

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro Tecnológico
Departamento de Engenharia Química e Engenharia de
Alimentos

**ESTUDO DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO
PROCESSO DE EXTRAÇÃO COM SOLVENTE DE
ÓLEOS VEGETAIS EM COLUNA DE LEITO FIXO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em
Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade
Federal de Santa Catarina para obtenção do grau de Mestre em
Engenharia Química

Myriam Lorena Melgarejo Navarro

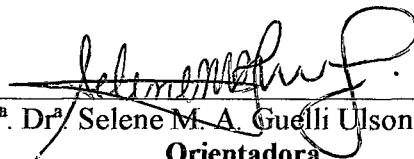
Florianópolis, fevereiro de 2002

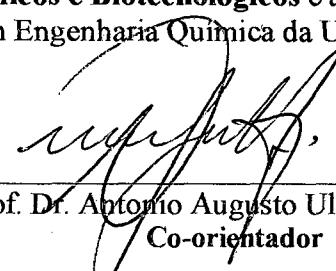
Estudo da Transferência de Massa no Processo de Extração com Solvente de Óleos Vegetais em Coluna de Leito Fixo

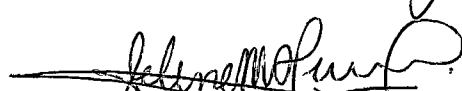
Por

Myriam Lorena Melgarejo Navarro

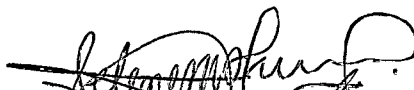
Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

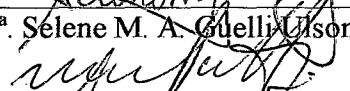

Prof.ª Dr.ª Selene M. A. Guelli Ulson de Souza
Orientadora

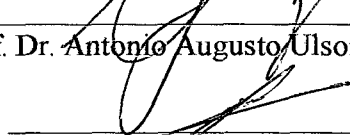

Prof. Dr. Antonio Augusto Ulson de Souza
Co-orientador


Prof.ª Dr.ª Selene M. A. Guelli Ulson de Souza
Coordenadora do CPGENQ

Banca Examinadora:


Prof.ª Dr.ª Selene M. A. Guelli Ulson de Souza


Prof. Dr. Antonio Augusto Ulson de Souza


Prof. Dr. Agenor Furigo Junior


Prof.ª Dr.ª Mary Ann Foglio

Florianópolis, 20 de Fevereiro de 2002

**“Porque en ti, he esperado;
Tú responderás, Dios mío.
Y ahora, Señor, ¿qué esperaré?
Mi esperanza está en ti.”**

Sal 38.15; 39.7

EBEN-EZER

AGRADECIMENTOS

A Deus, por haver me concedido a graça de viver, pela saúde, por guardar minha família, por colocar as pessoas certas na hora exata, por guiar meu caminho e pelas oportunidades concedidas.

Às minhas inesgotáveis fontes de amor e inspiração, meus pais, Jorge e Myriam, meus irmãos, Jorge Eduardo, Raúl Fernando e Jazmín Rocio, por confiar e acreditar em mim, pelo apoio e força, por serem o tesouro mais valioso da minha vida, pelos quais todo esforço é gratificante.

A minha querida orientadora, Professora Selene e meu co-orientador, Professor Antônio Augusto, pela amizade, confiança, dedicação, compreensão, e apoio moral, que com profissionalismo e competência souberam-me orientar ao objetivo almejado.

À pessoa que significou uma peça fundamental na minha vida pessoal e acadêmica, Edinho, que com carinho e paciência contribuiu com este trabalho, tornando-se a força na minha fraqueza. A família Locatelli Cerutti pela amizade e acolhimento.

A cada integrante do LABSIN-LABMASSA, pela mão cedida, pelos bons momentos compartilhados e principalmente aos amigos que ganhei, que me acompanharam e colaboraram, com certeza, não são nem serão esquecidos.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFSC, pela oportunidade de realização do mestrado, ao Corpo Docente pela troca de experiências e idéias e ao Secretário, Edivilson, pela paciência e simpatia mostrada a cada pedido meu.

Aos colegas de mestrado, pelo intercâmbio de informações, diálogos e principalmente pela amizade e carinho com que me receberam.

Aos membros da banca examinadora, pelas sugestões e apreciações, que contribuíram para o enriquecimento desse trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelo suporte financeiro.

Em fim, a todos que de uma forma ou de outra acompanharam a minha jornada tornando este trabalho e o convívio neste país muito mais agradável.

Muito obrigada!

ÍNDICE

Lista de Tabelas	viii
Lista de Figuras	ix
Simbologia e Nomenclatura	xii
Resumo	xv
Abstract	xvi
CAPÍTULO 1 – Introdução	1
CAPÍTULO 2 – Revisão Bibliográfica	6
2.1 Soja	6
2.1.1 Introdução	6
2.1.2 Estrutura e Composição do Grão	7
2.2 Óleo de Soja	8
2.2.1 Composição	9
2.2.2 Propriedades Físicas	12
2.3 Extração do Óleo Bruto	14
2.3.1 Operação de Extração	14
2.3.2 Métodos, Equipamentos e Modelos de Extração	20
CAPÍTULO 3 – Formulação do Problema	34
3.1 Modelagem Matemática	35
3.1.1 Equação de Conservação da Massa	35
3.1.2 Equação de Conservação da Espécie Química, Óleo	
– Fase Fluida	37
3.1.3 Equação de Conservação da Espécie Química, Óleo	
– Fase Sólida	39
3.2 Condições Iniciais e de Contorno	42
3.3 Discretização das Equações	44

3.4 Procedimento Numérico	51
3.4.1 Avaliação das Propriedades Físicas	51
3.4.2 Algoritmo Computacional	53
3.5 Procedimento Experimental	54
3.5.1 Preparação das Amostras	55
3.5.2 Granulometria	55
3.5.3 Determinação do Conteúdo de Óleo	56
3.5.4 Extração	56
3.5.5 Constante de Equilíbrio	58
CAPÍTULO 4 – Resultados e Discussão	59
4.1 Resultados Experimentais	59
4.1.1 Conteúdo de Óleo	60
4.1.2 Granulometria	60
4.1.3 Constante de Equilíbrio	60
4.1.4 Extração em uma Coluna de Leito Fixo	62
4.2 Resultados Numéricos	64
4.2.1 Análise e Comparação com os Dados Experimentais ...	64
4.2.2 Análise de Sensibilidade Paramétrica	73
CAPÍTULO 5 - Conclusões e Sugestões	80
Referências Bibliográficas	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	- Composição Química da Soja e seus Componentes (Base Seca).....	8
Tabela 2.2	- Composição média do óleo de soja cru e refinado.....	9
Tabela 2.3	- Composição dos ácidos graxos do óleo de soja.....	10
Tabela 2.4	- Índices representativos das propriedades físicas do óleo de soja.....	12
Tabela 2.5	- Massa específica e viscosidade de misturas de óleo de soja-hexano a 25°C(77°F).....	13
Tabela 2.6	- Constantes dielétricas e parâmetros de solubilidade dos solventes vs. óleos vegetais.....	14
Tabela 3.1	- Série de Peneiras ASTM.....	55
Tabela 4.1	- Resultados da extração para uma altura de recheio em torno de 6cm e vazões de 5, 10 e 15mL/min.....	63
Tabela 4.2	- Resultados da extração para uma altura de recheio em torno de 9cm e vazões de 5, 10 e 15mL/min.....	64
Tabela 4.3	- Parâmetros utilizados no modelo numérico.....	65
Tabela 4.4	- Dados específicos da extração com altura de recheio em torno de 6cm.....	65
Tabela 4.5	- Dados específicos da extração com altura de recheio em torno de 9cm.....	68
Tabela 4.6	- Valores de referência para a análise.....	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	- (a) Grão de Soja. (b) Estrutura Microscópica da soja.....	8
Figura 2.2	- Processo de Extração do Óleo de Soja Bruto.....	18
Figura 2.3	- Extrator Hildebrandt.....	22
Figura 2.4	- Extrator Bollmann.....	23
Figura 2.5	- Extrator De Smet.....	24
Figura 2.6	- Extrator Lurgi.....	25
Figura 2.7	- Extrator rotatório Rotocel.....	26
Figura 3.1	- Seção do leito.....	36
Figura 3.2	- Malha unidimensional.....	47
Figura 3.3	- Discretização da coluna de leito fixo.....	54
Figura 3.4	- Extrator Soxhlet.....	56
Figura 3.5	- Coluna de extração.....	57
Figura 4.1	- Lâmina de Soja.....	61
Figura 4.2	- Relação de Equilíbrio medida experimentalmente.....	61

Figura 4.3	- Massa de óleo extraída na fase fluida em cada intervalo de tempo – Extração 1.....	66
Figura 4.4	- Massa de óleo extraída na fase fluida em cada intervalo de tempo – Extração 2.....	67
Figura 4.5	- Massa de óleo extraída na fase fluida em cada intervalo de tempo – Extração 3.....	68
Figura 4.6	- Massa de óleo extraída na fase fluida em cada intervalo de tempo – Extração 4.....	69
Figura 4.7	- Massa de óleo extraída na fase fluida em cada intervalo de tempo – Extração 5.....	70
Figura 4.8	- Massa de óleo extraída na fase fluida em cada intervalo de tempo – Extração 6.....	70
Figura 4.9	- Massa de óleo total extraída na fase fluida, para $L = 6,5\text{cm}$ e $Q = 15\text{mL}/\text{min}$	71
Figura 4.10	- Extração de óleo nas fases Sólida e Fluida na saída da coluna.....	72
Figura 4.11	- Perfil da fração mássica de óleo em três posições da coluna.....	73
Figura 4.12	- Perfis de fração mássica em ambas as fases para diferentes vazões de hexano: 3, 5, 10, 15 e $20\text{mL}/\text{min}$..	75
Figura 4.13	- Perfis de fração mássica em ambas as fases para diferentes alturas de recheio: 3, 6, 9 e 15cm	76

- Figura 4.14 – Perfis de fração mássica em ambas as fases para diferentes diâmetros da partícula: 0,178; 0,357 e 0,535cm.....77
- Figura 4.15 – Perfis de fração mássica em ambas as fases para diferentes conteúdos de óleo inicial nas lâminas de soja: 19 e 24%.....78
- Figura 4.16 – Perfis de fração mássica em ambas as fases para diferentes porosidades do leito: 0,3; 0,4 e 0,5.....79

SIMBOLOGIA E NOMENCLATURA

A	- área da seção transversal do leito;	[L ²]
a_p	- área interfacial da partícula;	[L ⁻¹]
C	- fração mássica do óleo na fase fluida;	adimensional
C_p	- fração mássica do óleo nos poros - fase sólida;	adimensional
D	- diâmetro da coluna;	[L]
D'	- coeficiente de difusão;	[L ² .T ⁻¹]
D_{ab}	- coeficiente de difusão do óleo no hexano;	[L ² .T ⁻¹]
d	- espessura da lâmina;	[L]
d_p	- diâmetro da lâmina;	[L]
E	- fração de óleo total não extraído;	adimensional
H	- entalpia do fluido;	[F.L]
k_f	- coeficiente de transferência de massa;	[L.T ⁻¹]
L	- comprimento da coluna;	[L]
M	- massa de óleo na fase fluida;	[M]
m'	- massa de óleo na fase sólida;	[M]
N	- fração mássica de óleo na fase sólida da partícula;	adimensional
n	- fluxo mássico total de óleo na fase fluida;	[M.L ⁻² .T ⁻¹]
P	- pressão;	[F.L ⁻²]
Q	- vazão de entrada do solvente na coluna;	[L ³ .T ⁻¹]
q	- fração mássica de óleo na partícula;	adimensional
Re	- número de Reynolds;	adimensional
r	- raio da partícula;	[L]
Sc	- número de Schmidt;	adimensional
Sh	- número de Sherwood;	adimensional
t	- tempo de extração;	[T]
v	- volume da coluna;	[L ³]
V	- volume da fase fluida;	[L ³]
V'	- volume da fase sólida;	[L ³]
V_m	- volume molar do fluido;	[L ³ .mol ⁻¹]

V_s	- velocidade intersticial da fase fluida;	[L.T ⁻¹]
V_z	- volume de vazios;	[L ³]
Pe	- número de Peclet;	adimensional
Z	- coordenada vertical do leito;	[L]

Letra Grega

ε_b	- porosidade do leito;	adimensional
ε_p	- porosidade da partícula;	adimensional
ϕ	- propriedade escalar geral;	
μ	- viscosidade do solvente;	[M.L ⁻¹ T ⁻¹]
μ_o	- viscosidade do óleo;	[M.L ⁻¹ T ⁻¹]
θ	- parâmetro que varia entre 0 e 1	
θ'	- tempo;	[T]
ρ	- massa específica do solvente;	[M.L ⁻³]

Índice Superior

(^o) - refere-se aos parâmetros adimensionais

Índices Inferiores

- E - ponto de localização da propriedade no centro do volume elementar leste
- e - face leste do ponto de localização da propriedade

- P – ponto de localização da propriedade no centro do volume elementar P
- W – ponto de localização da propriedade no centro do volume elementar oeste
- w – face oeste do ponto de localização da propriedade
- (i) – refere-se ao estado inicial dos parâmetros adimensionais

RESUMO

A extração com solvente constitui-se em um método tradicional de produção de óleo vegetal a partir de sementes oleaginosas. É o método mais eficiente, pois aumenta o rendimento de óleo na extração, proporciona economia de energia, minimiza o consumo de solvente, e permite grandes processamentos de sementes quando comparado com a extração por prensagem. Mesmo com o surgimento de novas tecnologias de extração, ainda é de grande interesse para a indústria de óleo o desenvolvimento de processos otimizados de extração à base de solvente. Nestes, a relação entre a produção de oleaginosas e a capacidade de esmagamento apresenta-se semelhante. No presente trabalho são apresentados os resultados da extração com solvente de óleos vegetais a partir de lâminas de soja, obtidos experimental e numericamente. A extração do óleo foi realizada no laboratório numa coluna de leito fixo empacotada com sementes pré-tratadas utilizando hexano como solvente. O solvente introduzido percola no sentido descendente pelo espaço vazio entre as partículas e o óleo é retirado dos sólidos em direção ao solvente; a miscela foi recolhida na saída da coluna. As mesmas condições experimentais foram simuladas numericamente utilizando-se um modelo matemático transiente. Foi utilizado o Método de Volumes Finitos para a obtenção da solução das equações diferenciais governantes, para identificar e estudar os efeitos das variáveis que influenciam o processo. Foram resolvidas as equações de conservação da massa, da espécie química para a fase sólida e para a fase líquida, obtendo-se o perfil de concentração do óleo em ambas as fases ao longo do extrator, para diferentes tempos de operação. Foram comparados os resultados obtidos experimental e numericamente. Foi estudada também a influência da vazão de alimentação do solvente, do comprimento da coluna, da porosidade do leito, do diâmetro da partícula e do teor inicial de óleo no sólido. Este trabalho permitiu obter as melhores condições de operação de um extrator de leito fixo, visando maximizar sua eficiência.

ABSTRACT

Vegetable oil production from oleaginous seeds is traditionally obtained by solvent extraction methods. It is the most efficient method, because it increases the extraction oil yield, it provides energy and solvent consumption economy; and it allows processing a great volume of seeds when compared with the extraction by pressing. Even with the outbreak of new extraction technologies, the development of optimized solvent extraction processes is still of great interest in the oil industry. In such processes, the relationship for the oleaginous production and the pressing capacity is similar. This study compares the experimental data of soybean vegetable oil and solvent extraction with the calculated numerical procedure. The experimental extraction was carried out in the laboratory in a fixed bed column packed with pre-treated seeds using hexane as eluent. The solvent eluted throughout the column in a descendent direction through the empty spaces created among the particles and the oil was removed from the solids towards the solvent and the miscella was collected at the column exit. The same experimental conditions were numerically simulated using a mathematical transient model. The Finite Volumes Method was utilized to obtain the solution of the differential governing equations, to identify and to study the effects of the variables that influence the process. The conservation equations of mass and chemical species for the solid phase and for the liquid phase were solved, giving the oil concentration profile in both phases along the extractor, for different operation times. The experimental results were compared with the numerical ones. The influence of inlet solvent flow, column length, bed porosity, particle diameter and initial concentration of the oil in the solid was also studied. This work allowed to determine the best operational conditions of a fixed bed extractor, aiming to maximize its efficiency.

