10.2860	Volume [m3/kgmole]	1.0275

### 4) Ácido Linolênico



**ac.linoleni\***

278.44

Base Properties

Molecular Weight	278.44
Normal Boiling Pt [C]	496.08
Ideal Liq Density [kg/m3]	933.14

Critical Properties

Temperature [C]	686.35
Pressure [kPa]	1370.73
Volume [m3/kgmole]	1.00750
Acentricity	0.95971

ID   **Critical** / Point / TDep / UserProp

Estimate Unknown Props

**UNIFAC Component Builder - ac.linoleni\***

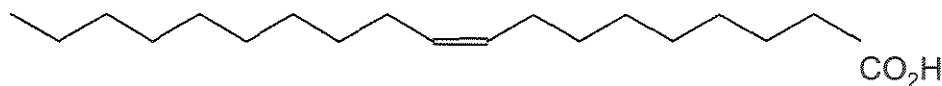
1

UNIFAC Structure		Available UNIFAC Groups		
Sub Group	How Many	Sub Group	Bonds	Example Component
1	1	1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2	10	2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
6	3	3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
43	1	4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
0	0	5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
0	0	6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
0	0	9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
0	0	10 ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure: CH3 [CH2]10 (CH=CH)3 COOH

UNIFAC Calculated Base Properties		UNIFAC Calculated Critical Properties	
Molecular Weight	278.43	Temperature [C]	686.35
UNIQUAC R	12.2965	Pressure [kPa]	1370.73
UNIQUAC Q	10.0730	Volume [m3/kgmole]	1.0075

5) Ácido Oléico



ac.oleico\*

282.47

Base Properties

Molecular Weight	282.47
Normal Boiling Pt [C]	487.76
Ideal Liq Density [kg/m3]	930.52

Critical Properties

Temperature [C]	669.71
Pressure [kPa]	1270.97
Volume [m3/kgmole]	1.04750
Acentricity	0.96833

ID Critical Point TDep UserProp

Estimate Unknown Props

UNIFAC Component Builder - ac.oleico\*

1

UNIFAC Structure		Available UNIFAC Groups		
Sub Group	How Many	Sub Group	Bonds	Example Component
1	1	1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2	14	2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
6	1	3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
43	1	4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
0	0	5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
0	0	6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
0	0	9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
0	0	10 ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure: CH3(CH2)14CH=CHCOOH

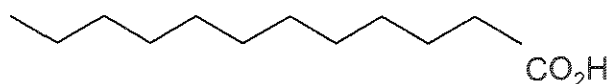
UNIFAC Calculated Base Properties

Molecular Weight	282.47
UNIFAC R	12.7607
UNIFAC Q	10.4990

UNIFAC Calculated Critical Properties

Temperature [C]	669.71
Pressure [kPa]	1270.97
Volume [m3/kgmole]	1.0475

### 6) Ácido Láurico



ac.laurico\*

200.31

Base Properties

Molecular Weight	200.31
Normal Boiling Pt [C]	346.32
Ideal Liq Density [kg/m3]	874.04

Critical Properties

Temperature [C]	524.43
Pressure [kPa]	1921.98
Volume [m3/kgmole]	0.73150
Acentricity	0.90466

ID Critical Point TDep UserProp

Estimate Unknown Props

UNIFAC Component Builder - ac.laurico\*

1

UNIFAC Structure

Sub Group	How Many
1	1
2	10
43	1
0	0
0	0
0	0
0	0
0	0
0	0
0	0

<-- Add Group(s)

--> Delete Group

Multi-Molecules

Available UNIFAC Groups

Sub Group	Bonds	Example Component
1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
10 ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure CH3(CH2)10COOH

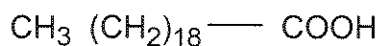
UNIFAC Calculated Base Properties

Molecular Weight	200.32
UNIQUAC R	8.9464
UNIQUAC Q	7.4720

UNIFAC Calculated Critical Properties

Temperature [C]	524.43
Pressure [kPa]	1921.98
Volume [m3/kgmole]	0.7315

7) Ácido Araquídico



ac. araquidi\*

312.52

Base Properties

Molecular Weight	312.52
Normal Boiling Pt [C]	529.36
Ideal Liq Density [kg/m3]	941.66

Critical Properties

Temperature [C]	712.26
Pressure [kPa]	1075.69
Volume [m3/kgmole]	1.17950
Acentricity	0.92897

ID Critical Point TDep UserProp

Estimate Unknown Props

UNIFAC Component Builder - ac. araquidi\*

1

UNIFAC Structure		Available UNIFAC Groups		
Sub Group	How Many	Sub Group	Bonds	Example Component
1	1	1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2	18	2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
43	1	3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
0	0	4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
0	0	5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
0	0	6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
0	0	9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
0	0	10 ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure: CH3 (CH2)18 COOH

UNIFAC Calculated Base Properties		UNIFAC Calculated Critical Properties	
Molecular Weight	312.53	Temperature [C]	712.26
UNIFAC R	14.3416	Pressure [kPa]	1075.69
UNIFAC Q	11.7920	Volume [m3/kgmole]	1.1795

*Grupo dos Fitoesteróis*

1) Campesterol

**Campesterol\***

400.69

Base Properties

Molecular Weight	400.69
Normal Boiling Pt [C]	647.53
Ideal Liq Density [kg/m3]	943.25

Critical Properties

Temperature [C]	855.66
Pressure [kPa]	916.61
Volume [m3/kgmole]	1.46150
Acentricity	0.81300

ID Critical Point TDep UserProp

Estimate Unknown Props

**UNIFAC Component Builder - Campesterol\***

1

UNIFAC Structure

Sub Group	How Many
1	6
2	10
3	8
4	2
8	1
15	1
0	0
0	0
0	0
0	0

<-- Add Group(s)