CAPÍTULO 1

Introdução

Um dos métodos convencionais mais eficientes para a recuperação de óleos da maioria das sementes oleaginosas é a extração com solventes; em especial para materiais com baixo conteúdo de óleo. Comparado com outros métodos de extração, permite o processamento de grandes quantidades de sementes com alto rendimento. Mesmo com o surgimento de novas tecnologias de extração, ainda é de grande interesse para a indústria de óleo o desenvolvimento de processos otimizados de extração à base de solvente.

A soja tem uma característica única entre as sementes oleaginosas, o baixo conteúdo de óleo (18 a 24%) e o alto conteúdo de proteína (38 a 42%). Os maiores produtores de soja são: Estados Unidos, Brasil, China e Argentina; e as regiões brasileiras de maior produção são: Paraná, Mato Grosso, Rio Grande do Sul, São Paulo, e Pará (Caruso, 1997).

O óleo de soja é o mais importante dos óleos vegetais produzidos no mundo, devido à sua elevada produção, sua excelente qualidade e baixo custo, mantendo seu predomínio nos mercados locais e mundiais, pelas favoráveis características agrícolas, os consideráveis investimentos tanto dos produtores como dos processadores, à alta qualidade de suas proteínas, seu óleo comestível e à enorme oferta disponível a custos competitivos.

O óleo de soja tem muitas vantagens, mas também algumas desvantagens quando comparado com outros óleos vegetais. As vantagens incluem:

- Seu alto nível de insaturação
- O óleo permanece líquido em uma faixa de temperatura relativamente ampla (-10 a 234°C)
- Pode ser hidrogenado seletivamente
- Os fosfatídeos, restos de metais e sabões que se encontram no óleo podem ser removidos sem muita dificuldade para obter-se um produto de alta qualidade
- A presença de antioxidantes naturais (tocoferóis), os quais não são completamente eliminados durante o processamento, também contribuem com a sua estabilidade.

As desvantagens incluem:

- Os fosfatídeos se encontram em concentrações relativamente elevadas (superior à 2%) e devem ser eliminados no processamento
- O óleo de soja contém níveis relativamente altos (7-8%) de ácido linolênico, o qual é responsável da reversão de seu sabor e odor.

Algumas destas desvantagens são superadas pelo fato de que as gomas recuperadas constituem a fonte para a obtenção da lecitina comercial e, mediante a hidrogenação seletiva e parcial do óleo, a concentração de ácido linolênico pode ser reduzida a menos de 3%, dando como resultado um considerável aumento da estabilidade.

A comercialização e processamento do óleo vegetal a partir de sementes de soja, arroz, algodão, girassol constitui em uma grande expressão econômica no Brasil e no mundo. Os óleos vegetais, além de constituírem-se em uma importante e já explorada fonte de lipídeos, vitaminas, ceras, pigmentos e lecitinas, entre outros, têm sido a mais promissora das fontes de hidrocarbonetos para fins energéticos e químicos, em substituição ao petróleo, não renovável e poluente.

Convencionalmente extrai-se o óleo empregando a fração hexana do petróleo como solvente em processos contínuos, cujas etapas de remoção de resíduos de solvente dos sólidos e do óleo extraído são onerosas e, nem sempre, eficientes. Em consequência, tem-se buscado processos mais apropriados; dentre eles destaca-se a extração em condições supercríticas com dióxido de carbono que nas últimas décadas tem gerado importantes informações experimentais. Quando comparado ao processo convencional, apresenta inconvenientes dificultando sua implantação devido ao alto custo envolvido (Rezende e Maciel Filho, 2000).

Na literatura encontram-se diversos estudos sobre o projeto de extratores (Karnofsky, 1986, 1987), e sobre a modelagem da extração baseados em balanços globais de massa e dados experimentais (Abraham et al., 1988).

Neste trabalho é apresentado um modelo transiente desenvolvido para simular o processo de transferência de massa na extração de óleo

vegetal a partir de sementes oleaginosas. O processo de extração foi simulado numa coluna de leito empacotado onde o solvente percola no sentido descendente pelo espaço vazio entre as partículas e o óleo foi retirado dos sólidos em direção ao solvente.

Foi utilizado o Método de Volumes Finitos para a obtenção da solução das equações governantes, para identificar e estudar os efeitos das variáveis que influenciam o processo. Foram resolvidas as equações de conservação da massa, da espécie química para a fase sólida e para a fase líquida, obtendo-se o perfil de concentração do óleo em ambas fases ao longo do extrator, para diferentes tempos de operação. Este trabalho permite obter as melhores condições de operação de um extrator, visando maximizar sua eficiência.

A presente dissertação foi elaborada em cinco capítulos, conforme descrito a seguir:

CAPÍTULO 2: Revisão Bibliográfica.

Este capítulo contém uma revisão dos principais trabalhos presentes na literatura sobre a semente de soja, o óleo de soja, e os métodos e equipamentos para extrair este óleo. O fundamento do processo de extração com solvente também é descrito neste capítulo.

CAPÍTULO 3: Formulação do Problema.

Neste capítulo é apresentado o modelo matemático que descreve o processo de extração com solvente de óleo de soja, e a metodologia numérica empregada para a solução das equações governantes. Também é

apresentado o procedimento experimental utilizado para a extração de óleo a partir da soja.

CAPÍTULO 4: Resultados e Discussão.

Os resultados obtidos no laboratório e os resultados obtidos numericamente são apresentados e discutidos neste capítulo, assim como a comparação entre ambos os resultados. É desenvolvido um estudo de sensibilidade paramétrica, visando obter as melhores condições de operação do extrator de leito fixo.

CAPÍTULO 5: Conclusões e Sugestões.

São apresentadas, neste capítulo, as principais conclusões obtidas neste trabalho, bem como, as sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo será apresentada a revisão bibliográfica, incluindo os principais trabalhos encontrados na literatura sobre o processo de transferência de massa na extração do óleo de soja.

2.1 Soja

2.1.1 Introdução

A soja é uma planta pertencente à família *Leguminosae* e ao gênero *Glycine*, que compreende cerca de 15 espécies, sendo a comercial a *Glycine Max (L) Merr* (Pouzet, 1997). É originária da China, onde já era conhecida por volta de 2000/1500 a. C., embora, só tenha iniciado o cultivo internacionalmente durante este século, quando a semente foi

introduzida pela primeira vez nos Estados Unidos para ser moída industrialmente. Logo foi introduzida na Europa e na América do Sul. No Brasil, as primeiras experiências de plantio se deram no Rio Grande do Sul. Daí a leguminosa expandiu-se para Santa Catarina, Paraná e São Paulo, para, a seguir, abrir novas fronteiras em direção ao Centro-Oeste, hoje grande produtor (Caruso, 1997).

Pelo seu conteúdo protéico em torno de 40% e de matéria graxa em torno de 20%, constitui uma das matérias primas de mais baixo custo e de alto valor nutricional para o preparo de alimentos calórico-protéicos (Costa, 1976).

2.1.2 Estrutura e Composição do Grão

O grão de soja maduro é de forma quase esférica e suas características variam consideravelmente dependendo do cultivo e das condições de crescimento. A semente de soja consiste de três partes principais: a camada externa da semente, ou casca; cotilédones; e germe, ou hipocótilo. O envoltório da semente contém o hilum que é o ponto de conexão à vagem (Perkins, 1991). As características estruturais básicas da semente de soja são mostradas na Figura 2.1a.

A soja é uma semente bicotilédone, com dois cotilédones, que se mantêm unidos pela casca. Com a remoção da casca, separam os cotilédones e o germe é desalojado. A soja comercial contém 8% de casca, 90% de cotilédones, e 2% de hipocótilo, aproximadamente (Perkins, 1991). A estrutura microscópica da soja é mostrada na Figura 2.1b. A soja e seus componentes estruturais têm a composição aproximada mostrada na Tabela 2.1.

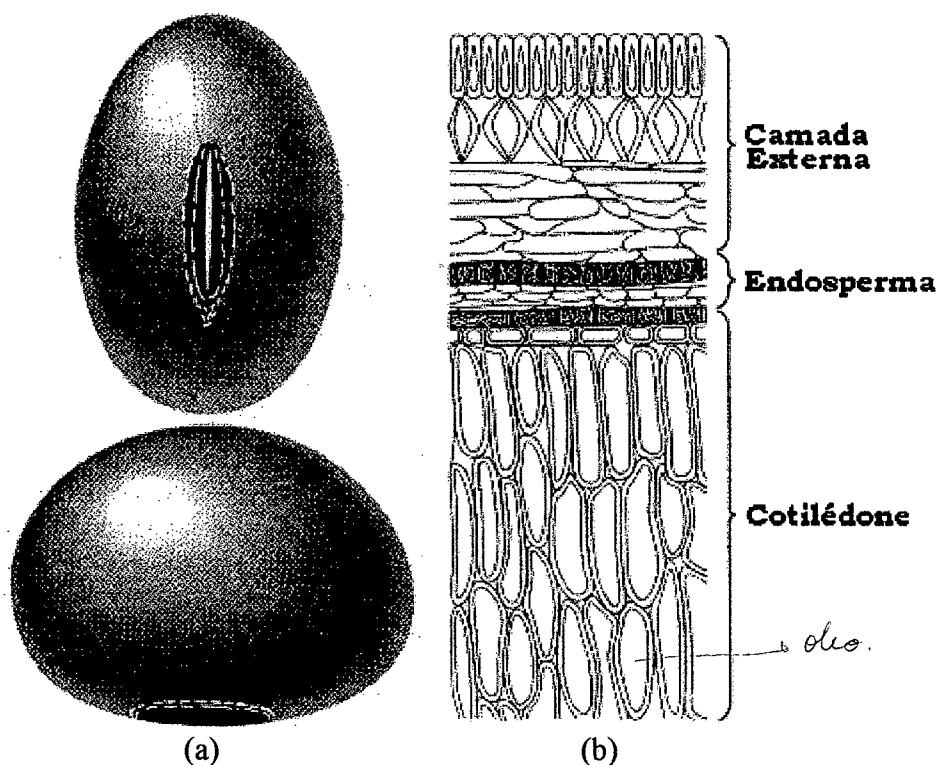


Figura 2.1 - (a) Grão de Soja. (b) Estrutura Microscópica da soja.

Fonte: Smith and Circle, 1972.

Tabela 2.1 - Composição Química da Soja e seus Componentes (Base Seca). Fonte: Perkins (1991).

Componentes	Rendimento				
	Proteína (%)	Gordura (%)	Cinza (%)	Carboidratos (%)	
Soja inteira	100.0	40.3	21.0	4.9	33.9
Cotilédones	90.3	42.8	22.8	5.0	29.4
Casca	7.3	8.8	1.0	4.3	85.9
Hipocótilo	2.4	40.8	11.4	4.4	43.4

2.2 Óleo de Soja

2.2.1 Composição

A Tabela 2.2 mostra a composição média do óleo de soja, cru e refinado. O processo de refino não afeta a composição dos ácidos graxos dos glicerídeos; somente remove a maior parte dos ácidos graxos livres, os pigmentos que dão cor e reduz os níveis de alguns dos componentes menores, tais como os tocoferóis (31-47%), os esteróis (25-32%), e o escualeno (15-37%) (Sipos e Szuhaj, 1997).

A Tabela 2.3 mostra a composição média dos ácidos graxos do óleo de soja. A composição do óleo cru de soja inclui uma ampla gama de ácidos graxos não saturados. Além da insaturação da dupla ligação, a composição pode também mudar durante a hidrogenação parcial pela isomerização geométrica e posicional.

Tabela 2.2 – Composição média do óleo de soja cru e refinado.
Fonte: Pryde et al. (1980).

Componentes	Óleo cru	Óleo refinado
Triglicerídeos (%)	95-97	> 99
Fosfatídeos (%)	1.5-2.5	0.003-0.045
Material insaponificável (%)	1.6	0.3
Esteróis (%)	0.33	0.13
Tocoferóis (%)	0.15-0.21	0.11-0.18
Hidrocarbonetos (escualeno) (%)	0.014	0.01
Ácidos graxos livres (%)	0.3-0.7	< 0.05
Resíduos de metais		
Ferro (ppm)	1.3	0.1-0.3
Cobre (ppm)	0.03-0.05	0.02-0.06

Tabela 2.3 – Composição dos ácidos graxos do óleo de soja (% em peso). Fonte: Pryde et al. (1980).

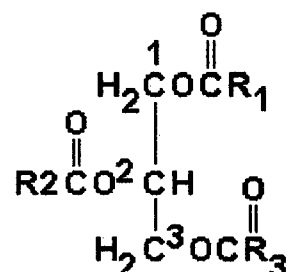
Componente ácido	Variação	Média
Saturados		
Láurico	-	0.1
Mirístico	< 0.5	0.2
Palmitico	7-12	10.7
Esteárico	2-5.5	3.9
Araquídico	< 1.0	0.2
Behênico	< 0.5	-
Total	10-19	15.0
Insaturados		
Palmitoléico	< 0.5	0.3
Oléico	20-50	22.8
Linoléico	35-60	50.8
Linolênico	2-13	6.8
Eicosanóico	< 1.0	-
Total	-	80.7

O óleo de soja possui um alto conteúdo de ácido linoléico (um ácido graxo poli-insaturado essencial para uma adequada nutrição) e de 2 a 13% (com uma média de 7%) de ácido linolênico em sua composição ácida. O conteúdo de ácido linolênico varia de acordo com o clima e a variedade da semente, como pode ser visto no trabalho de Pryde et al. (1980).

Pryde et al. (1980) afirmam que, devido ao alto conteúdo de ácidos graxos insaturados no óleo de soja, quase todas as moléculas glicerídeas contém no mínimo dois ácidos graxos insaturados, e as glicerídeas di e trisaturadas se encontram essencialmente ausentes. Os ácidos graxos não estão distribuídos aleatoriamente em uma molécula glicerídea simples, e a glicerídea se encontra biosintetizada com uma configuração definida.

Cada grupo hidróxido de glicerol é único e tem indicada uma posição numerada estereoespecificamente (sn).

O seguinte exemplo ilustra uma estrutura triglicerídea geral.



Para poder explicar a estabilidade oxidativa do óleo de soja, é muito importante conhecer a estrutura glicerídea e suas possíveis variações produzidas pelo controle genético.

A matéria insaponificável no óleo de soja possui vários componentes menores que tem valor comercial, tais como os fitosteróis e os tocoferóis. A composição média, citada no trabalho de Sipos e Szuhaj (1997), para o óleo cru, dada por

- Matéria insaponificável: 1.6%
- Hidrocarbonetos (escualeno): 0.0135%
- Esteróis: 0.365%
- Tocoferóis: 0.124%

O óleo de soja contém em média 327mg de esteróis por cada 100g de óleo. Os esteróis no óleo incluem β -sitosterol, campesterol, estigmaesterol e outros em quantidades menores. Além dos fitosteróis, existem pequenas quantidades de 4-metil-esterol e compostos do álcool triterpeno. O escualeno é o precursor biosintético dos esteróis. Existem no mínimo sete tipos de tocoferóis no óleo de soja; estes possuem propriedades antioxidantes de diferentes graus. Os α , γ e δ -tocoferóis se encontram presentes nos óleos crus e refinados (Sipos e Szuhaj, 1997).

2.2.2 Propriedades Físicas

As propriedades físicas do óleo de soja são apresentadas na Tabela 2.4, conforme Pryde et al. (1980). Os valores reportados não são absolutos devido que a composição e muitas propriedades dependem do grau de insaturação, e de aspectos climáticos.

Tabela 2.4 - Índices representativos das propriedades físicas do óleo de soja. Fonte: Pryde et al. (1980)

Propriedade	Valor
Densidade, 25°C	0,9175
Índice de refração, n_D^{25}	1,4728
Refração específica, r^{20}	0,3054
Viscosidade em centipoises a 25°C	50,9
Ponto de solidificação (°C)	-16 à -10
Calor específico (cal/g a 19.7°C)	0,458
Calor de combustão (cal/g)	9478
Ponto de fumo [°C (°F)]	234 (453)
Ponto de fulgor [°C (°F)]	328 (623)
Ponto de combustão [°C (°F)]	363 (685)

As propriedades físicas das soluções de óleo de soja nos solventes clorados, dicloretileno, tricloretileno, e no hexano, foram pesquisadas por Johnstone et al. (1940). Na Tabela 2.5 são apresentadas as massas específicas e viscosidades de misturas de óleo-solvente como função da concentração e da temperatura. A massa específica tem uma relação inversa com o peso molecular e uma relação direta com o grau de insaturação. A viscosidade por sua vez depende da composição e tem uma relação inversa com a insaturação. Segundo Pryde et al. (1980), não existem dados que relacionem a viscosidade com a composição, mediante uma equação matemática.