--> Delete Group

Multi-Molecules

Available UNIFAC Groups

Sub Group	Bonds	Example Component
1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
10 ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure [CH3]6 [CH2]10 [CH]8 [C]2 CH=C 0H

UNIFAC Calculated Base Properties

Molecular Weight	400.69
UNIQUAC R	18.0534
UNIQUAC Q	14.1880

UNIFAC Calculated Critical Properties

Temperature [C]	855.66
Pressure [kPa]	916.61
Volume [m3/kgmole]	1.4615

## 2) Beta-sitosterol

**Beta-sitost**

414.72

Base Properties

Molecular Weight	414.72
Normal Boiling Pt [C]	670.41
Ideal Liq Density [kg/m3]	943.25

Critical Properties

Temperature [C]	886.06
Pressure [kPa]	865.56
Volume [m3/kgmole]	1.51750
Acentricity	0.74654

ID Critical Point TDep UserProp

Estimate Unknown Props

**UNIFAC Component Builder - Beta-sitost**

1

UNIFAC Structure		Available UNIFAC Groups		
Sub Group	How Many	Sub Group	Bonds	Example Component
1	6	1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2	11	2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
3	8	3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
4	2	4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
8	1	5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
15	1	6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
0	0	9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
0	0	10 ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure: [CH3]6 [CH2]11 [CH]8 [C]2 CH=C 0H

UNIFAC Calculated Base Properties

Molecular Weight	414.71
UNIQUAC R	18.7278
UNIQUAC Q	14.7280

UNIFAC Calculated Critical Properties

Temperature [C]	886.06
Pressure [kPa]	865.56
Volume [m3/kgmole]	1.5175

3) Estigmasterol

**Stigmastero\***

412.70

Base Properties

Molecular Weight	412.70
Normal Boiling Pt [C]	674.57
Ideal Liq Density [kg/m3]	943.25

Critical Properties

Temperature [C]	889.55
Pressure [kPa]	892.67
Volume [m3/kgmole]	1.49750
Acentricity	0.78501

ID Critical Point TDep UserProp

Estimate Unknown Props

**UNIFAC Component Builder - Stigmastero\***

1

UNIFAC Structure		Available UNIFAC Groups		
Sub Group	How Many	Sub Group	Bonds	Example Component
1	6	1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2	9	2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
3	8	3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
6	1	4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
4	2	5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
8	1	6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
15	1	7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
0	0	9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
0	0	10 ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure: [CH3]6 [CH2]9 [CH]8 CH=CH [C]2 CH=C OH

UNIFAC Calculated Base Properties		UNIFAC Calculated Critical Properties	
Molecular Weight	412.70	Temperature [C]	889.55
UNIQUAC R	18.4957	Pressure [kPa]	892.67
UNIQUAC Q	14.5150	Volume [m3/kgmole]	1.4975



Grupo dos Tocoferóis

1) Alfa-Tocoferol

**Alfa-tocole\***

430.71

Base Properties

Molecular Weight	430.71
Normal Boiling Pt [C]	736.95
Ideal Liq Density [kg/m3]	943.25

Critical Properties

Temperature [C]	802.46
Pressure [kPa]	292.22
Volume [m3/kgmole]	5.35574
Acentricity	1.80013

ID Critical Point TDep UserProp

Estimate Unknown Props

**UNIFAC Component Builder - Alfa-tocole\***

UNIFAC Structure

Sub Group	How Many
1	5
2	11
3	3
11	2
12	3
18	1
27	1
0	0
0	0
0	0

Available UNIFAC Groups

Sub Group	Bonds	Example Component
1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
10 ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure: [CH3]5 [CH2]11 [CH]3 [AC]2 [ACCH3]3 [ACDH] CH-0

UNIFAC Calculated Base Properties

Molecular Weight	431.72
UNIQUAC R	19.3799
UNIQUAC Q	15.1560

UNIFAC Calculated Critical Properties

Temperature [C]	964.90
Pressure [kPa]	805.70
Volume [m3/kgmole]	1.5025

## 2) Beta-Tocoferol

**Beta-tocofe\***

416.69

Base Properties

Molecular Weight	416.69
Normal Boiling Pt [C]	709.09
Ideal Liq Density [kg/m3]	943.25

Critical Properties

Temperature [C]	785.28
Pressure [kPa]	338.73
Volume [m3/kgmole]	4.61732
Acentricity	1.73179

ID Critical Point TDep UserProp

Estimate Unknown Props

**UNIFAC Component Builder - Beta-tocofe\***

1

UNIFAC Structure		Available UNIFAC Groups		
Sub Group	How Many	Sub Group	Bonds	Example Component
1	5	1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2	11	2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
3	3	3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
10	1	4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
11	2	5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
12	2	6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
18	1	7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
27	1	8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
0	0	9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
0	0	10 ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure: [CH3]5 [CH2]11 [CH]3 ACH (AC)2 (ACCH3)2 ACOH CH-0

UNIFAC Calculated Base Properties		UNIFAC Calculated Critical Properties	
Molecular Weight	417.69	Temperature [C]	929.54
UNIQUAC R	18.6449	Pressure [kPa]	858.98
UNIQUAC Q	14.5880	Volume [m3/kgmole]	1.4465

### 3) Gama-Tocoferol

**Gama-tocofe\***

416.69

Base Properties

Molecular Weight	416.69
Normal Boiling Pt [C]	709.39
Ideal Liq Density [kg/m3]	943.25

Critical Properties

Temperature [C]	785.47
Pressure [kPa]	338.19
Volume [m3/kgmole]	4.62461
Acentricity	1.73253