O óleo de soja pode misturar-se com muitos solventes orgânicos, particularmente com os apolares. Portanto, os hidrocarbonetos, ésteres, éteres, cetonas e solventes clorados se misturam com o óleo de soja. As características de solubilidade dos óleos vegetais podem ser estimadas da maneira aproximada a partir de suas constantes dielétricas ou parâmetros de solubilidade como uma medição da polaridade (Tabela 2.6). O hexano é o solvente preferido para a extração comercial do óleo das lâminas de soja, apesar de ser inflamável. O parâmetro de solubilidade, δ , indicado na Tabela 2.6, é definido da seguinte forma:

$$\delta = \left(\frac{\Delta E_i}{V_m} \right)^{1/2} = \left[\frac{(\Delta H - P\Delta V_m)}{V_m} \right]^{1/2} \quad (2.1)$$

Tabela 2.5 – Massa específica e viscosidade de misturas de óleo de soja-hexano a 25°C(77°F).

Fonte: Johnstone et al. (1940).

Óleo em solução (% Peso)	Massa específica (g/mL)	Viscosidade (centipoises)
0,00	0,6759	0,710
14,19	0,7041	1,020
20,04
21,10	0,7184	1,221
28,77
31,13	0,7402	1,668
39,77	0,7585	2,255
58,63	0,8066	4,780
66,99	0,8257	6,910
79,78	0,8592	13,630
90,38	0,8896	27,700
100,00	0,9171	60,600

Tabela 2.6 - Constantes dielétricas e parâmetros de solubilidade dos solventes vs. óleos vegetais. Fonte: Pryde et al. (1980).

Solvente	Constante dielétrica	Parâmetro de solubilidade
Água	78,50	23,53
Furfural	41,90	10,09
Metanol	32,60	14,50
Etanol	24,30	12,78
1-Propanol	20,10	12,18
2-Propanol	18,30	11,44
Acetona	21,40	9,62
Dióxido de enxofre	14,10	...
Tricloroetileno	3,40	9,16
Óleos vegetais	3,0-3,2	...
Ciclohexano	2,05	8,19
Hexano	1,89	7,27
Propano	1,61	5,77
Dióxido de carbono	1,60	...

2.3 Extração do Óleo Bruto

2.3.1 Operação de Extração

Existem distintos procedimentos de extração do óleo da soja; dentre os mais comuns, pode-se citar a prensagem, a prensagem seguida da extração e a extração com solvente. A prensagem é um método antigo, quase sem uso, que deixa um residual de óleo muito alto. A combinação do sistema de prensagem com o sistema de solvente tem um rendimento maior que o anterior, menos gasto de energia e também menor residual de óleo no farelo; utiliza-se em pequenas e médias indústrias. A extração por solvente é o método mais eficiente, pois aumenta o rendimento de óleo na

extração de soja em cerca de 20%, quando comparado ao sistema de prensagem. Além da economia de energia, esse processo minimiza o consumo de solvente (Miyasaka, 1981).

O óleo nas sementes oleaginosas acha-se contido em células ou “bolsões” e em capilares fibrosos, e sua extração, sem o acondicionamento prévio do material a extrair, seria um processo excessivamente lento. Pode-se dizer, em termos simples, que o acondicionamento tem como objetivo básico romper esses bolsões, de modo a liberar o óleo (Miyasaka, 1981). Uma vez que comumente não se consegue o rompimento de todos os bolsões no processo usual de acondicionamento, a extração do óleo ocorre segundo dois mecanismos:

- a) Extração por dissolução, na qual o óleo livre é simplesmente dissolvido no solvente;
- b) Extração por difusão, na qual o óleo ainda contido nos bolsões passa para a miscela por difusão.

O “acondicionamento” de sementes oleaginosas, para extração por solvente, é um conjunto de operações destinadas a dar características adequadas ao material a ser extraído. Tais características se expressam por:

- a) Quantidade máxima do óleo contido na semente a ser extraída;
- b) Velocidade de extração máxima;
- c) Velocidade de drenagem máxima;
- d) Retenção mínima de solvente residual;
- e) Contato máximo entre o material a extrair e o solvente.

As características adequadas para um processo de extração dependem do material a ser processado, do solvente utilizado e da forma

de contato entre o material e o solvente (extração por imersão, percolação, agitação, etc.).

A importância dessas características, também apresentadas por Miyasaka (1981), é facilmente verificada, pois:

- a) Quanto maior a quantidade de óleo extraída, menor será o teor de óleo residual e, portanto, maior o rendimento;
- b) Quanto maior a velocidade de extração, menor será o tamanho do extrator ou maior a capacidade de um mesmo extrator;
- c) Quanto maior a velocidade de drenagem, menor será o ciclo de drenagem e, portanto, maior a utilização efetiva do extrator, o qual poderá ser menor ou ter maior capacidade;
- d) Quanto maior a percolabilidade, maior a quantidade de solvente que pode entrar em contato com o material a extrair, na unidade de tempo, e, conseqüentemente, maior a eficiência da extração;
- e) Quanto menor a retenção de solvente, menor o tempo de residência necessário para o material na etapa de dessolventização, menor a umidade a ele transferida pela injeção de vapor direto e, conseqüentemente, menor o dessolventizador, menor o secador e menores as possibilidades de degradação térmica do material em processo.

Vale mencionar que, no acondicionamento de sementes para processos de extração mecânica, a situação é similar à extração por solvente, havendo necessidade de liberar-se o óleo na massa antes da prensagem, já que os bolsões e capilares apresentam uma certa plasticidade e podem sofrer “selagem” na compressão.

O acondicionamento de soja para extração por solvente pode ser feito de duas maneiras:

- a) Por laminação, visando à obtenção de flocos com espessura de 10-12 milésimos de polegadas;
- b) Por extrusão, visando à obtenção de aglomerados expandidos.

O processo de extração do óleo bruto de soja pode ser resumido nas seguintes operações: preparação e acondicionamento do grão, extração, destilação da miscela (recuperação do solvente da mistura óleo/solvente), dessolventização do farelo (recuperação do solvente do farelo) e seu tratamento posterior, absorção (recuperação do solvente da saída do ar), separação do solvente e água, obtenção da lecitina. Uma ilustração do processo convencional de extração de óleo de soja pode ser observada na Figura 2.2.

O fluxograma do processo de extração do óleo de soja inicia-se com a recepção e armazenamento dos grãos. A recepção do grão compreende a classificação do mesmo para determinar se atende às especificações de norma de qualidade. O armazenamento posterior realiza-se sob controle de temperatura e sistema de ventilação para preservar a qualidade do grão até seu processamento (Melgarejo, 1999).

O sistema de limpeza combina ação mecânica e pneumática para separar componentes leves, impurezas, finos e soja limpa. Para ajustar a umidade do grão e diminuir a deterioração do mesmo, procede-se à sua secagem por meio de ar quente (90-110°C).

A remoção da casca da soja é feita mediante a quebra do grão em 4 ou 8 pedaços em um quebrador típico de 2 pares de rolos corrugados, seguida de aspiração pneumática. Na descorticação se diminui as perdas de óleo por absorção ou retenção no resíduo, assim como, também o conteúdo de proteína no farelo porque aumenta a fibra (Melgarejo, 1999).

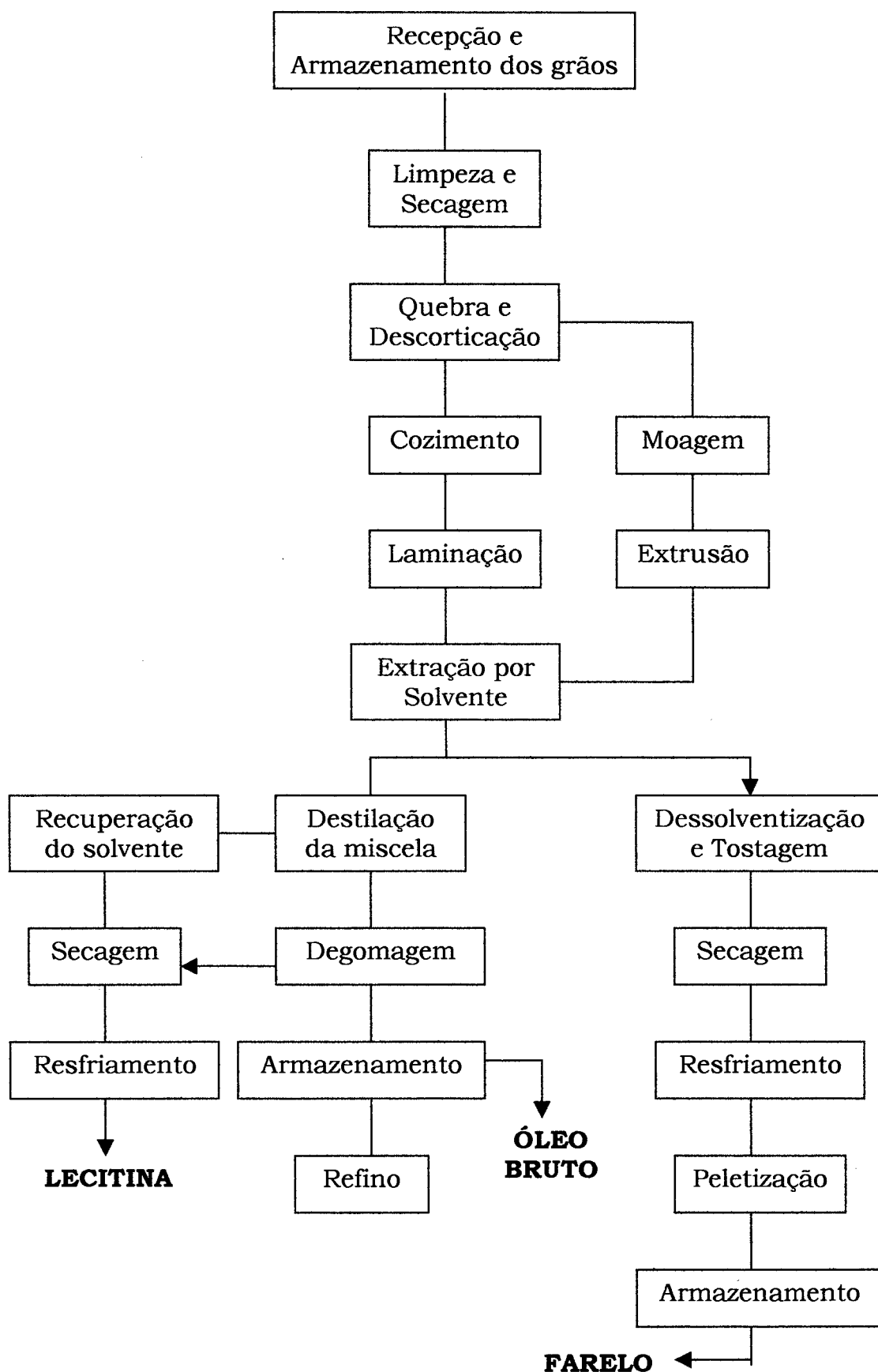


Figura 2.2- Processo de Extração do Óleo de Soja Bruto

Para se obter mudanças complexas na soja quebrada e descortçada de natureza química e físico-química como: plasticidade da massa, ajuste de umidade, coagulação de componentes protéicos e liberação do óleo, realiza-se o cozimento em cozinhadores de diversos estágios, com uso de vapor indireto e vapor direto.

A laminação é a etapa fundamental do acondicionamento para extração pois a espessura dos flocos e seu tamanho vão determinar a velocidade de extração, percolabilidade, retenção estática e drenabilidade. A laminação é feita em laminadores de rolos lisos de velocidade diferenciada, visando à obtenção de flocos com espessura na faixa de 10-12 milésimos de polegada (Miyasaka, 1981).

Para o acondicionamento por extrusão, há necessidade de uma moagem adicional da soja quebrada. A extrusão consiste basicamente em comprimir o material moído com teor adequado de umidade por pressões da ordem de 80-100Kg/cm², de modo a provocar uma difusão uniforme da água em toda a massa, e em seguida permitir a descompressão do material por meio de bocais de extrusão adequados (Miyasaka, 1981).

No extrator, a massa laminada ou extrusada se submete à lavagem com solvente, com o objetivo de separar o óleo. As variáveis que afetam a qualidade do processo de extração são: estrutura (tamanho, textura, forma), espessura e umidade da massa; temperatura e pressão do extrator; pureza, vazão e temperatura do solvente; relação solvente-lâminas; e tempo de retenção (Melgarejo, 1999).

O “hexano” é hoje o solvente mais empregado na extração de óleos comestíveis, apesar de ser inflamável. Outros solventes utilizados na prática industrial são o heptano e o tricloretileno; os álcoois são utilizados na extração em países da Ásia Oriental (Miyasaka, 1981). O registro da

primeira patente, na França, em 1856, estabelece que o solvente utilizado no processo de extração:

- a) Não poderá deixar vestígios de gosto ou cheiro, tanto no óleo como no farelo extraído;
- b) Não deverá ser tóxico (venenoso) ou causar tais efeitos;
- c) Deverá separar-se do óleo e do farelo, através de temperaturas não muito elevadas, para não prejudicar esses dois produtos, e oferecer a possibilidade de sua recuperação;
- d) Não poderá agredir o material utilizado na construção da instalação;
- e) Não deverá misturar-se com água;
- f) Não deverá ser inflamável.

2.3.2 Métodos, Equipamentos e Modelos de Extração

Pode-se distinguir, como apresentado em Miyasaka (1981), dois tipos básicos de processo e quatro métodos de extração, a saber:

Sistema Descontínuo

- a) Método de infusão ou desalojamento;
- b) Método de enriquecimento ou concentração.

Sistema Contínuo

- a) Método de submersão;
- b) Método de passagem (percolação).

Os métodos utilizados no sistema descontínuo são:

- a) Método de infusão ou desalojamento: funciona com um ou mais recipientes fixos, como extratores. Estes são carregados com o material a extrair, previamente preparado, e a seguir fechados. Introduce-se então o solvente, agita-se a mistura e a miscela a seguir é drenada. Este procedimento é repetido várias vezes até que o material fique suficientemente exaurido de óleo. Em seguida, no mesmo equipamento e com a injeção de vapor direto, ou também com aquecimento indireto, o material é dessolventizado e retirado.

- b) Método de enriquecimento ou concentração: esse método utiliza principalmente “extratores-panelas”, que são recipientes estacionários verticais, com um sistema misturador na parte inferior. Sobre a base do recipiente, em forma de calota, existe uma peneira, que suporta o material a extrair, e permite a passagem da miscela. Estes extratores-panelas são agrupados em baterias de 6 a 8 unidades e carregados em série onde o solvente transita por eles.

Os complexos atendimentos que as instalações de processo descontínuo exigem são enormemente facilitados com a introdução de instalações de processo contínuo que só necessitam do operador nas partidas e paradas, para ligar e regular chaves, válvulas e dosadores do material a extrair. Outra diferença fundamental em relação ao processo descontínuo consiste na maneira de dessolventização do farelo.

Os métodos utilizados no sistema contínuo são:

- a) Método de submersão: o sistema *Hildebrandt* baseia-se no princípio de submersão. O extrator consiste de duas torres verticais, com diversos andares, conectadas embaixo por uma peça horizontal, dentro das quais as roscas perfuradas

arrastam lentamente o material através do solvente. O solvente se movimenta em sentido contrário ao material a extrair e é retirado embaixo da entrada do material, através de uma peneira. Ver Figura 2.3.

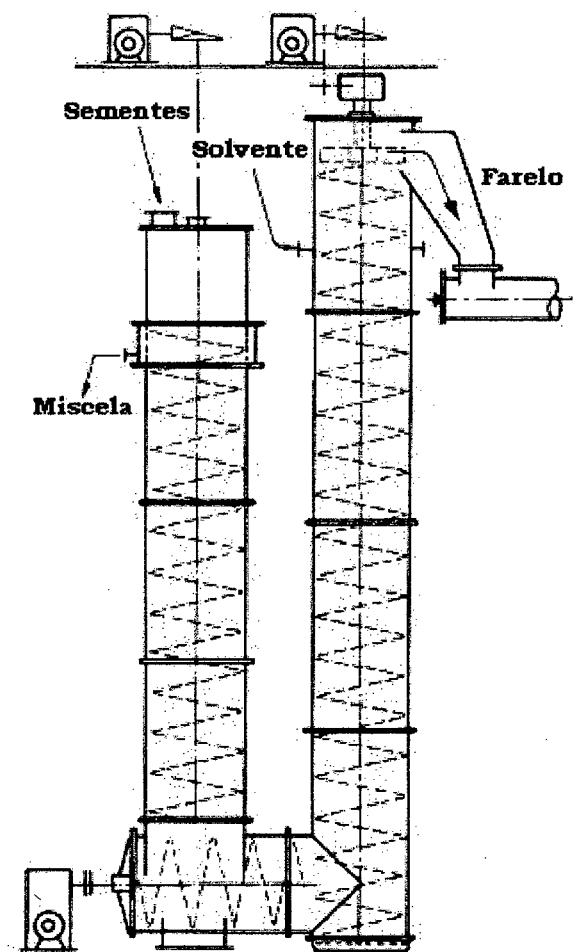


Figura 2.3 – Extrator Hildebrandt.