ID Critical Point TDep UserProp

Estimate Unknown Props

**UNIFAC Component Builder - Gama-tocofe\***

1

UNIFAC Structure		Available UNIFAC Groups		
Sub Group	How Many	Sub Group	Bonds	Example Component
1	5	1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2	11	2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
3	3	3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
10	1	4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
11	2	5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
12	2	6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
18	1	7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
27	1	8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
0	0	9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
0	0	10 ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure: [CH3]5 [CH2]11 [CH]3 ACH [AC]2 [ACCH]2 [ACOH] CH-0

UNIFAC Calculated Base Properties		UNIFAC Calculated Critical Properties	
Molecular Weight	417.69	Temperature [C]	929.91
UNIQUAC R	18.6449	Pressure [kPa]	858.98
UNIQUAC Q	14.5880	Volume [m3/kgmole]	1.4465

### 4) Delta-Tocoferol

**Delta-tocof**

402.66

Base Properties

Molecular Weight	402.66
Normal Boiling Pt [C]	681.23
Ideal Liq Density [kg/m3]	943.25

Critical Properties

Temperature [C]	767.98
Pressure [kPa]	391.36
Volume [m3/kgmole]	3.99435
Acentricity	1.86210

ID Critical Point TDep UserProp

Estimate Unknown Props

**UNIFAC Component Builder - Delta-tocof**

1

UNIFAC Structure		Available UNIFAC Groups		
Sub Group	How Many	Sub Group	Bonds	Example Component
1	5	1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2	11	2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
3	3	3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
10	2	4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
11	2	5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
12	1	6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
18	1	7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
27	1	8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
0	0	9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
0	0	10 ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure: [CH3]5 [CH2]11 [CH]3 [ACH]2 [AC]2 ACCH3 ACCH CH-0

UNIFAC Calculated Base Properties

Molecular Weight	403.67
UNIFAC R	17.9099
UNIFAC Q	14.0200

UNIFAC Calculated Critical Properties

Temperature [C]	895.42
Pressure [kPa]	917.72
Volume [m3/kgmole]	1.3905

Grupo dos Hidrocarbonetos

1) Escaleno

escaleno

410.70

Base Properties

Molecular Weight	410.70
Normal Boiling Pt [C]	582.23
Ideal Liq Density [kg/m3]	943.24

Critical Properties

Temperature [C]	705.23
Pressure [kPa]	638.45
Volume [m3/kgmole]	2.44709
Acentricity	1.40359

ID Critical Point TDep UserProp

Estimate Unknown Props

UNIFAC Component Builder - escaleno

1

UNIFAC Structure		Available UNIFAC Groups		
Sub Group	How Many	Sub Group	Bonds	Example Component
1	8	1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2	10	2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
3	6	3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
4	6	4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
0	0	5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
0	0	6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
0	0	9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
0	0	10 ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure: |CH3|8 |CH2|10 |CH|6 |C|6

UNIFAC Calculated Base Properties

Molecular Weight	410.73
UNIQAC R	17.9512
UNIQAC Q	13.5520

UNIFAC Calculated Critical Properties

Temperature [C]	776.35
Pressure [kPa]	861.00
Volume [m3/kgmole]	1.5055

# **APÊNDICE B**

**Componentes Presentes no Óleo de Palma  
Esterificado**

A seguir estão apresentados os componentes hipotéticos criados, um a um.

*Grupo de Ácidos:*

1) **Ácido Palmítico**

The screenshot shows a window titled "ac.palmitic\*" with a search bar containing "256.43". Below the search bar are two sections: "Base Properties" and "Critical Properties".

Base Properties	
Molecular Weight	256.43
Normal Boiling Pt [C]	437.84
Ideal Liq Density [kg/m3]	912.23

Critical Properties	
Temperature [C]	614.19
Pressure [kPa]	1408.01
Volume [m3/kgmole]	0.95550
Acentricity	0.97436

At the bottom of the window, there are tabs for "ID", "Critical", "Point", "TDep", and "UserProp", and a button labeled "Estimate Unknown Props".

The screenshot shows the "UNIFAC Component Builder - ac.palmitic\*" window. It features a search bar with "1", a table for "UNIFAC Structure", a list of "Available UNIFAC Groups", and two summary tables for calculated properties.

UNIFAC Structure	
Sub Group	How Many
1	1
2	14
43	1
0	0
0	0
0	0
0	0
0	0
0	0
0	0
0	0

Available UNIFAC Groups			
Sub Group	Bonds	Example Component	
1	CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2	CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
3	CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
4	C	4	2,2,4-Trimethylpentane
5	CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
6	CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
7	CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
8	CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
9	C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
10	ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure: CH3(CH2)14COOH

UNIFAC Calculated Base Properties		UNIFAC Calculated Critical Properties	
Molecular Weight	256.43	Temperature [C]	614.19
UNIQAC R	11.6440	Pressure [kPa]	1408.01
UNIQAC Q	9.6320	Volume [m3/kgmole]	0.9555

## 2) Ácido Oléico

ac.oleico\*

282.47

Base Properties

Molecular Weight	282.47
Normal Boiling Pt [C]	487.76
Ideal Liq Density [kg/m3]	930.52

Critical Properties

Temperature [C]	669.71
Pressure [kPa]	1270.97
Volume [m3/kgmole]	1.04750
Acentricity	0.96833

ID Critical Point TDep UserProp

Estimate Unknown Props

UNIFAC Component Builder - ac.oleico\*

1

UNIFAC Structure

Sub Group	How Many
1	1
2	14
6	1
43	1
0	0
0	0
0	0
0	0
0	0
0	0

<-- Add Group(s)

--> Delete Group

Multi-Molecules

Available UNIFAC Groups

Sub Group	Bonds	Example Component
1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
10 ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure CH3 [CH2]14 CH=CH COOH

UNIFAC Calculated Base Properties

Molecular Weight	282.47
UNIQUAC R	12.7607
UNIQUAC Q	10.4930

UNIFAC Calculated Critical Properties

Temperature [C]	669.71
Pressure [kPa]	1270.97
Volume [m3/kgmole]	1.0475



Grupo dos Triglicerídeos

1) Tripalmitina

**Tripalmitin\***

807.35

Base Properties

Molecular Weight	807.35
Normal Boiling Pt [C]	1267.35
Ideal Liq Density [kg/m3]	943.25