Fonte: Miyasaka (1981).

- b) Método de passagem ou percolação: o pioneiro do princípio de passagem ou percolação foi o extrator vertical de caçambas desenvolvido por *Bollmann* (Figura 2.4). Dentro de uma carcaça do tipo torre, corre, como em um elevador, um par de correntes sem fim com caçambas perfuradas. Em cima, as caçambas são

carregadas com material. Após um ciclo, cai o material extraído, ao virar a caçamba, sobre o dispositivo de despejo. As caçambas são banhadas por solvente na subida, antes do despejo, que passa de caçamba em caçamba através do material. Existem construções horizontais e, dentre estas, algumas que representam uma combinação do sistema de passagem com o de submersão.

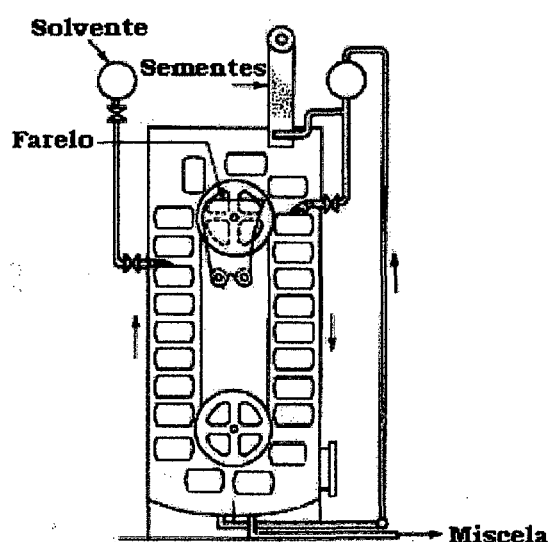


Figura 2.4 – Extrator Bollmann.

Fonte: Miyasaka (1981).

O extrator *De Smet* consiste em um transportador de cinto apoiado em rolos em um recipiente retangular horizontal. O material a extrair é levado neste cinto que tem um declive superior leve e é lavado por uma série de pulverizadores sucessivos que opera em contracorrente. Depois de percolar através do leito, a miscela atravessa uma tela fina e é recolhida em um depósito debaixo do transportador. Ver Figura 2.5.

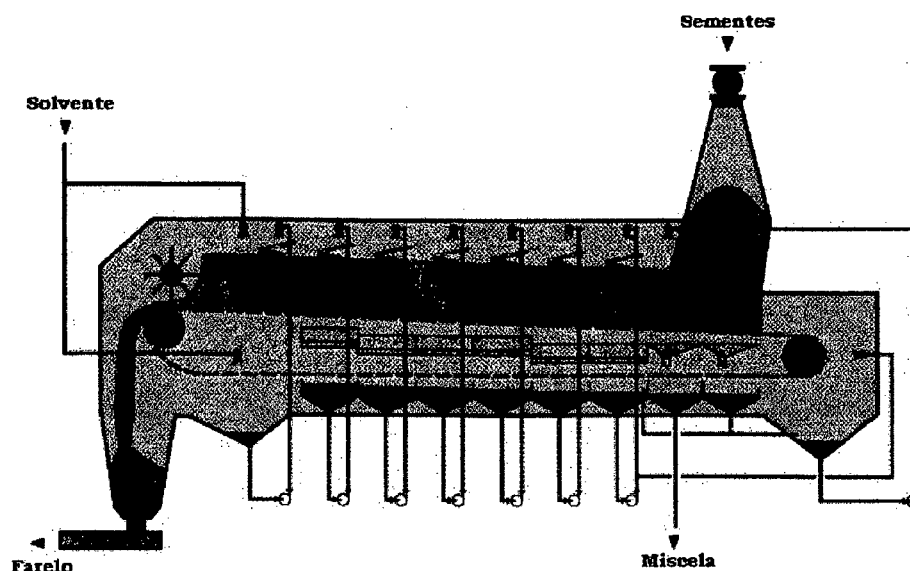


Figura 2.5 – Extrator De Smet. Fonte: Pryde et al. (1980).

Outro tipo de extrator de percolação é o *Lurgi* (Figura 2.6). Consiste em um extrator longo, mecanicamente complexo. Este sistema, que se poderia chamar de “semi-canecas”, pertence ao tipo de esteira horizontal. É assim chamado, por não ter fundo, mas somente chapas laterais articuladas. Movimentam-se independentemente do fundo, sendo este um sistema de barras de seção retangular justapostas com um espaçamento, como grelhas, onde se mantém a massa e permitem a passagem da miscela. O movimento dessa esteira é igual e no mesmo sentido das semi-canecas. Para extratores de capacidade acima de um determinado limite, utilizam-se duas esteiras, sendo uma delas a que suporta a massa no movimento de ida das semi-canecas, e a outra no movimento de volta.

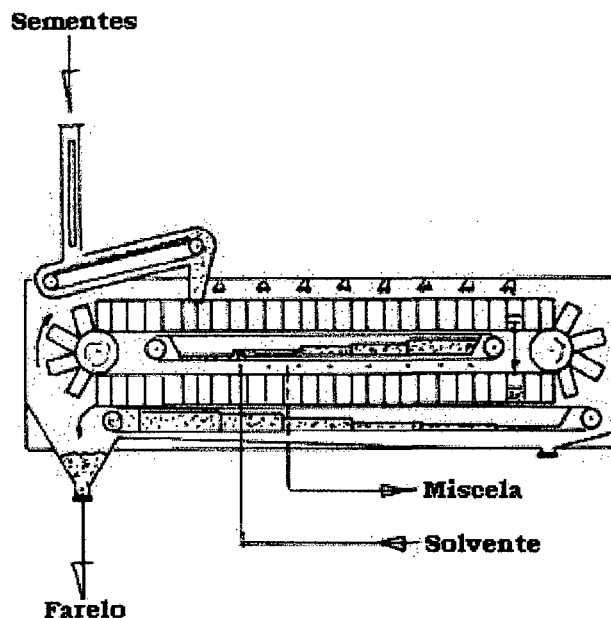


Figura 2.6 – Extrator Lurgi. Fonte: Miyasaka (1981).

O extrator denominado de *Rotocel*, representado na Figura 2.7, é um dos extratores do tipo de percolação mais aceitos na produção industrial de óleo de soja. Compõe-se de uma carcaça redonda, à prova de gás, dividida em dezoito setores ou células de fundo perfurado, que gira lentamente. Os sólidos são carregados em um determinado ponto e sucessivamente vão sendo banhados com miscelas cada vez menos ricas em matéria extrativa, até receber solvente puro. Finalmente se descarregam os sólidos, para recuperação dos resíduos de solvente, em um outro equipamento.

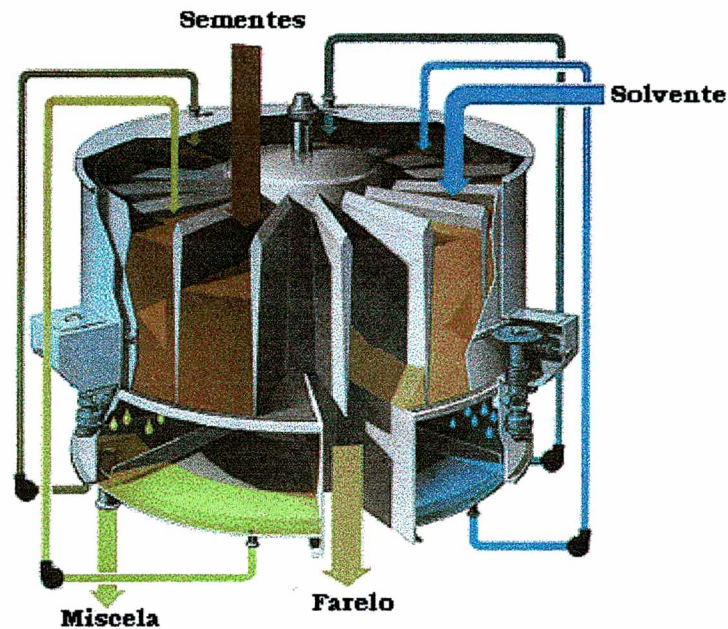


Figura 2.7 – Extrator rotatório Rotocel. Fonte: Pryde et al. (1980)

No projeto de um equipamento de extração com solvente, em escala industrial, deve-se levar em conta a velocidade para atingir o equilíbrio entre a miscela situada no exterior das partículas e a miscela no interior das mesmas. Pesquisas indicam que a velocidade para atingir o equilíbrio (que é efetivamente a velocidade de extração) é influenciada por uma série de fatores, entre os quais se incluem a viscosidade do solvente e do óleo; tamanho e forma das sementes; sua estrutura interna; e, em sementes de baixo conteúdo em óleo, a velocidade com que o solvente solubiliza as substâncias não glicéridas solúveis (Hui, 1996).

A seguir será apresentado um histórico dos principais trabalhos encontrados na literatura na área de extração de óleo vegetais.

Segundo Boucher et al. (1942), a velocidade de extração teórica baseada em difusão simples em um material homogêneo, formado de duas pequenas placas de espessura uniforme e impregnado com óleo, está relacionada com a seguinte equação:

$$E = \frac{8}{2} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-(2n+1)^2 \left(\frac{\pi}{2}\right)^2 \left(\frac{D'\theta'}{R^2}\right)} \quad (2.2)$$

onde E é a fração de óleo total não extraído depois de um tempo θ' , em h.; R é a metade da espessura da placa, em cm; e D' é o coeficiente de difusão, em cm^2/h .

Para baixos valores de θ' , a Equação (2.2) se torna:

$$E = \frac{8}{\pi^2} e^{-\pi^2 D'\theta'/4R^2} \quad (2.3)$$

ou ainda,

$$\log E = -0,091 - 1,07(D'\theta'/R^2) \quad (2.4)$$

Para baixos valores de θ' , uma representação gráfica de $\log E$ em função de θ' fornece uma linha reta, cuja tangente depende do coeficiente de difusão e espessura da placa.

Boucher et al. (1942) revelaram que a falta de correspondência entre as velocidades de extração e o número de Reynolds do solvente, para uma ampla faixa de valores do mesmo, indica que a resistência no filme de líquido à transferência de óleo ao solvente é independente da resistência à difusão entre as placas. Boucher et al. (1942) concluíram então que o coeficiente de difusão é, simplesmente, uma função do produto das viscosidades do solvente e o óleo, que nas condições estudadas, é dado por:

$$D' = 12,96 \times 10^{-6} (\mu_o \mu)^{-0,46} \quad (2.5)$$

onde μ_0 e μ são as viscosidades em centipoises do óleo e do solvente, respectivamente. Os resultados indicam que o coeficiente de difusão é independente da composição do solvente. Espera-se que o coeficiente de difusão aumente ao se incrementar a temperatura ou pelo emprego de solventes menos viscosos.

Fan et al. (1948) demonstraram que as relações determinadas por Boucher et al. (1942) podem ser aplicadas a diferentes sementes, mas levando em conta as condições estruturais na trituração das sementes. Obteve-se um significativo desvio da teoria devido à quebra de certos números de células. Segundo Osburn e Katz (1944), este desvio devido à extração inicial rápida é justificado pela quantidade de células quebradas e que o maior obstáculo na extração é a difusão através das paredes das células. Os resultados obtidos por Osburn e Katz (1944) revelaram que a proporção de óleo facilmente extraível diminui rapidamente ao incrementar a espessura das lâminas; mantendo constante a espessura das partículas, diminui progressivamente à medida que se incrementa a umidade; e que o coeficiente de difusão diminui consideravelmente ao aumentar o conteúdo de umidade. Extensas pesquisas feitas por Karnofsky (1948), Coats e Karnofsky (1950) sugeriram que o maior tempo de extração no final do processo se deve, ao menos em parte, à diminuição da solubilidade das últimas porções de óleo, frações de óleo mais ricas em fosfatídeos e substâncias não glicérideas que são menos solúveis.

Karnofsky (1948) também concluiu que quando a difusão simples é dominante, deve esperar-se um aumento na velocidade de extração, ao incrementar a temperatura da mesma, devido à diminuição das viscosidades do solvente e do óleo e ao aumento da solubilidade.

A relação entre o tamanho das partículas e a velocidade de extração foi determinada por pesquisas de laboratório feitas por Coats e Wingard (1950). Eles determinaram que a extração com hexano, tanto das

lâminas de soja, algodão, linhaça e amendoim, como de seu farelo, segue a seguinte expressão matemática:

$$T = K d^{n'} \quad (2.6)$$

onde T é o tempo para reduzir o produto até um conteúdo em óleo residual de 1,0% (base de sementes secas, livres de solvente); d é a espessura das partículas ou o diâmetro do grão das sementes trituradas; K é uma constante que representa a medida da facilidade de extração e n' é a constante que mede a influência da espessura das lâminas sobre a velocidade de extração. Uma representação gráfica de T versus d em escala logarítmica fornece uma linha reta, cuja tangente é n' .

Trabalhos desenvolvidos no laboratório e em planta piloto por Othmer e Agarwal (1955) com soja permitiram concluir que, para a extração do óleo de soja com hexano:

1. O óleo extraído, o óleo residual, e a velocidade de extração são independentes da concentração de óleo no solvente; pode não haver vantagem na extração contracorrente.
2. A velocidade de extração é proporcional a:
 - a. Óleo residual.
 - b. Espessura da lâmina, ou seja, aumentando 3 vezes a espessura da lâmina a velocidade diminui 80 vezes.

Karnofsky (1986) apresentou um método de cálculo para o projeto de extratores, baseado em dados de laboratório, que prediz o tempo de retenção e a concentração da miscela em extratores de óleo comerciais. O método considera que a taxa de extração de óleo é função do tempo de retenção, e que a resistência à difusão do óleo na fronteira do floco é relativamente pequena. O conceito de “Óleo não dissolvido” é definido como o conteúdo de óleo no sólido menos o óleo na miscela, assumindo

que a miscela no sólido tem a mesma concentração de óleo que a miscela ou solvente usada para extração. No projeto de extratores comerciais, deve ser levado em conta o efeito da resistência à difusão do óleo desde a miscela no sólido até a miscela ao redor do sólido. A quantidade de “óleo não dissolvido” depende do tempo de extração, e é independente da concentração de miscela.

Karnofsky (1987) introduziu o conceito de gradiente de concentração parabólica nos flocos e de uma difusividade aparente, que é uma propriedade inerente da semente. Determinou-se que a concentração de óleo da miscela no sólido é uma função parabólica com relação à distância x desde o centro do floco. Além disso, a concentração de óleo na superfície do floco é igual à concentração da miscela circundante. Como o floco é poroso, o óleo na miscela dentro do poro deve difundir-se em direção à superfície do poro, sendo que o perfil de concentração de óleo na miscela desde o centro para a superfície é qualitativamente parabólico.

Um modelo computacional a partir dos balanços globais de massa e um procedimento experimental para obter os dados necessários no modelo foi desenvolvido por Abraham et al. (1988), para o processo de extração de óleo de sementes oleaginosas. As experimentações são relativamente simples e são executadas com um extrator descontínuo de bancada. Os resultados experimentais e numéricos foram apresentados para a extração da semente de algodão usando o hexano, o isopropanol e o etanol. Os cálculos mostraram que em uma extração com álcool, usando uma separação fria, uma maior miscibilidade do óleo no isopropanol permite uma baixa relação solvente/sólido do que no etanol. Usar o último solvente, entretanto, consegue extrair mais lipídeos do farelo porque o etanol reciclado contém menos óleo do que o isopropanol reciclado. O modelo também permite projetar o extrator, ou seja, determinar o número de estágios requeridos para conseguir um determinado valor residual de óleo no farelo.

Trabalhos mais recentes na área da modelagem do processo de extração têm sido apresentados na literatura. Majumdar et al. (1995) apresentam um modelo unidimensional desenvolvido para a extração de óleo em um leito empacotado de material vegetal oleaginoso. A relação de equilíbrio entre o conteúdo de óleo residual no farelo e a concentração de óleo na miscela estagnada nos poros do material do leito foi determinada por experiências com farelo de arroz e hexano. Os parâmetros adimensionais reconhecidos no modelo, que descrevem a extração, foram o Número de Reynolds inicial (Re_i), o Número de Schmidt inicial (Sc_i), a fração de vazios do leito (ε_b), a porosidade da partícula (ε_p), a relação entre o diâmetro do leito e o diâmetro da partícula (D_t/d_p), a relação entre a altura do leito e o diâmetro do leito (L/D_t), a relação entre a área superficial da partícula e a área de seção transversal do leito ($a_pAL/A = a_pL$), e o coeficiente de distribuição de equilíbrio (EDC). Para reduzir o tempo requerido para extrair o mesmo conteúdo de óleo residual no farelo, valores elevados de Re_i , ε_b , e a_pL foram benéficos, enquanto que valores elevados de Sc_i , ε_p , D_t/d_p , L/D_t , e EDC foram prejudiciais.

Krioukov et al. (1998) apresentam modelos matemáticos que representam a extração de óleo vegetal em leito fixo e em leito móvel. Os modelos consideram: percolação da miscela pelo leito; difusão do óleo pela miscela; transferência do óleo da fase poro à fase “bulk”; passagem do óleo entre as fases poro e sólido. O modelo desenvolvido para leito móvel representa os processos principais em extrator industrial do tipo “De Smet”. Também apresentam-se alguns resultados numéricos para ambos tipos de leitos.

O extrator tipo de “De Smet” foi estudado por Veloso (1999), que desenvolveu um esquema físico e um modelo matemático, que leva em consideração os fluxos contracorrentes da miscela e da matéria prima; a transferência de massa entre as partículas sólidas e a fase “bulk”; difusão

por todo o campo de extração; existência das seções de drenagem e de carregamento; influência das bandejas na evolução das características e o regime transiente do funcionamento do extrator. Veloso et al. (2000) deram continuidade ao trabalho anterior, incluindo no modelo as perdas de óleo por causa da extração imperfeita e o deslocamento da miscela entre seções de lavagem. Apresentaram uma comparação entre os resultados obtidos e os dados experimentais obtidos na instalação industrial.

A modelagem matemática da extração de óleo vegetal de grãos de soja em instalação do tipo “Rotocel” foi estudada por Thomas (1999). Desenvolveram um modelo que inclui os fluxos contracorrentes cruzados da matéria prima e miscela dentro do extrator; difusão do óleo pelo campo de extração; transferência do óleo da fase poro à fase “bulk”; influência dos reservatórios no decorrer dos processos; existência das zonas de drenagem e carregamento; regime transiente de funcionamento. Thomas et al. (2000) desenvolveram um modelo considerando a dependência da viscosidade e da densidade em função da concentração do óleo na miscela, a transferência do óleo entre as fases sólido e poro no campo de extração e na seção do carregamento, as perdas de óleo na fase de drenagem. As simulações numéricas foram realizadas para o regime industrial, quando no campo de extração inicialmente existe a grande diferença entre as concentrações das fases poro e “bulk”.

Nos trabalhos de Benetti (2001) e Piva (2001), foram desenvolvidos dois modelos matemáticos para um extrator contemporâneo – “Crown-Model”. Krioukov et al. (2001) analisaram estes modelos que consideram os fluxos contracorrentes cruzados da matéria prima e da miscela; difusão por todo o campo de extração; transferência de massa da fase sólida através da fase poro à fase “bulk”; existência de seções de percolação, das bandejas, das zonas de carregamento e drenagem; perdas de óleo. Foi estabelecido que o diâmetro do leito não influi significativamente nas

características de extração, mas a alteração da altura do leito conduz a mudanças consideráveis nas concentrações das fases “bulk”, poro e sólido e, portanto, no rendimento da extração.

Reverchon e Marrone (2001), aplicaram o modelo de células quebradas e intatas, proposta por Sovová (1994) e Sovová et al. (1994), aos resultados experimentais da extração supercrítica de óleos vegetais obtida por vários autores e em várias espécies de sementes. Os resultados obtidos foram relacionados para vários aparelhos de extração desde escala de laboratório a plantas pilotos, para uma ampla gama de condições operacionais. A hipótese de Sovová (1994) e Sovová et al. (1994), sobre a microestrutura vegetal foi verificada pelo microscópio eletrônico de varredura (SEM) nas partículas das sementes estudadas, obtendo-se dados sobre as células microscópicas que contêm o óleo. Operando desta maneira os balanços de massa diferenciais que caracterizam este tipo de modelos foram apoiados pela informação microscópica sobre a estrutura da semente e pelo número de parâmetros ajustáveis no modelo, reduzido a um único parâmetro, o coeficiente interno de transferência de massa (k_i). Um bom ajuste de todos os resultados experimentais disponíveis foi obtido usando o melhor ajuste do valor de k_i variando entre $2,4 \times 10^{-7}$ e $9,2 \times 10^{-8}$ m/s e produzindo uma descrição coerente do processo de extração. Foi executado também alguns testes de simulação que comprovarão o papel do tamanho da partícula, da transferência de massa interna e da sua interação no desempenho global no processo de extração.

No Capítulo seguinte, será apresentada a formulação do problema, incluindo a modelagem matemática, procedimento numérico e procedimento experimental utilizados neste trabalho.

CAPÍTULO 3

Formulação do Problema

Neste capítulo será apresentada a modelagem matemática do processo de extração de óleo de soja para a obtenção das equações governantes, escritas no sistema de coordenadas cilíndricas. A modelagem deste processo envolve as equações de conservação da massa e da espécie química, para as fases líquida e sólida, que permitirão descrever a variação da concentração em função do tempo e da posição.

Ainda neste capítulo será apresentado o procedimento numérico empregado para a solução do conjunto de equações diferenciais parciais resultantes da modelagem do problema em estudo. Foi escolhido o Método de Volumes Finitos para a discretização das equações e Diferenças Centrais (CDS) e “upwind” (UDS) como função de interpolação. Desta forma, utilizando-se a simulação numérica, serão obtidas informações importantes referentes ao projeto e as condições de operação do extrator. Por último será relatado o procedimento utilizado para obter os dados experimentais.

3.1 Modelagem Matemática

O modelo matemático que descreve o processo de extração do óleo a partir da semente de soja em um extrator de leito empacotado e fixo compreende as equações de conservação da massa, de conservação da espécie química -óleo- para as fases fluida e sólida. O modelo proposto aqui está baseado no trabalho apresentado por Majumdar et al. (1995). O esquema físico considera os seguintes fenômenos:

- regime transiente;
 - transferência de óleo da fase poro para a fase fluida por diferença de concentração;
 - transferência do óleo por difusão, no sentido oposto ao fluxo da miscela;
 - passagem do óleo entre as fases, sólida e poro;
- e as seguintes hipóteses,
- óleo, como único componente solúvel;
 - sólidos com macro-poros completos de óleo (fase estagnada);
 - ausência de gradientes de concentração radiais na fase fluida;
 - porosidade do leito e da partícula constante e uniforme;
 - temperatura constante e uniforme;
 - geração de calor nula;
 - viscosidade e densidade da miscela constantes.

3.1.1 Equação de Conservação da Massa

Considerando os fenômenos envolvidos e as hipóteses citadas anteriormente, a formulação numérica inicia-se com o balanço diferencial unidimensional de massa para a miscela total dentro do volume de

controle. A Figura 3.1 mostra uma seção longitudinal da coluna de leito empacotado utilizada como volume de controle para o balanço de massa.

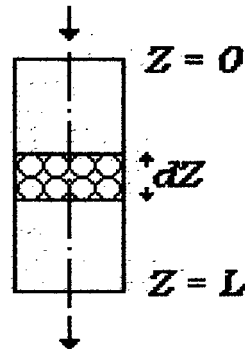


Figura 3.1 – Seção do leito.

Aplicando-se o princípio de conservação da massa, pode-se escrever o seguinte balanço global para a miscela no volume de controle:

$$\left[\begin{array}{l} \text{Taxa mássica de} \\ \text{miscela que entra na} \\ \text{seção } Z \text{ da fase fluida} \\ \text{por fluxo convectivo} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Taxa mássica de óleo} \\ \text{transferida para a} \\ \text{fase fluida a partir do} \\ \text{poro por difusão.} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Taxa mássica de} \\ \text{miscela que sai da} \\ \text{seção } Z+\Delta Z \text{ da fase} \\ \text{fluida por convecção} \end{array} \right]$$

Estas contribuições podem ser escritas pelas seguintes equações:

Taxa mássica de miscela que entra na seção Z da fase fluida por fluxo convectivo

$$= [A.\varepsilon_b.V_s.\rho]_Z \quad (3.1)$$

Taxa mássica de miscela que sai da seção $Z+\Delta Z$ da fase fluida por fluxo convectivo

$$= [A.\varepsilon_b.V_s.\rho]_{Z+\Delta Z} \quad (3.2)$$

Taxa mássica de óleo transferida da fase estagnada no poro para a fase fluida no volume elementar

$$= [k_f.A.\Delta Z.(1-\varepsilon_b).a_p.\rho.(C_p - C)] \quad (3.3)$$

onde V_s é a velocidade intersticial da fase fluida; C é a fração mássica do óleo na fase fluida; C_p é a fração mássica do óleo na fase sólida; Z é a coordenada vertical do leito; ε_b é a porosidade do leito; k_f é o coeficiente de transferência de massa; a_p é a área interfacial da partícula; L é o comprimento da coluna; ρ é a massa específica do solvente; A é a área da seção transversal do leito.

Substituindo-se as Equações (3.1), (3.2) e (3.3) no balanço global, obtém-se:

$$\left[A \cdot \varepsilon_b \cdot V_s \cdot \rho \right]_Z + \left[k_f \cdot A \cdot \Delta Z \cdot (1 - \varepsilon_b) \cdot a_p \cdot \rho \cdot (C_p - C) \right] = \left[A \cdot \varepsilon_b \cdot V_s \cdot \rho \right]_{Z+\Delta Z} \quad (3.4)$$

Simplificando os termos comuns da Equação (3.4), dividindo pelo volume do volume de controle em questão, e aplicando o limite para o volume do volume de controle tendendo a zero, obtém-se:

$$\frac{\partial V_s}{\partial Z} = \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} k_f a_p (C_p - C) \quad (3.5)$$

A Equação (3.5) representa a equação da conservação da massa.

3.1.2 Equação de Conservação da Espécie Química, Óleo – Fase Fluida

A equação de conservação da espécie química, óleo, para a fase fluida, é obtida do balanço da taxa mássica de matéria, a qual flui através das fronteiras do volume de controle e da taxa que varia no interior do mesmo.

O balanço material para a espécie química óleo através do volume de controle é:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Taxa mássica} \\ \text{de óleo} \\ \text{que entra} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Taxa mássica} \\ \text{de óleo} \\ \text{que sai} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Taxa mássica} \\ \text{de óleo} \\ \text{produzida} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Taxa mássica} \\ \text{de óleo} \\ \text{acumulada} \end{array} \right)$$

- Taxa mássica total de óleo que entra através da superfície Z :

$$[\varepsilon_b \cdot A \cdot n]_Z \quad (3.6)$$

- Taxa mássica total de óleo que sai através da superfície $Z + \Delta Z$:

$$[\varepsilon_b \cdot A \cdot n]_{Z+\Delta Z} \quad (3.7)$$

- Acúmulo de óleo na fase fluida:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = \frac{\partial(V\rho C)}{\partial t} = V\rho \frac{\partial C}{\partial t} = \varepsilon_b A \rho dz \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.8)$$

- O óleo transferido da fase poro para a fase fluida:

$$\frac{\partial m'}{\partial t} = k_f V' a_p \rho (C_p - C) = k_f A dz (1 - \varepsilon_b) a_p \rho (C_p - C) \quad (3.9)$$

onde n é o fluxo mássico total de óleo da fase fluida; t é o tempo de extração; m é a massa de óleo na fase fluida; m' é a massa de óleo na fase sólida; V e V' são os volumes da fase fluida e sólida, respectivamente. A fração sólida é representada por $(1 - \varepsilon_b)$.

Substituindo-se as Equações (3.6), (3.7), (3.8) e (3.9), no balanço da espécie química - óleo, em ausência de fluxo radial, obtém-se:

$$[\varepsilon_b \cdot A \cdot n]_Z - [\varepsilon_b \cdot A \cdot n]_{Z+\Delta Z} + k_f A \Delta z (1 - \varepsilon_b) a_p \rho (C_p - C) = \varepsilon_b A \rho \Delta z \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.10)$$

Simplificando os termos comuns, dividindo por $\varepsilon_b A \Delta z$ e aplicando o limite quando Δz tende a zero na Equação (3.10), resulta:

$$\frac{\partial n}{\partial Z} - k_f \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} a_p \rho (C_p - C) = -\rho \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.11)$$

Utilizando a equação do fluxo mássico total, que compreende as contribuições convectiva e difusiva mássica,

$$n = V_s \rho C - D_{ab} \rho \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (3.12)$$

na Equação (3.11), obtém-se

$$\frac{\partial(\rho V_s C)}{\partial Z} - \frac{D_{ab} \rho \partial(\partial C / \partial Z)}{\partial Z} + \rho \frac{\partial C}{\partial t} = k_f \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} a_p \rho (C_p - C) \quad (3.13)$$

Simplificando os termos, pode-se escrever a equação de conservação da espécie química na fase fluida como:

$$\frac{\partial(V_s C)}{\partial Z} + \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} a_p k_f (C_p - C) + D_{ab} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \quad (3.14)$$

3.1.3 Equação de Conservação da Espécie Química, Óleo – Fase Sólida

Considerando o mesmo balanço material para a espécie química através do volume de controle, ilustrado para a equação de Conservação da Espécie Química, Óleo – Fase Fluida e baseado na dedução matemática desenvolvida por Krioukov et al. (1998), tem-se:

- Variação da massa de óleo na fase poro com o tempo:

$$AdZ(1 - \varepsilon_b) \cdot \varepsilon_p \rho \frac{\partial C_p}{\partial t} \quad (3.15)$$

- Variação da massa de óleo, na fase sólida, com o tempo:

$$AdZ(1 - \varepsilon_b) \cdot (1 - \varepsilon_p) \rho \frac{\partial N}{\partial t} \quad (3.16)$$

- Transferência do óleo da fase poro para a fase líquida:

$$AdZk_f a_p \rho (1 - \varepsilon_b) \cdot (C_p - C) \quad (3.17)$$

onde N é a fração mássica de óleo na fase sólida da partícula e ε_p é a porosidade da partícula.

Substituindo-se as Equações (3.15), (3.16) e (3.17) no balanço material e simplificando os termos, obtém-se:

$$(1 - \varepsilon_b) \cdot \varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} = -(1 - \varepsilon_b) \cdot (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial N}{\partial t} - k_f a_p (1 - \varepsilon_b) \cdot (C_p - C) \quad (3.18)$$

Pode-se escrever que:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\partial N}{\partial C_p} \frac{\partial C_p}{\partial t} \quad (3.19)$$

Substituindo a Equação (3.19) na Equação (3.18), dividindo, esta última equação, por $(1-\varepsilon_b)$:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial N}{\partial C_p} \frac{\partial C_p}{\partial t} = -k_f a_p (C_p - C) \quad (3.20)$$

A Equação (3.20) pode ser rearranjada resultando na equação de Conservação da Espécie Química, Óleo – Fase Sólida:

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} \left[\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial N}{\partial C_p} \right] = -k_f a_p (C_p - C) \quad (3.21)$$

No trabalho de Majumdar et al. (1995), é apresentado um modelo matemático transiente adimensional, adotado para identificar e estudar os efeitos das variáveis, em forma de parâmetros adimensionais, que governam o processo de extração. Para transformar as Equações (3.5), (3.14) e (3.21), em equações adimensionais, utilizam-se as seguintes equações:

$$V'_s = \frac{V_s}{V_{si}} \quad t' = \frac{V_{si} t}{L} \quad Z' = \frac{Z}{L} \quad (3.22)$$

$$Sh = \frac{k_f d_p}{D_{ab}} \quad Pe_i = \frac{V_{si} d_p}{D_{ab}} \quad (3.23)$$

onde d_p é o diâmetro da partícula; Sh é o número de Sherwood; Pe é o número de Peclet.