Critical Properties

Temperature [C]	2735.69
Pressure [kPa]	269.54
Volume [m3/kgmole]	2.96350
Acentricity	-0.80898

ID Critical Point TDep UserProp

Estimate Unknown Props

**UNIFAC Component Builder - Tripalmitin\***

1

UNIFAC Structure		Available UNIFAC Groups		
Sub Group	How Many	Sub Group	Bonds	Example Component
1	3	1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2	41	2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
3	1	3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
23	3	4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
0	0	5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
0	0	6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
0	0	9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
0	0	10 ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure: [CH]3 [CH2]41 CH [CH2C00]3

UNIFAC Calculated Base Properties		UNIFAC Calculated Critical Properties	
Molecular Weight	807.33	Temperature [C]	2735.69
UNIQAC R	35.8298	Pressure [kPa]	269.54
UNIQAC Q	29.1720	Volume [m3/kgmole]	2.9635

2) Trioleina

**Triolein\***

885.44

Base Properties

Molecular Weight	885.44
Normal Boiling Pt [C]	1417.11
Ideal Liq Density [kg/m3]	943.25

Critical Properties

Temperature [C]	3746.15
Pressure [kPa]	235.89
Volume [m3/kgmole]	3.23950
Acentricity	-0.88588

ID Critical Point TDep UserProp

Estimate Unknown Props

**UNIFAC Component Builder - Triolein\***

1

UNIFAC Structure		Available UNIFAC Groups		
Sub Group	How Many	Sub Group	Bonds	Example Component
1	3	1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2	41	2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
3	1	3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
6	3	4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
23	3	5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
0	0	6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
0	0	9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
0	0	10 ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure: [CH3]3 [CH2]41 CH [CH=CH]3 [CH2C00]3

UNIFAC Calculated Base Properties		UNIFAC Calculated Critical Properties	
Molecular Weight	885.44	Temperature [C]	3746.15
UNIFAC R	39.1799	Pressure [kPa]	235.89
UNIFAC Q	31.7730	Volume [m3/kgmole]	3.2395

### 3) Tristearina

**Tristearin\***

891.49

Base Properties

Molecular Weight	891.49
Normal Boiling Pt [C]	1404.63
Ideal Liq Density [kg/m3]	943.25

Critical Properties

Temperature [C]	4213.90
Pressure [kPa]	224.98
Volume [m3/kgmole]	3.29950
Acentricity	-0.91135

ID Critical Point TDep UserProp

Estimate Unknown Props

**UNIFAC Component Builder - Tristearin\***

1

UNIFAC Structure		Available UNIFAC Groups		
Sub Group	How Many	Sub Group	Bonds	Example Component
1	3	1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2	47	2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
3	1	3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
23	3	4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
0	0	5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
0	0	6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
0	0	9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
0	0	10 ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure: [CH3]3 [CH2]47 CH [CH2COO]3

UNIFAC Calculated Base Properties

Molecular Weight	891.49
UNIFAC R	39.8762
UNIFAC Q	32.4120

UNIFAC Calculated Critical Properties

Temperature [C]	4213.90
Pressure [kPa]	224.98
Volume [m3/kgmole]	3.2995

## 4) Trilinoleína

Trilinolein\*

879.40

Base Properties

Molecular Weight	879.40
Normal Boiling Pt [C]	1429.59
Ideal Liq Density [kg/m3]	943.25

Critical Properties

Temperature [C]	3392.09
Pressure [kPa]	247.61
Volume [m3/kgmole]	3.17950
Acentricity	-0.85573

ID Critical Point TDep UserProp

Estimate Unknown Props

UNIFAC Component Builder - Trilinolein\*

1

UNIFAC Structure		Available UNIFAC Groups		
Sub Group	How Many	Sub Group	Bonds	Example Component
1	3	1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2	35	2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
3	1	3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
6	6	4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
23	3	5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
0	0	6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
0	0	9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
0	0	10 ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure: (CH3)3 (CH2)35 CH (CH=CH)6 (CH2COO)3

UNIFAC Calculated Base Properties		UNIFAC Calculated Critical Properties	
Molecular Weight	879.40	Temperature [C]	3392.09
UNIQUAC R	38.4836	Pressure [kPa]	247.61
UNIQUAC Q	31.1340	Volume [m3/kgmole]	3.1795

Grupo dos Diglicerídeos

1) Dipalmitina

**Dipalmitin\***

568.92

Base Properties

Molecular Weight	568.92
Normal Boiling Pt [C]	935.23
Ideal Liq Density [kg/m3]	943.25

Critical Properties

Temperature [C]	1388.62
Pressure [kPa]	500.93
Volume [m3/kgmole]	2.06050
Acentricity	-0.20736

ID Critical Point TDep UserProp

Estimate Unknown Props

**UNIFAC Component Builder - Dipalmitin\***

1

UNIFAC Structure		Available UNIFAC Groups		
Sub Group	How Many	Sub Group	Bonds	Example Component
1	2	1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2	28	2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
3	1	3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
23	2	4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
15	1	5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
0	0	6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
0	0	9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
0	0	10 ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure: [CH3]2 [CH2]28 CH [CH2COO]2 OH

UNIFAC Calculated Base Properties

Molecular Weight	568.92
UNIFAC R	25.4851
UNIFAC Q	21.0840

UNIFAC Calculated Critical Properties

Temperature [C]	1388.62
Pressure [kPa]	500.93
Volume [m3/kgmole]	2.0605

2) Dioleína

**Diolein\***

620.99

Base Properties

Molecular Weight	620.99
Normal Boiling Pt [C]	1035.07
Ideal Liq Density [kg/m3]	943.25