As equações adimensionalizadas ficam:

$$\frac{\partial V'_s}{\partial Z'} = \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} (a_p L) \frac{Sh}{Pe_i} (C_p - C) \quad (3.24)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t'} + \frac{\partial(V'_s C)}{\partial Z'} = \frac{1}{Pe_i} \frac{d_p}{L} \frac{\partial^2 C}{\partial Z'^2} + \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} (a_p L) \frac{Sh}{Pe_i} (C_p - C) \quad (3.25)$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial t'} \left[1 + \frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p} \frac{\partial N}{\partial C_p} \right] + \frac{1}{\varepsilon_b} \frac{Sh}{Pe_i} (a_p L) (C_p - C) = 0 \quad (3.26)$$

onde o índice inferior “i” refere-se ao estado inicial e o índice superior (’) aos parâmetros adimensionais.

3.2 Condições Iniciais e de Contorno

O conhecimento das distribuições, espacial e temporal, das frações mássicas do óleo advém da solução das equações diferenciais do modelo. Por isso, torna-se necessária a apresentação de condições que viabilizem sua solução. Portanto, as condições que possibilitarão a solução destas equações serão realizadas nas variáveis, espacial e temporal.

Condições Iniciais

Implica no conhecimento da propriedade, fração mássica do óleo, no início do processo de transferência de massa para as fases em questão, que são:

- Fase Fluida:

$$C(z, 0) = C_i \quad \text{para} \quad 0 \leq z \leq L \quad (3.27)$$

- Fase Sólida:

$$C_p(z, 0) = C_{pi} \quad \text{para} \quad 0 \leq z \leq L \quad (3.28)$$

As Equações (3.14) e (3.21) são resolvidas para as condições iniciais, Equações (3.27) e (3.28), respectivamente.

Condições de Contorno

As condições de contorno referem-se ao valor ou informação da fração mássica do soluto em posições específicas no domínio de cálculo ou nas fronteiras desse domínio.

A aplicação das condições de contorno de um determinado problema físico é a parte mais importante da modelagem numérica. A técnica natural para aplicação das condições de contorno, por ser consistente com o procedimento adotado para os volumes internos, é realizar um balanço da propriedade em consideração para o volume de fronteira, incorporando a condição de contorno à equação aproximada do volume de fronteira (Maliska, 1995).

Existem diversas formas de aplicação das condições de contorno, sendo que, neste trabalho, foram utilizadas as seguintes:

- A velocidade de entrada prescrita, onde a Equação (3.5) foi sujeita à seguinte condição de contorno:

$$V_s(0, t) = V_{si} \quad \text{para} \quad 0 \leq t \leq t_f \quad (3.29)$$

- A condição de Danckwerts; nesta condição o fluxo mássico total do óleo imediatamente antes do volume de controle da entrada é igual a duas parcelas; uma que considera a contribuição convectiva e outra que considera a difusiva, imediatamente após a sua entrada.

A condição de Danckwerts aplicada na Equação (3.14) é:

$$\frac{V_s C}{V_{si}} - \frac{D_{ab}}{V_{si}} \frac{\partial C}{\partial Z}(0, t) = C_i \quad \text{para} \quad 0 \leq t \leq t_f \quad (3.30)$$

onde D_{ab} é o coeficiente de difusão.

- A condição de derivada nula na saída; considera-se nulo o gradiente de concentração do óleo, ou seja, no volume de controle da saída, a fração mássica de óleo na fase fluida é constante.

$$\frac{\partial C}{\partial Z}(L, t) = 0 \quad \text{para} \quad 0 \leq t \leq t_f \quad (3.31)$$

A Equação (3.31) é a condição de fronteira, de saída, aplicada na Equação (3.14).

3.3 Discretização das Equações

No problema em estudo, extração sólido-líquido, considera-se que o processo de extração do óleo acontece devido à transferência de massa unidimensional transiente. Com o objetivo de conferir maior simplicidade ao algoritmo numérico, serão implementadas funções de interpolação

unidimensionais simples, Diferenças Centrais (CDS) e “upwind” (UDS), no Método de Volumes Finitos; e a solução das equações será efetuada utilizando-se o método ponto a ponto ou Método de Jacobi.

A tarefa do método numérico é resolver as equações diferenciais, substituindo as derivadas existentes na equação por expressões algébricas que envolvem a função incógnita. A aproximação numérica da equação diferencial se dá para um número discreto de pontos. Quanto maior for este número de pontos, mais próxima da solução exata será a solução numérica. As derivadas da função existentes na equação diferencial devem ser substituídas pelos valores discretos da função. A maneira de obter essas equações algébricas é que caracteriza o tipo do método numérico (Maliska, 1995).

Dentre vários métodos, o método numérico escolhido para discretizar as equações de conservação é o Método de Volumes Finitos. A descrição deste método é feita por Maliska (1995), onde se pode encontrar maiores detalhes.

A estratégia empregada para resolver o problema de transferência de massa, que ocorre na extração, envolve a integração, no espaço e no tempo, das equações de conservação sobre os volumes elementares, para obter o sistema de equações algébricas.

Existem duas maneiras de se obter as equações aproximadas no método dos volumes finitos. A primeira é a realização de balanços da propriedade em questão nos volumes elementares, ou volumes finitos, e a segunda é, partindo-se da equação diferencial na forma conservativa, integrá-la sobre o volume elementar, no espaço e no tempo.

As equações governantes, Equações (3.5), (3.14) e (3.21), assim como as condições de contorno (3.30) e (3.31), serão discretizadas pelo

Método de Volumes Finitos para obter a aproximação numérica através da integração das mesmas no volume elementar e no tempo. Para que a integração possa ser realizada, é necessário que funções de interpolação, espaciais e no tempo, sejam assumidas entre os pontos nodais.

A função de interpolação espacial utilizada é o esquema de “Diferenças Centrais” (CDS). O esquema CDS usa uma interpolação linear, para avaliação das variáveis nas faces do volume de controle e derivadas centrais, para avaliação dos gradientes nas faces do volume. Se ϕ é a propriedade, pode-se escrever, para as faces leste (e) e oeste (w):

$$\phi_e = \frac{\phi_E + \phi_P}{2} \quad \phi_w = \frac{\phi_W + \phi_P}{2} \quad (3.32)$$

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_e = \frac{\phi_E - \phi_P}{\Delta z_e} \quad \left. \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_w = \frac{\phi_P - \phi_W}{\Delta z_w} \quad (3.33)$$

Outra função de interpolação espacial utiliza uma aproximação de um lado só, também conhecida por “upwind” (UDS). Neste caso o valor da função na interface é igual ao valor da função no volume a montante, de acordo com as seguintes expressões:

$$\phi_w = \phi_W \quad \phi_e = \phi_P \quad u > 0 \quad (3.34)$$

$$\phi_w = \phi_P \quad \phi_e = \phi_E \quad u < 0 \quad (3.35)$$

A função de interpolação no tempo pode ser explícita, totalmente implícita e implícita. As propriedades podem ser avaliadas no instante anterior, no instante atual ou em um instante intermediário do intervalo de tempo. As três possíveis funções de interpolação podem ser representadas pela função a seguir, que, por sua vez, dá origem aos três tipos de formulações:

$$T^\theta = \theta T + (1 - \theta)T^\circ \tag{3.36}$$

O parâmetro θ tem sua variação entre 0 e 1, com os extremos caracterizando a formulação explícita e totalmente implícita, respectivamente. Se θ é apenas diferente de zero, a formulação é dita implícita. Aqui será utilizada a formulação explícita ($\theta = 0$).

A malha empregada para o problema unidimensional é mostrada na Figura 3.2, onde, nas outras direções, as dimensões são tomadas como unitárias.

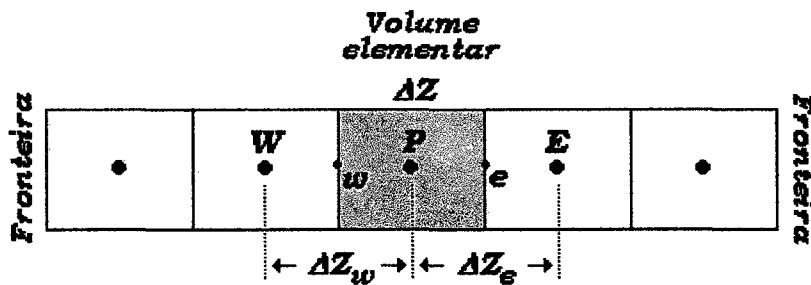


Figura 3.2 – Malha unidimensional.

A seguir se realiza a integração das equações, no tempo e no espaço, sobre o volume elementar mostrado na Figura 3.2.

Equações Governantes

Cada termo da Equação (3.5) será integrado, sobre o volume centrado em P , no espaço e no tempo,

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{\partial V_s}{\partial Z} dZ dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{(1 - \epsilon_b)}{\epsilon_b} k_f a_p (C_p - C) dZ dt \tag{3.37}$$

Integrando o termo esquerdo da Equação (3.37),

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{\partial V_s}{\partial Z} dZ dt = (V_s|_e^\theta - V_s|_w^\theta) \Delta t \quad (3.38)$$

e o termo direito,

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} k_f a_p (C_p - C) dZ dt = \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} k_f a_p (C_p|_p^\theta - C|_p^\theta) \Delta Z \Delta t \quad (3.39)$$

Aplicando na Equação (3.38) o esquema “upwind” e formulação explícita, como função de interpolação espacial e no tempo, respectivamente, é possível obter a equação de conservação da massa discretizada:

$$V_s|_p - V_s|_w = \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} k_f a_p (C_p|_p^\theta - C|_p^\theta) \Delta Z \quad (3.40)$$

$$V_s(t, Z) =$$

onde $\theta = 0$ indica que a propriedade é avaliada no instante anterior e, portanto, já é conhecida.

A equação de conservação do óleo na fase fluida, Equação (3.14), integrada termo a termo no volume elementar e no tempo, pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{\partial C}{\partial t} dZ dt + \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{\partial (V_s C)}{\partial Z} dZ dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e D_{ab} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} dZ dt + \\ + \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} a_p k_f (C_p - C) dZ dt \end{aligned} \quad (3.41)$$

(a) (b) (c) (d)

Integrando cada termo em separado e, aplicando em cada um deles a função de interpolação, Diferenças Centrais, e formulação Explícita, obtém-se

(a),

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{\partial C}{\partial t} dZ dt = (C|_P - C|_P^o) \Delta Z \quad (3.42)$$

(b),

$$\begin{aligned} \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{\partial(V_s C)}{\partial Z} dZ dt &= (V_s C|_e^\theta - V_s C|_w^\theta) \Delta t = \\ &= \left(\frac{V_s C|_E^o + V_s C|_P^o}{2} \right) - \left(\frac{V_s C|_P^o + V_s C|_W^o}{2} \right) \Delta t = \frac{V_s C|_E^o - V_s C|_W^o}{2} \Delta t \end{aligned} \quad (3.43)$$

(c),

$$\begin{aligned} \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e D_{ab} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} dZ dt &= D_{ab} \left[\frac{\partial C}{\partial Z} \Big|_e^\theta - \frac{\partial C}{\partial Z} \Big|_w^\theta \right] \Delta t = \\ &= D_{ab} \left[\left(\frac{C_E^o - C_P^o}{\Delta Z} \right) - \left(\frac{C_P^o - C_W^o}{\Delta Z} \right) \right] \Delta t = \frac{D_{ab} (C_E^o + C_W^o - 2C_P^o)}{\Delta Z} \Delta t \end{aligned} \quad (3.44)$$

(d),

$$\begin{aligned} \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} a_p k_f (C_p - C) dZ dt &= \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} a_p k_f (C_p|_P^\theta - C|_P^\theta) \Delta t \Delta Z = \\ &= \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} a_p k_f (C_p|_P^o - C|_P^o) \Delta t \Delta Z \end{aligned} \quad (3.45)$$

Agrupando o resultado da integração, dada pelas Equações (3.42), (3.43), (3.44) e (3.45), e dividindo cada termo por $\Delta Z \Delta t$, resulta na equação discretizada da Equação (3.14),

$$\frac{C_p|_P - C|_P^o}{\Delta t} + \frac{V_s C|_E^o - V_s C|_W^o}{2\Delta Z} = \frac{D_{ab}(C_E^o + C_W^o - 2C_P^o)}{\Delta Z^2} + \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} a_p k_f (C_p|_P^o - C|_P^o) \quad (3.46)$$

Na Equação (3.21), vale mencionar que a expressão $\partial N / \partial C_p$ possui valor constante, quando é assumida uma isoterma linear. Sua integração é:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{\partial C_p}{\partial t} \left[\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial N}{\partial C_p} \right] dz dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e -k_f a_p (C_p - C) dz dt \quad (3.47)$$

O lado esquerdo da Equação (3.47) integrada fica,

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{\partial C_p}{\partial t} \left[\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial N}{\partial C_p} \right] dz dt = \left[\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial N}{\partial C_p} \right] (C_p|_P - C_p|_P^o) \Delta Z \quad (3.48)$$

e o lado direito,

$$\begin{aligned} \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e -k_f a_p (C_p - C) dz dt &= -k_f a_p (C_p|_P^\theta - C|_P^\theta) \Delta Z \Delta t = \\ &= -k_f a_p (C_p|_P^o - C|_P^o) \Delta Z \Delta t \end{aligned} \quad (3.49)$$

Substituindo-se as Equações (3.48) e (3.49), na Equação (3.47), rearranjando e simplificando os termos, obtêm-se

$$\frac{C_p|_P - C_p|_P^o}{\Delta t} = - \frac{k_f a_p (C_p|_P^o - C|_P^o)}{\left[\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial N}{\partial C_p} \right]} \quad (3.50)$$

Condições de Contorno

A condição de contorno de Danckwerts, Equação (3.30), recebe o mesmo tratamento numérico ficando:

$$V_s C|_p - D_{ab} \left(\frac{C_E^o - C_P^o}{\Delta Z} \right) = C_i V_{si} \quad (3.51)$$

e, a condição da Equação (3.31) discretizada, resulta em:

$$C|_p = C|_w \quad (3.52)$$

3.4 Procedimento Numérico

Nesta seção do Capítulo 3, serão apresentados detalhes numéricos e a avaliação das propriedades físicas em questão.

3.4.1 Avaliação das Propriedades Físicas

Analisando cada termo das equações governantes discretizadas, Equações (3.40), (3.46) e (3.50), pode se observar que existem propriedades físicas cujos valores são desconhecidos e que são necessários para a resolução numérica das mesmas. A seguir será apresentado o procedimento de cálculo destas variáveis, incluindo correlações encontradas na literatura.

O coeficiente de transferência de massa, k_f , necessário nas equações governantes, é calculado mediante a seguinte expressão matemática:

$$k_f = \frac{ShD_{ab}}{d_p} \quad (3.53)$$

Por sua vez, na Equação (3.53), o diâmetro da partícula (d_p) é determinado experimentalmente e o número de Sherwood (Sh) é calculado utilizando as correlações disponibilizadas por Majumdar et al. (1995):

$$Sh = 2,4 Re^{0,34} Sc^{0,42} \quad \text{para } 0,08 < Re < 0,125 \quad (3.54)$$

$$Sh = 0,442 Re^{0,69} Sc^{0,42} \quad \text{para } 0,125 < Re < 5000 \quad (3.55)$$

O coeficiente de difusão, D_{ab} , possui o valor de $1,3 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$, encontrado no trabalho de Krioukov e Iskhakova (2001).

O número de Reynolds (Re) e o número de Schmidt (Sc) são definidos da seguinte forma:

$$Re = \frac{V_s d_p \rho}{\mu} \quad Sc = \frac{\mu}{D_{ab} \rho} \quad (3.56)$$

Nestas equações, a viscosidade e a massa específica são avaliadas através da Tabela 2.5, no Capítulo 2.

A área interfacial da partícula cilíndrica, a_p , encontrada nas equações governantes, é estimada a partir da seguinte expressão:

$$a_p = \frac{2\pi r L}{\pi r^2 L} = \frac{2}{r} = \frac{4}{d_p} \quad (3.57)$$

onde r é o raio da partícula.

O volume da coluna (v) e a área transversal de escoamento (A) é calculada por:

$$v = \frac{\pi L D^2}{4} \quad A = \frac{\pi D^2}{4} \quad (3.58)$$

onde D é o diâmetro da coluna.

O valor da porosidade da partícula, ε_p , utilizado neste trabalho foi apresentado por Majumdar et al. (1995), sendo este valor igual a 0,3.

O volume de vazios e a porosidade do leito empacotado, V_z e ε_b , respectivamente, são determinados experimentalmente e apresentados no capítulo seguinte, assim como também o conteúdo de óleo da matéria prima, C_{pi} .

A velocidade intersticial inicial do fluido é calculada a partir da vazão de entrada, através de:

$$V_{si} = \frac{Q}{A \varepsilon_b} \quad (3.59)$$

onde Q é a vazão de entrada do solvente na coluna.