Critical Properties

Temperature [C]	1612.97
Pressure [kPa]	443.59
Volume [m3/kgmole]	2.24450
Acentricity	-0.37797

ID Critical Point TDep UserProp

Estimate Unknown Props

**UNIFAC Component Builder - Diolein\***

1

UNIFAC Structure		Available UNIFAC Groups		
Sub Group	How Many	Sub Group	Bonds	Example Component
1	2	1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2	28	2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
3	1	3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
6	2	4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
15	1	5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
23	2	6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
0	0	9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
0	0	10 ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure: [CH3]2[CH2]28CH[CH=CH]2OH[CH2COO]2

UNIFAC Calculated Base Properties		UNIFAC Calculated Critical Properties	
Molecular Weight	620.99	Temperature [C]	1612.97
UNIFAC R	27.7185	Pressure [kPa]	443.59
UNIFAC Q	22.8180	Volume [m3/kgmole]	2.2445

### 3) Distearina

**Distearin\***

625.03

Base Properties

Molecular Weight	625.03
Normal Boiling Pt [C]	1026.75
Ideal Liq Density [kg/m3]	943.25

Critical Properties

Temperature [C]	1649.26
Pressure [kPa]	424.77
Volume [m3/kgmole]	2.28450
Acentricity	-0.44306

ID Critical Point TDep UserProp

Estimate Unknown Props

**UNIFAC Component Builder - Distearin\***

1

UNIFAC Structure		Available UNIFAC Groups		
Sub Group	How Many	Sub Group	Bonds	Example Component
1	2	1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2	32	2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
3	1	3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
15	1	4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
23	2	5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
0	0	6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
0	0	9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
0	0	10 ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure: [CH3]2 [CH2]32 CH OH [CH2COO]2

UNIFAC Calculated Base Properties

Molecular Weight	625.03
UNIFAC R	28.1827
UNIFAC Q	23.2440

UNIFAC Calculated Critical Properties

Temperature [C]	1649.26
Pressure [kPa]	424.77
Volume [m3/kgmole]	2.2845

## 4) Dilinoleína

**Dilinolein\***

616.96

Base Properties

Molecular Weight	616.96
Normal Boiling Pt [C]	1043.39
Ideal Liq Density [kg/m3]	943.25

Critical Properties

Temperature [C]	1581.45
Pressure [kPa]	463.68
Volume [m3/kgmole]	2.20450
Acentricity	-0.30750

ID Critical Point TDep UserProp

Estimate Unknown Props

**UNIFAC Component Builder - Dilinolein\***

1

UNIFAC Structure		Available UNIFAC Groups		
Sub Group	How Many	Sub Group	Bonds	Example Component
1	2	1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2	24	2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
3	1	3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
6	4	4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
15	1	5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
23	2	6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
0	0	9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
0	0	10 ACH	3	Benzene

<-- Add Group(s)

--> Delete Group

Multi-Molecules

UNIFAC Structure: [CH3]2 [CH2]24 CH [CH=CH]4 OH [CH2CODD]2

UNIFAC Calculated Base Properties		UNIFAC Calculated Critical Properties	
Molecular Weight	616.96	Temperature [C]	1581.45
UNIQUAC R	27.2543	Pressure [kPa]	463.68
UNIQUAC Q	22.3920	Volume [m3/kgmole]	2.2045



Grupo dos Monoglicéridos

1) Monopalmitina

**Monopalmiti\***

330.51

Base Properties

Molecular Weight	330.51
Normal Boiling Pt [C]	603.11
Ideal Liq Density [kg/m3]	943.25

Critical Properties

Temperature [C]	802.51
Pressure [kPa]	1235.48
Volume [m3/kgmole]	1.15750
Acentricity	1.04517

ID Critical / Point / TDep / UserProp

Estimate Unknown Props

**UNIFAC Component Builder - Monopalmiti\***

1

UNIFAC Structure		Available UNIFAC Groups		
Sub Group	How Many	Sub Group	Bonds	Example Component
1	1	1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2	15	2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
3	1	3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
15	2	4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
23	1	5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
0	0	6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
0	0	9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
0	0	10 ACH	3	Benzene

Multi-Molecules

UNIFAC Structure: CH3 (CH2)15 CH (CH)2 CH2O00

UNIFAC Calculated Base Properties		UNIFAC Calculated Critical Properties	
Molecular Weight	330.51	Temperature [C]	802.51
UNIFAC R	15.1404	Pressure [kPa]	1235.48
UNIFAC Q	12.9960	Volume [m3/kgmole]	1.1575

## 2) Monooleina

Molecular Weight	
	356.54

Base Properties	
Molecular Weight	356.54
Normal Boiling Pt [C]	653.03
Ideal Liq Density [kg/m3]	943.25

Critical Properties	
Temperature [C]	668.10
Pressure [kPa]	1122.31
Volume [m3/kgmole]	1.24950
Acentricity	0.92721

ID	Critical	Point	TDep	UserProp
Estimate Unknown Props				

UNIFAC Structure		Available UNIFAC Groups		
Sub Group	How Many	Sub Group	Bonds	Example Component
1	1	1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2	15	2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
3	1	3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
6	1	4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
15	2	5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
23	1	6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
0	0	9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
0	0	10 ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure: CH3 (CH2)15 CH CH=CH (OH)2 CH2COO

UNIFAC Calculated Base Properties		UNIFAC Calculated Critical Properties	
Molecular Weight	356.54	Temperature [C]	668.10
UNIFAC R	16.2571	Pressure [kPa]	1122.31
UNIFAC Q	13.8630	Volume [m3/kgmole]	1.2495

### 3) Monostearina

**Monostearin\***

358.56

Base Properties

Molecular Weight	358.56
Normal Boiling Pt [C]	648.87
Ideal Liq Density [kg/m3]	943.25

Critical Properties

Temperature [C]	865.62
Pressure [kPa]	1084.20
Volume [m3/kgmole]	1.26950
Acentricity	0.87636

ID Critical Point TDep UserProp

Estimate Unknown Props

**UNIFAC Component Builder - Monostearin\***

1

UNIFAC Structure		Available UNIFAC Groups		
Sub Group	How Many	Sub Group	Bonds	Example Component
1	1	1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2	17	2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
3	1	3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
15	2	4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
23	1	5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
0	0	6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
0	0	9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
0	0	10 ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure: CH3(CH2)17CH(CH)2CH2COO

UNIFAC Calculated Base Properties

Molecular Weight	358.56
UNIFAC R	16.4892
UNIFAC Q	14.0760

UNIFAC Calculated Critical Properties

Temperature [C]	865.62
Pressure [kPa]	1084.20
Volume [m3/kgmole]	1.2695

4) Monolinoleina

**Monolinolei\***

358.53

Base Properties

Molecular Weight	358.53
Normal Boiling Pt [C]	657.19
Ideal Liq Density [kg/m3]	943.25

Critical Properties

Temperature [C]	870.97
Pressure [kPa]	1162.45
Volume [m3/kgmole]	1.22950
Acentricity	0.97586

ID Critical Point TDep UserProp

Estimate Unknown Props

**UNIFAC Component Builder - Monolinolei\***

1

UNIFAC Structure		Available UNIFAC Groups		
Sub Group	How Many	Sub Group	Bonds	Example Component
1	1	1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2	13	2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
3	1	3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
6	2	4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
15	2	5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
23	1	6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
0	0	9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
0	0	10 ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure: CH3 (CH2)13 CH (CH=CH)2 (OH)2 CH2COO

UNIFAC Calculated Base Properties		UNIFAC Calculated Critical Properties	
Molecular Weight	354.53	Temperature [C]	870.97
UNIFAC R	16.0250	Pressure [kPa]	1162.45
UNIFAC Q	13.6500	Volume [m3/kgmole]	1.2295

Grupo dos Ésteres Etilicos

1) Etil Palmitato

etil palmit\*

284.48

Base Properties

Molecular Weight	284.48
Normal Boiling Pt [C]	396.31
Ideal Liq Density [kg/m3]	895.17

Critical Properties

Temperature [C]	561.85
Pressure [kPa]	1156.14
Volume [m3/kgmole]	1.06950
Acentricity	0.83218

ID Critical Point TDep UserProp

Estimate Unknown Props

UNIFAC Component Builder - etil palmit\*

1

UNIFAC Structure		Available UNIFAC Groups		
Sub Group	How Many	Sub Group	Bonds	Example Component
1	2	1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2	14	2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
23	1	3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
0	0	4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
0	0	5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
0	0	6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
0	0	9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
0	0	10 ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure: [CH3]2 [CH2]14 CH2C00

UNIFAC Calculated Base Properties

Molecular Weight	284.48
UNIFAC R	12.9202
UNIFAC Q	10.6760

UNIFAC Calculated Critical Properties

Temperature [C]	561.85
Pressure [kPa]	1156.14
Volume [m3/kgmole]	1.0695

2) Etil Oleato

etil oleato\*

310.52

Base Properties

Molecular Weight	310.52
Normal Boiling Pt [C]	446.23
Ideal Liq Density [kg/m3]	915.54

Critical Properties

Temperature [C]	617.82
Pressure [kPa]	1053.46
Volume [m3/kgmole]	1.16150
Acentricity	0.82685

ID Critical Point TDep UserProp

Estimate Unknown Props

UNIFAC Component Builder - etil oleato\*

1

UNIFAC Structure

Sub Group	How Many
1	2
2	14
6	1
23	1
0	0
0	0
0	0
0	0
0	0
0	0

<... Add Group(s)

...> Delete Group

Multi-Molecules

Available UNIFAC Groups

Sub Group	Bonds	Example Component
1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
10 ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure [CH3]2 [CH2]14 CH=CH CH2C00

UNIFAC Calculated Base Properties

Molecular Weight	310.52
UNIUQAC R	14.0369
UNIUQAC Q	11.5430

UNIFAC Calculated Critical Properties

Temperature [C]	617.82
Pressure [kPa]	1053.46
Volume [m3/kgmole]	1.1615

### 3) Etil Estearato

etil estear\*

312.53

Base Properties

Molecular Weight	312.53
Normal Boiling Pt [C]	442.07
Ideal Liq Density [kg/m3]	913.91

Critical Properties

Temperature [C]	610.28
Pressure [kPa]	1018.78
Volume [m3/kgmole]	1.18150
Acentricity	0.82628

ID Critical Point TDep UserProp

Estimate Unknown Props

UNIFAC Component Builder - etil estear\*

1

UNIFAC Structure

Sub Group	How Many
1	2
2	16
23	1
0	0
0	0
0	0
0	0
0	0
0	0
0	0

<-- Add Group(s)

--> Delete Group

Multi-Molecules

Available UNIFAC Groups

Sub Group	Bonds	Example Component
1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
10 ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure [CH3]2 [CH2]16 CH2COO

UNIFAC Calculated Base Properties

Molecular Weight	312.53
UNIQAC R	14.2690
UNIQAC Q	11.7560

UNIFAC Calculated Critical Properties

Temperature [C]	610.28
Pressure [kPa]	1018.78
Volume [m3/kgmole]	1.1815

## 4) Etil Linoleato

etil linole\*

308.50

Base Properties

Molecular Weight	308.50
Normal Boiling Pt [C]	450.39
Ideal Liq Density [kg/m3]	917.15

Critical Properties

Temperature [C]	625.72
Pressure [kPa]	1089.94
Volume [m3/kgmole]	1.14150
Acentricity	0.82434