3.4.2 Algoritmo Computacional

Para resolver as equações do modelo devem ser conhecidos: o estado inicial do leito e as condições de contorno, juntamente com a relação de equilíbrio entre C_p e N .

A solução numérica é desenvolvida dividindo o leito em uma série de elementos discretos, de comprimento dZ , como mostrado na Figura 3.3.

O conjunto de equações algébricas resultantes é resolvido pelo Método de Jacobi (Maliska, 1995).

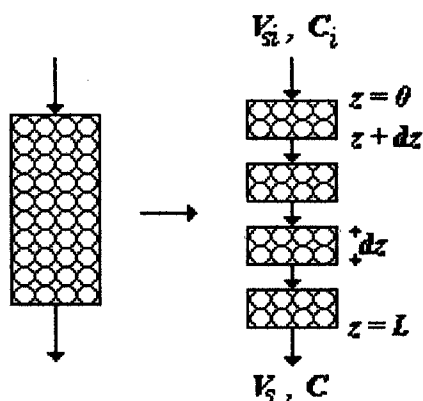


Figura 3.3 - Discretização da coluna de leito fixo.

Foi desenvolvido um algoritmo computacional, escrito em linguagem FORTRAN, para vários comprimentos de coluna (L), e vazões de entrada (Q).

3.5 Procedimento Experimental

Com a finalidade de se determinar a eficiência do processo de extração em leito fixo, foram realizadas corridas de extração com lâminas de soja e obtida a constante de equilíbrio entre as fases fluida e sólida, no LABMASSA – Laboratório de Transferência de Massa, do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, da UFSC.

3.5.1 Preparação das Amostras

As lâminas de soja utilizadas foram gentilmente cedidas pela Bunge Alimentos – Divisão Ceval, localizada no município de São Francisco do Sul, SC. A coleta das lâminas de soja seguiu o seguinte procedimento: durante a preparação do grão para o processo de extração, foram separados 5Kg de lâminas descarregadas dos cilindros laminadores no processo de laminação da semente. Posteriormente foi transportado para o LABMASSA. Todo o material foi acondicionado em sacos plásticos com capacidade para 1Kg de lâminas e armazenado à -10°C até o início dos experimentos.

3.5.2 Granulometria

Utilizou-se a análise granulométrica para determinar o diâmetro médio das partículas de soja. Com a utilização das peneiras No. 4 e No. 8 da série ASTM, foi realizada a classificação por tamanho. A série de peneiras utilizada para o cálculo do diâmetro médio está ilustrada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Série de Peneiras ASTM. Fonte: Perry (1996).

Designação	Abertura	Diâmetro nominal	Designação Tyler
No. 4	4,76 mm	1,54 mm	4 mesh
No. 8	2,38 mm	1,00 mm	8 mesh

3.5.3 Determinação do Conteúdo de Óleo

Para medir o conteúdo de óleo ou lipídeos presentes nas lâminas de soja, foi utilizado o Extrator Soxhlet de 250mL, ilustrado na Figura 3.4, cujo método foi descrito pela “Association of Official Analytical Chemists” – AOAC (1984). Este método realiza o contato repetido com porções sucessivas de solvente puro.



Figura 3.4 –
Extrator Soxhlet

3.5.4 Extração

A extração por percolação contínua com solvente virgem foi o procedimento escolhido para extrair o óleo das lâminas de soja, a nível de laboratório. O método de extração por solvente baseia-se na lixiviação que é a remoção da fração solúvel em forma de solução a partir da fase sólida permeável e insolúvel com que se associa. A separação implica na

dissolução seletiva seguida de difusão (Perry, 1996). Neste procedimento de extração, adiciona-se continuamente o solvente puro sobre a parte superior da massa do material que se extrai, percolando-se através da dita massa, por gravidade, até que a extração do óleo seja substancialmente completa. Somente se consegue uma extração total empregando grandes volumes de solvente em relação ao volume de óleo extraído. O solvente deve ser separado do óleo por evaporação pois suas volatilidades são diferentes. Este método é eficaz em nível laboratorial.

Uma coluna de vidro cilíndrica de 15cm de comprimento e 1,6cm de diâmetro, conforme mostra a Figura 3.5, foi carregada com as lâminas de soja. O solvente, hexano, qualidade p.a., foi introduzido na coluna por meio de uma bomba peristáltica (marca Gilson, modelo Minipuls 3) a vazões constantes e a mistura de óleo-solvente chamada, miscela, foi recolhida na saída em intervalos de tempo de 30s.

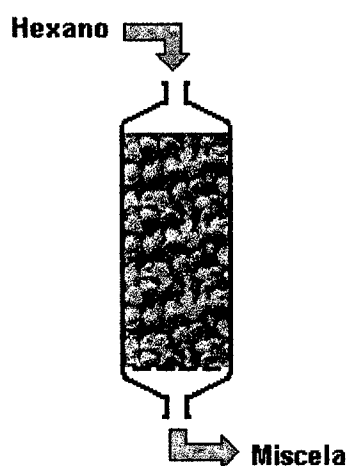


Figura 3.5 – Coluna de extração

As misturas obtidas foram amostradas em tubos de vidro de peso conhecido, logo evaporadas em chapas de aquecimento (marca Fisatom), sendo medidas as massas acumuladas por diferença de massa em uma balança analítica (marca Mettler Toledo, modelo AB204-S). Foi medido o volume de vazios contidos na coluna (ϵ_b), através do volume de

preenchimento do leito empacotado, com o solvente. Foi determinado dividindo-se este volume pelo volume total da coluna.

O mesmo procedimento foi realizado nas seguintes condições:

Altura do recheio	Vazão (mL/min)		
6 cm	5	10	15
9 cm	5	10	15

3.5.5 Constante de Equilíbrio

A relação de equilíbrio entre o conteúdo de óleo residual numa amostra de lâminas de soja e a quantidade de óleo extraída pelo solvente foi determinada através da medição das frações mássicas (base úmida) de ambas fases. A constante de equilíbrio é determinada pela tangente da curva.

Cada ponto da curva corresponde a diferente massa de lâminas de soja colocada num volume constante de 50mL, sendo que as frações mássicas foram medidas após 1 hora de agitação num banho termostaticado (marca Nova Ética, modelo 304) a 27°C. Para medir a massa de óleo extraída pelo solvente, foi utilizado o dispositivo porta-filtro para seringas de policarbonato (marca Sartorius, modelo 16514/17E). Foi determinada a diferença em massa após evaporação, em tubos de vidro.

Foi admitida a condição de equilíbrio instantâneo.

No próximo capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho, experimental e numericamente.

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussão

O presente capítulo apresenta os resultados obtidos experimentalmente, e os resultados numéricos obtidos a partir da solução do modelo matemático apresentado no Capítulo 3.

Visando validar a formulação proposta para a predição do processo de transferência de massa na separação do óleo de soja, os resultados numéricos obtidos pelo algoritmo são comparados com os dados experimentais. Com a corroboração do algoritmo numérico, faz-se uma análise de sensibilidade paramétrica com o objetivo de prever as condições de operação adequadas para melhorar o desempenho do processo de extração com solvente.

4.1 Resultados Experimentais

4.1.1 Conteúdo de Óleo

A través do método de extração por Soxhlet, empregado para determinar o conteúdo de óleo presente nas lâminas de soja, obteve-se 24,33g de óleo de soja por cada 100g de lâminas.

O cultivar, a localização e fatores ambientais afetam o conteúdo de óleo da soja. No trabalho de Marschalek (1995), foram caracterizados cultivares de soja provenientes de diferentes Estados do Brasil. O cultivar Buriti, característico do estado de Mato Grosso do Sul, apresenta maior teor de óleo. A matéria prima em análise é proveniente desta região, com alto conteúdo de óleo, sendo cultivar tipo Buriti.

4.1.2 Granulometria

Foi feita uma análise granulométrica das partículas, tendo sido escolhida a fração de partículas que atravessam as aberturas da peneira de 4 mesh e as partículas retidas pela peneira de 8 mesh, para utilização na coluna de leito fixo. Com os valores da abertura das peneiras No. 4 e No. 8 encontrados na Tabela 3.1, e as massas obtidas em cada peneira, foi calculado o diâmetro médio das partículas de soja, cujo valor resultou em 0,357cm.

4.1.3 Constante de Equilíbrio

A relação de equilíbrio entre as fases sólida e fluida da partícula foi obtida experimentalmente, conforme descrito no Capítulo 3. A variável C é a fração mássica de óleo na fase líquida, q é a fração mássica de óleo na

lâmina de soja, C_p é a fração mássica de óleo nos poros e N é a fração mássica na fase sólida, como ilustrado na Figura 4.1.

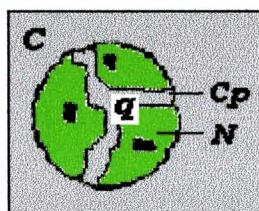


Figura 4.1 –

Lâmina de Soja

A Figura 4.2 mostra os resultados obtidos, relacionando fração mássica de óleo na fase fluida e a fração mássica de óleo na partícula. Pode-se observar uma relação linear entre os pontos, com um coeficiente de correlação (r) de 0,9406, que possibilita a determinação da relação de equilíbrio entre as fases sólida e fluida, segundo a seguinte expressão:

$$q = 0,3065C$$

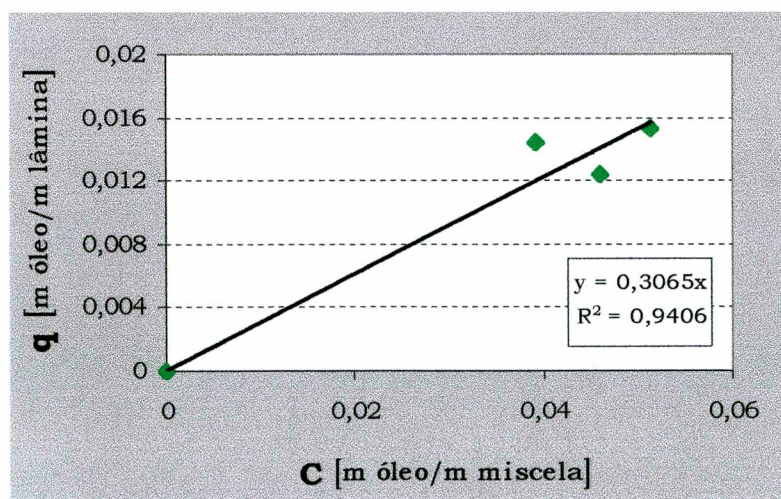


Figura 4.2 – Relação de Equilíbrio medida experimentalmente.

O valor da tangente da curva $\partial q/\partial C$ foi igual a 0,3065, sendo este valor utilizado na Equação (3.21).

4.1.4 Extração em uma Coluna de Leito Fixo

Como detalhado no procedimento experimental, o processo de extração do óleo a partir das lâminas de soja foi realizado experimentalmente variando a altura de empacotamento do leito com as lâminas de soja, sendo que, para cada comprimento, foram utilizadas diferentes vazões de entrada do solvente, hexano.

Nas Tabelas 4.1 e 4.2, são apresentados os resultados obtidos experimentalmente da extração para uma altura de recheio em torno de 6cm e 9cm, respectivamente. Estes resultados foram obtidos utilizando-se três vazões, 5, 10 e 15mL/min. Para cada comprimento do leito e vazão de entrada, são obtidos os valores da massa de óleo ao longo do tempo de extração. Estes resultados estão ilustrados nas Figuras 4.3 a 4.8, juntamente com os resultados numéricos obtidos neste trabalho.

Tabela 4.1 – Resultados da extração para uma altura de recheio em torno de 6cm e vazões de 5, 10 e 15mL/min. Teor inicial de óleo de 24,33%.

Q = 5mL/min L = 6,2cm		Q = 10mL/min L = 6,3cm		Q = 15mL/min L = 6,5cm	
Tempo	Massa	Tempo	Massa	Tempo	Massa
0	0,0000	0	0,0000	0	0,0000
10	0,1909	14	0,1014	3	0,0188
70	0,2453	44	0,1728	33	0,2668
130	0,1762	74	0,1545	63	0,2277
190	0,1129	104	0,1052	93	0,1332
250	0,0786	134	0,0805	123	0,0903
310	0,0704	164	0,0596	153	0,0683
370	0,0492	194	0,0550	183	0,0518
430	0,0380	224	0,0451	213	0,0404
490	0,0355	254	0,0364	243	0,0324
550	0,0292	284	0,0320	273	0,0282
610	0,0216	314	0,0295	303	0,0253
670	0,0175	344	0,0188	333	0,0200
730	0,0171	374	0,0230	363	0,0184
790	0,0120	404	0,0149	393	0,0162
850	0,0119	434	0,0172	423	0,0139
910	0,0109	464	0,0120	453	0,0128
970	0,0076	494	0,0128	483	0,0125
1030	0,0083	524	0,0105	533	0,0130
1080	0,0123	554	0,0092	563	0,0124
1110	0,0088	584	0,0085		
		614	0,0071		
		644	0,0071		
		674	0,0065		
		704	0,0062		
		734	0,0052		
		764	0,0049		
		794	0,0053		
		820	0,0072		
		850	0,0071		

Tabela 4.2 – Resultados da extração para uma altura de recheio em torno de 9cm e vazões de 5, 10 e 15mL/min. Teor inicial de óleo de 24,33%.

Q = 5mL/min L = 8,9cm		Q = 10mL/min L = 9,0cm		Q = 15mL/min L = 9,0cm	
Tempo	Massa	Tempo	Massa	Tempo	Massa
0	0,0000	0	0,0000	0	0,0000
6	0,2093	9	0,1059	17	0,2436
66	0,2940	39	0,2300	47	0,3508
126	0,2694	69	0,2571	77	0,2277
186	0,1771	99	0,2063	107	0,1479
246	0,1147	129	0,1406	137	0,1062
306	0,0914	159	0,0998	167	0,0842
366	0,0708	189	0,0835	197	0,0639
426	0,0615	219	0,0691	227	0,0542
486	0,0411	249	0,0567	257	0,0417
546	0,0307	279	0,0467	287	0,0376
606	0,0267	309	0,0470	317	0,0330
666	0,0215	339	0,0398	347	0,0266
726	0,0222	369	0,0303	377	0,0229
786	0,0152	399	0,0255	407	0,0210
846	0,0117	429	0,0203	437	0,0190
906	0,0108	459	0,0172	467	0,0165
966	0,0091	489	0,0158	497	0,0153
1026	0,0077	519	0,0130	527	0,0137
1086	0,0072	549	0,0125	557	0,0126
1146	0,0063	579	0,0109	587	0,0111
1206	0,0052	609	0,0098	627	0,0137
1236	0,0152	639	0,0089	657	0,0142
1266	0,0065	679	0,0150		
		700	0,0116		

4.2 Resultados Numéricos

4.2.1 Análise e Comparação com os Dados Experimentais

A resolução numérica do processo de extração com solvente em um leito empacotado fixo foi realizada nas condições de operação experimentais, ou seja, o algoritmo computacional foi resolvido para cada altura de recheio e vazão de entrada. Na Tabela 4.3 estão apresentados os parâmetros utilizados em cada simulação.

Tabela 4.3 – Parâmetros utilizados no modelo numérico.

Valores
$C_i = 0 \%$
$C_{pi} = 24,33 \%$
$d_p = 0,357 \text{ cm}$
$D = 1,6 \text{ cm}$
$\rho = 0,6759 \text{ g/mL}$
$\mu = 0,0071 \text{ g/cms}$
$\varepsilon_p = 0,3$
$a_p = 11,20 \text{ cm}^{-1}$
$D_{ab} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

Os resultados obtidos numericamente com os parâmetros apresentados na Tabela 4.3 são comparados com os resultados experimentais. A seguir, o modelo é utilizado na predição de informações importantes para o sistema de extração do óleo em leito fixo.

Os dados específicos de cada extração, realizada com uma altura de recheio em torno de 6 cm, são mostrados na Tabela 4.4 que, juntamente com os dados da Tabela 4.3, possibilitam a simulação numérica.

Tabela 4.4 – Dados específicos da extração com altura de recheio em torno de 6cm.

Extração 1	Extração 2	Extração 3
$L = 6,2 \text{ cm}$	$L = 6,3 \text{ cm}$	$L = 6,5 \text{ cm}$
$\varepsilon_b = 0,40$	$\varepsilon_b = 0,43$	$\varepsilon_b = 0,39$
$Q = 5 \text{ mL/min}$	$Q = 10 \text{ mL/min}$	$Q = 15 \text{ mL/min}$

Os resultados numéricos e os resultados experimentais da Extração 1 são apresentados na Figura 4.3. Pode-se observar que os resultados numéricos obtidos pela solução do modelo matemático descrito anteriormente conseguem descrever com bastante precisão o comportamento da extração experimental. O resultado numérico fornece o pico máximo da massa de óleo extraída, no mesmo intervalo de tempo que o resultado experimental, sendo aproximadamente de 0,25g. Observa-se uma discrepância entre os valores medidos e os simulados no final da extração, onde a curva obtida pelo modelo consegue extrair todo o óleo em um tempo menor que os resultados experimentais.