ID Critical Point TDep UserProp

Estimate Unknown Props

UNIFAC Component Builder - etil linole\*

1

UNIFAC Structure

Sub Group	How Many
1	2
2	12
6	2
23	1
0	0
0	0
0	0
0	0
0	0
0	0

<--- Add Group(s)

---> Delete Group

Multi-Molecules

Available UNIFAC Groups

Sub Group	Bonds	Example Component
1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
10 ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure [CH3]2 [CH2]12 [CH=CH]2 CH2COO

UNIFAC Calculated Base Properties

Molecular Weight	308.50
UNIFAC R	13.8048
UNIFAC Q	11.3300

UNIFAC Calculated Critical Properties

Temperature [C]	625.72
Pressure [kPa]	1089.94
Volume [m3/kgmole]	1.1415



Grupo dos Carotenos

1) Beta-Caroteno

beta-carote\*

536.88

Base Properties

Molecular Weight	536.88
Normal Boiling Pt [C]	876.99
Ideal Liq Density [kg/m3]	943.25

Critical Properties

Temperature [C]	1141.07
Pressure [kPa]	558.35
Volume [m3/kgmole]	2.00550
Acentricity	0.38320

ID Critical Point TDep UserProp

Estimate Unknown Props

UNIFAC Component Builder - beta-carote\*

1

UNIFAC Structure		Available UNIFAC Groups		
Sub Group	How Many	Sub Group	Bonds	Example Component
1	10	1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2	6	2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
4	2	3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
9	2	4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
6	5	5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
8	4	6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
0	0	8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
0	0	9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
0	0	10 ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure: (CH3)10 (CH2)6 (C)2 (C=C)2 (CH=CH)5 (CH=C)4

UNIFAC Calculated Base Properties

Molecular Weight	536.88
UNIQVAC R	23.9553
UNIQVAC Q	19.7290

UNIFAC Calculated Critical Properties

Temperature [C]	1141.07
Pressure [kPa]	558.35
Volume [m3/kgmole]	2.0055

## Grupo dos Tocoferóis

## 1) Alfa-Tocoferol

alfa-tocofe\*

430.72

Base Properties

Molecular Weight	430.72
Normal Boiling Pt [C]	736.95
Ideal Liq Density [kg/m3]	943.25

Critical Properties

Temperature [C]	964.90
Pressure [kPa]	805.70
Volume [m3/kgmole]	1.50250
Acentricity	0.70978

ID Critical Point TDep UserProp

Estimate Unknown Props

UNIFAC Component Builder - alfa-tocofe\*

1

UNIFAC Structure

Sub Group	How Many
1	5
2	11
3	3
11	2
12	3
18	1
27	1
0	0
0	0
0	0

<--- Add Group(s)

---> Delete Group

Multi-Molecules

Available UNIFAC Groups

Sub Group	Bonds	Example Component
1 CH3	1	2,2,4-Trimethylpentane
2 CH2	2	2,2,4-Trimethylpentane
3 CH	3	2,2,4-Trimethylpentane
4 C	4	2,2,4-Trimethylpentane
5 CH2=CH	1	3-Methyl-1-Hexene
6 CH=CH	2	3-Methyl-1-Hexene
7 CH2=C	2	3-Methyl-1-Hexene
8 CH=C	3	3-Methyl-1-Hexene
9 C=C	4	3-Methyl-1-Hexene
10 ACH	3	Benzene

UNIFAC Structure [CH3]5 [CH2]11 [CH]3 [AC]2 [ACCH3]3 [ADH] CH-0

UNIFAC Calculated Base Properties

Molecular Weight	431.72
UNIFAC R	19.3799
UNIFAC Q	15.1560

UNIFAC Calculated Critical Properties

Temperature [C]	964.90
Pressure [kPa]	805.70
Volume [m3/kgmole]	1.5025

## **APÊNDICE C**

**Dados de Importação e Exportação dos Principais  
Componentes do Óleo de Palma e do Destilado da  
Desodorização do Óleo de Soja (DDOS)**

**Dados de Importação e Exportação dos Principais Componentes do Óleo de Palma e do Destilado da Desodorização do Óleo de Soja (DDOS)**

(Fontes: <http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br> e <http://mdic.gov.br>).

**ÓLEO DE PALMA**

**Dados de Exportação Brasileira**

*Óleo de Dendê, Bruto*

Período	US\$ FOB	Peso líquido (kg)	Preço médio(US\$/kg)
01/1996 a 12/1996	15135876	29190965	0,52
01/1997 a 12/1997	15316243	30236130	0,51
01/1998 a 12/1998	15667205	26172577	0,60
01/1999 a 12/1999	7862254	12744820	0,62
01/2000 a 12/2000	7433408	30040631	0,25
01/2001 a 12/2001	6889562	28614411	0,24
01/2002 a 12/2002	2300533	6673455	0,34
01/2003 a 10/2003	19649	27930	0,70

*Vitamina A1 - Álcool (Retinol)*

Período	US\$ FOB	Peso líquido (kg)	Preço médio(US\$/kg)
01/1996 a 12/1996	-	-	-
01/1997 a 12/1997	71931	2675	26,89
01/1998 a 12/1998	11	1	11,00
01/1999 a 12/1999	7375	300	24,58
01/2000 a 12/2000	-	-	-
01/2001 a 12/2001	-	-	-
01/2002 a 12/2002	-	-	-
01/2003 a 10/2003	-	-	-

*Acetato de Vitamina A1 Álcool*

Período	US\$ FOB	Peso líquido (kg)	Preço médio(US\$/kg)
01/1996 a 12/1996	404983	13400	30,22
01/1997 a 12/1997	176225	6550	26,90
01/1998 a 12/1998	8407	251	33,49
01/1999 a 12/1999	73854	2325	31,77
01/2000 a 12/2000	49302	1200	41,09
01/2001 a 12/2001	854271	51690	16,53
01/2002 a 12/2002	104400	4400	23,73
01/2003 a 10/2003	-	-	-

## ÓLEO DE PALMA

### Dados de Importação Brasileira

#### *Vitamina A1 Álcool (Retinol)*

Período	US\$ FOB	Peso líquido (kg)	Preço médio(US\$/kg)
01/1996 a 12/1996	662	26	25,46
01/1997 a 12/1997	4886	133	36,74
01/1998 a 12/1998	8714	307	28,38
01/1999 a 12/1999	106942	3756	28,47
01/2000 a 12/2000	11166	422	26,46
01/2001 a 12/2001	3761	137	27,45
01/2002 a 12/2002	1745	4	-
01/2003 a 10/2003	25731	365	70,50

#### *Acetato de Vitamina A1 Álcool*

Período	US\$ FOB	Peso líquido (kg)	Preço médio(US\$/kg)
01/1996 a 12/1996	5639142	112660	50,05
01/1997 a 12/1997	4073204	94541	43,08
01/1998 a 12/1998	4902017	126045	38,89
01/1999 a 12/1999	5822696	221167	26,33
01/2000 a 12/2000	6746000	376987	17,89
01/2001 a 12/2001	5997660	311901	19,23
01/2002 a 12/2002	4974465	335740	14,82
01/2003 a 10/2003	2468105	156011	15,82

## ÓLEO DE SOJA

### Dados de Exportação Brasileira

*Óleo de Soja Bruto, mesmo degomado*

Período	US\$ FOB	Peso líquido (kg)	Preço médio(US\$/kg)
01/1996 a 12/1996	685334338	1283132552	0,53
01/1997 a 12/1997	531616883	1013437303	0,52
01/1998 a 12/1998	723611434	1201630712	0,60
01/1999 a 12/1999	564202383	1297051910	0,43
01/2000 a 12/2000	299574917	910357571	0,33
01/2001 a 12/2001	414922203	1390675318	0,30
01/2002 a 12/2002	675049516	1700821511	0,40
01/2003 a 10/2003	855519114	1791708288	0,48

*D- ou DL-alfa tocoferol- não misturados*

Período	US\$ FOB	Peso líquido (kg)	Preço médio(US\$/kg)
01/1996 a 12/1996	197071	86400	2,28
01/1997 a 12/1997	123192	54360	2,27
01/1998 a 12/1998	419936	262980	1,60
01/1999 a 12/1999	819235	316000	2,59
01/2000 a 12/2000	403365	272580	1,48
01/2001 a 12/2001	187027	224750	0,83
01/2002 a 12/2002	202745	376390	0,54
01/2003 a 10/2003	172986	258650	0,67

*Acetato de D- DL-alfa-tocoferol, não misturados*

Período	US\$ FOB	Peso líquido (kg)	Preço médio(US\$/kg)
01/1996 a 12/1996	605944	38700	15,66
01/1997 a 12/1997	954659	66168	14,43
01/1998 a 12/1998	1307582	96850	13,50
01/1999 a 12/1999	16399	1050	15,62
01/2000 a 12/2000	10788	1400	7,71
01/2001 a 12/2001	3392	276	12,26
01/2002 a 12/2002	87	2	43,50
01/2003 a 10/2003	33167	3817	8,69

*Esteróis e Inositóis*

Período	US\$ FOB	Peso líquido (kg)	Preço médio(US\$/kg)
01/1996 a 12/1996	2834	50	56,68
01/1997 a 12/1997	1412	63	22,41
01/1998 a 12/1998	20206	1254	16,11
01/1999 a 12/1999	26655	1802	14,79

01/2000 a 12/2000	14050	1206	11,65
01/2001 a 12/2001	176	3	58,67
01/2002 a 12/2002	1740	38	45,79
01/2003 a 10/2003	3237	202	16,02

**Dados de Importação Brasileira***D- ou DL-alfa tocoferol- não misturados*

<b>Período</b>	<b>US\$ FOB</b>	<b>Peso líquido (kg)</b>	<b>Preço médio(US\$/kg)</b>
01/1996 a 12/1996	214830	5381	39,92
01/1997 a 12/1997	588755	25777	22,84
01/1998 a 12/1998	290650	13601	21,37
01/1999 a 12/1999	300994	11027	27,30
01/2000 a 12/2000	197383	5381	36,68
01/2001 a 12/2001	244260	8542	28,60
01/2002 a 12/2002	260458	18571	14,02
01/2003 a 10/2003	293074	23292	12,58

*Acetato de D- DL-alfa-tocoferol, não misturados*

<b>Período</b>	<b>US\$ FOB</b>	<b>Peso líquido (kg)</b>	<b>Preço médio(US\$/kg)</b>
01/1996 a 12/1996	18675246	845674	22,08
01/1997 a 12/1997	21345922	1018758	20,95
01/1998 a 12/1998	19568086	1066164	18,35
01/1999 a 12/1999	17520731	1307511	13,40
01/2000 a 12/2000	12325641	1758383	7,01
01/2001 a 12/2001	10588459	1642986	6,44
01/2002 a 12/2002	10897160	1983470	5,49
01/2003 a 10/2003	9241975	1840777	5,02

*Esteróis e Inositóis*

<b>Período</b>	<b>US\$ FOB</b>	<b>Peso líquido (kg)</b>	<b>Preço médio(US\$/kg)</b>
01/1996 a 12/1996	875567	44719	19,58
01/1997 a 12/1997	1278515	42937	29,78
01/1998 a 12/1998	894805	23118	38,71
01/1999 a 12/1999	361014	12005	30,07
01/2000 a 12/2000	203651	12522	16,26
01/2001 a 12/2001	324803	16725	19,42
01/2002 a 12/2002	353592	22199	15,93
01/2003 a 10/2003	405745	28709	14,13