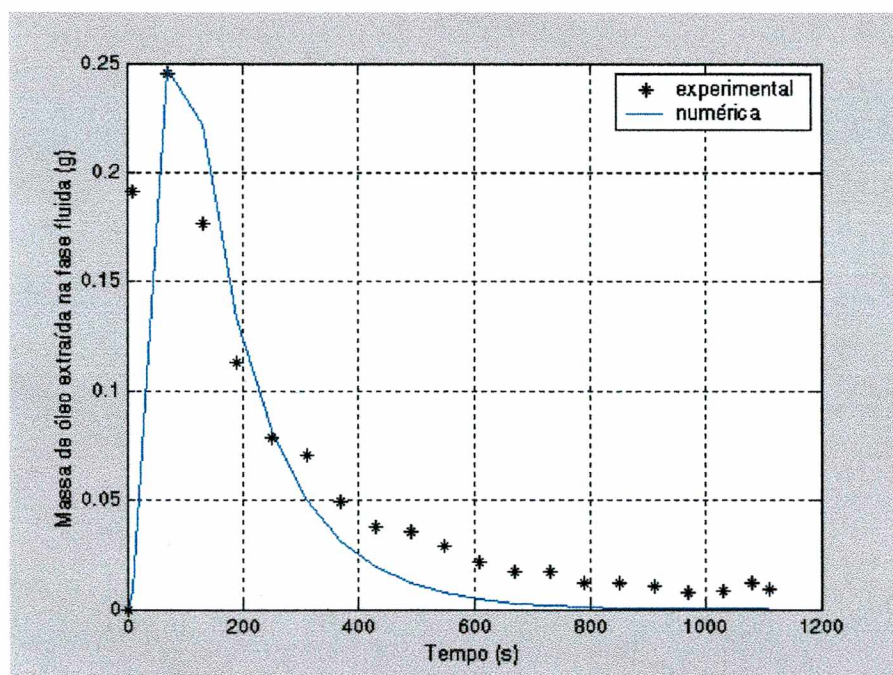


Figura 4.3 – Massa de óleo extraída na fase fluida em cada intervalo de tempo – Extração 1.

Como previsto na literatura, cabe ressaltar que a maior extração experimental se consegue no início do processo, onde o solvente puro extrai o óleo livre obtido das células quebradas no processo de pré-tratamento da matéria prima, neste caso em forma de lâminas. No final da extração, o processo se torna mais lento em função da difusão através das

paredes das células e da diminuição da solubilidade das últimas porções de óleo.

Nas Figuras 4.4 e 4.5, são apresentados ambos os resultados, numérico e experimental, para duas vazões de hexano, 10 e 15mL/min, respectivamente, com comprimento de leito em torno de 6cm. Ainda para vazões diferentes, o modelo matemático descreve o comportamento da extração experimental com apreciável precisão.

Para os resultados da Extração 2, mostrada na Figura 4.4, o valor máximo de óleo obtido numericamente foi de 0,225g, enquanto o valor experimental obtido é de 0,173g. Para o caso da Extração 3, Figura 4.5, foi obtido numericamente o valor máximo de 0,315g e experimentalmente de 0,267g. Os picos máximos obtidos nas Extrações 2 e 3, numérica e experimentalmente, ocorreram nos mesmos tempos de extração.

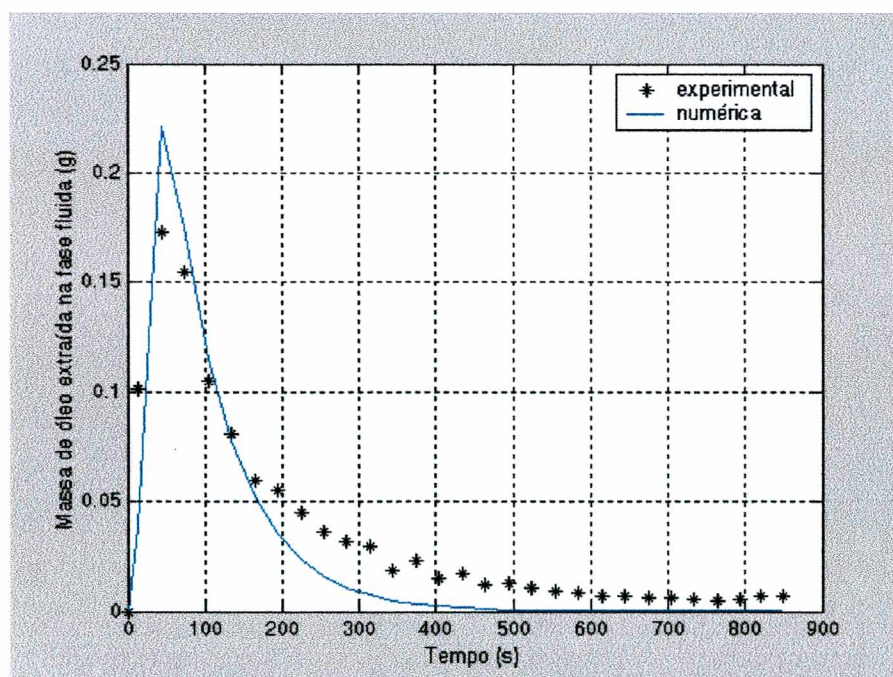


Figura 4.4 – Massa de óleo extraída na fase fluida em cada intervalo de tempo – Extração 2.

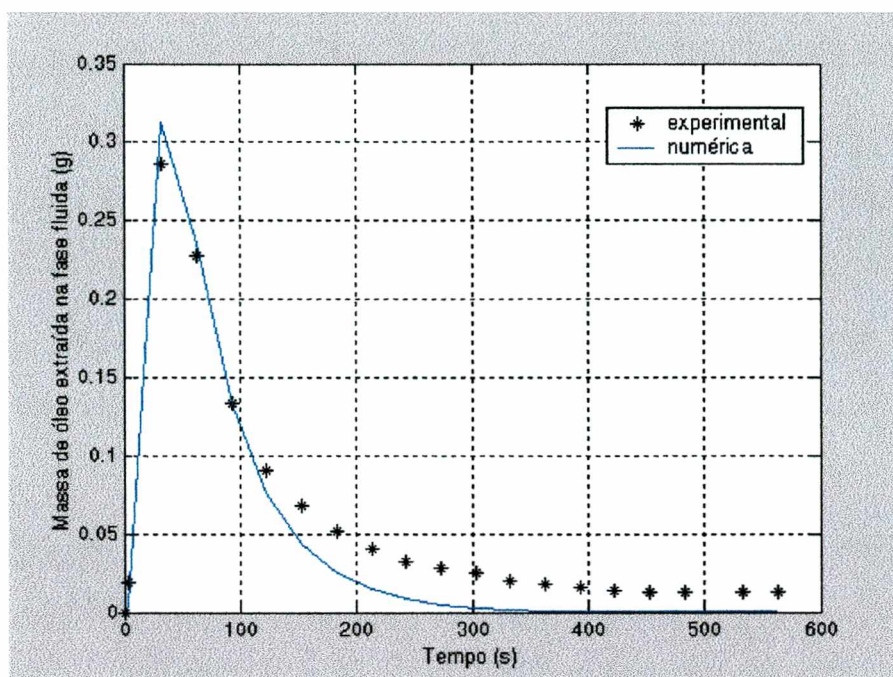


Figura 4.5 – Massa de óleo extraída na fase fluida em cada intervalo de tempo – Extração 3.

Comparando as Figuras 4.3, 4.4 e 4.5 num dado tempo, por exemplo aos 100s do início da extração, os resultados da Extração 1 encontram-se na quantidade máxima de óleo extraído e nas Extrações 2 e 3, a quantidade de óleo acha-se em declínio. Portanto, quanto maior a vazão de hexano, maior é a quantidade de solvente puro alimentada ao processo, tornando mais rápido o processo de extração.

Na Tabela 4.5 apresentam-se os dados utilizados para a simulação, considerando-se uma altura de recheio em torno de 9cm.

Tabela 4.5 – Dados específicos da extração com altura de recheio em torno de 9cm.

Extração 4	Extração 5	Extração 6
$L = 8,9 \text{ cm}$	$L = 9,0 \text{ cm}$	$L = 9,0 \text{ cm}$
$\varepsilon_b = 0,39$	$\varepsilon_b = 0,44$	$\varepsilon_b = 0,45$
$Q = 5 \text{ mL/min}$	$Q = 10 \text{ mL/min}$	$Q = 15 \text{ mL/min}$

Os dados experimentais ilustrados na Tabela 4.3, obtidos para a altura de recheio em torno de 9cm, são apresentados juntamente com os dados obtidos da simulação numérica, nas Figuras 4.6, 4.7 e 4.8, para as condições das Extrações 4, 5, e 6, respectivamente. Constata-se uma boa concordância entre os resultados numéricos e experimentais, validando, deste modo, o modelo matemático nas condições de operação apresentadas. Para os dois comprimentos de leito diferentes e três diferentes vazões de entrada, o modelo prediz com boa precisão os dados experimentais.

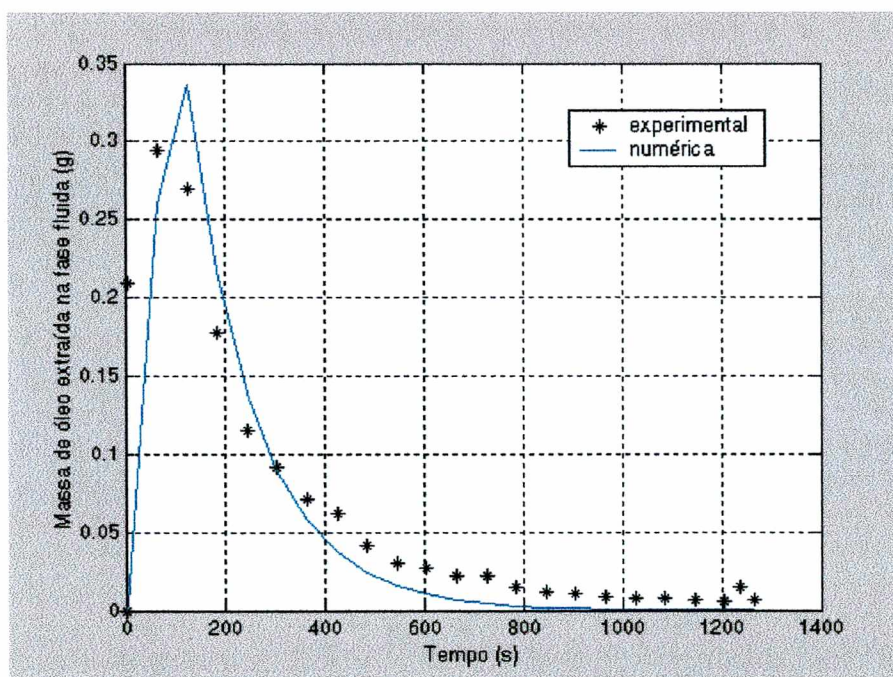


Figura 4.6 – Massa de óleo extraída na fase fluida em cada intervalo de tempo – Extração 4.

Analogamente ao comportamento das Extrações 1, 2 e 3, o ponto de extração máxima ocorre aos 100s, para uma vazão de 5mL/min, como mostra a Figura 4.6, e para tempos menores quanto maior seja a vazão.

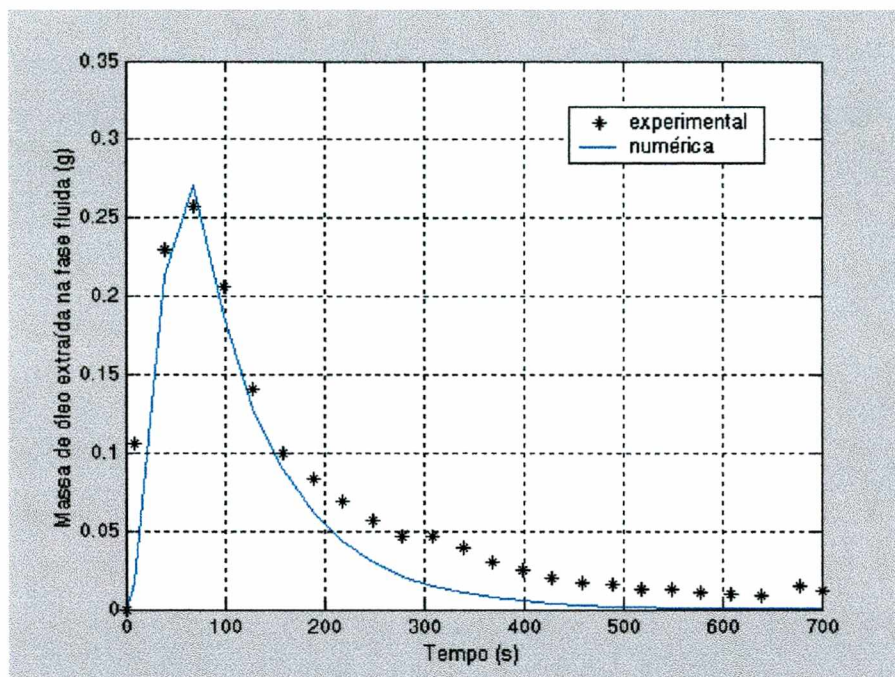


Figura 4.7 – Massa de óleo extraída na fase fluida em cada intervalo de tempo – Extração 5.

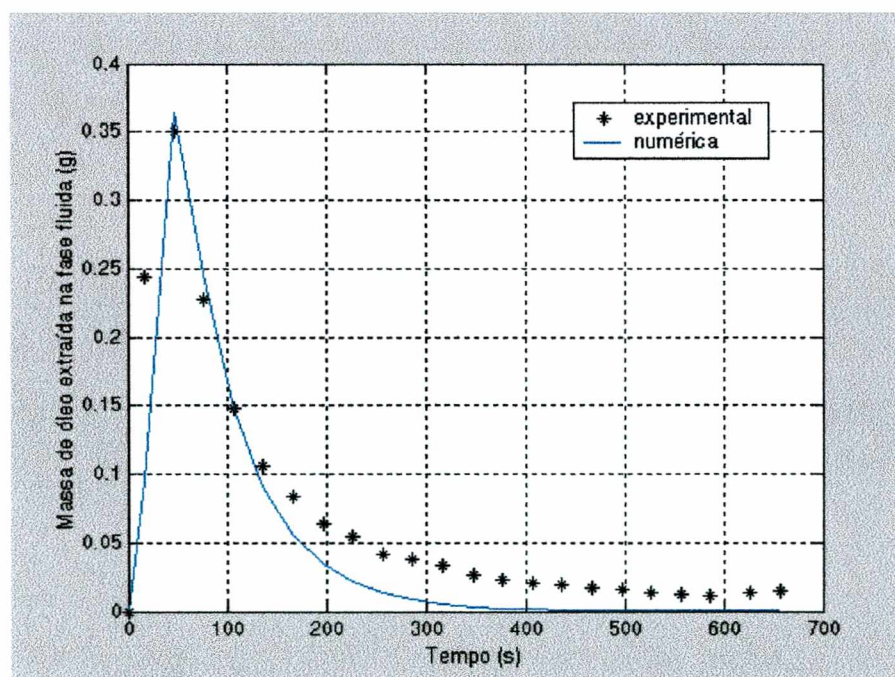


Figura 4.8 – Massa de óleo extraída na fase fluida em cada intervalo de tempo – Extração 6.

Para a Extração 4, a quantidade máxima de óleo obtida numericamente é de 0,340g, sendo 0,294g o valor experimental. Para as Extrações 5 e 6, obtém-se aproximadamente 0,27 e 0,35g, respectivamente.

A Figura 4.9 apresenta a massa total extraída na fase fluida ao longo do tempo, obtida numericamente e experimentalmente, para a Extração 3. Novamente verifica-se a boa concordância entre as duas situações apresentadas onde, através dos resultados numéricos, obtém-se 0,88g de massa acumulada em 563s, tempo em que cessa a operação. Experimentalmente, obteve-se a massa total extraída de 1,10g. Desta forma, comparando-se a massa de óleo total na fase fluida, obtida numericamente, com os dados experimentais, obtém-se um erro máximo de 21,32%.

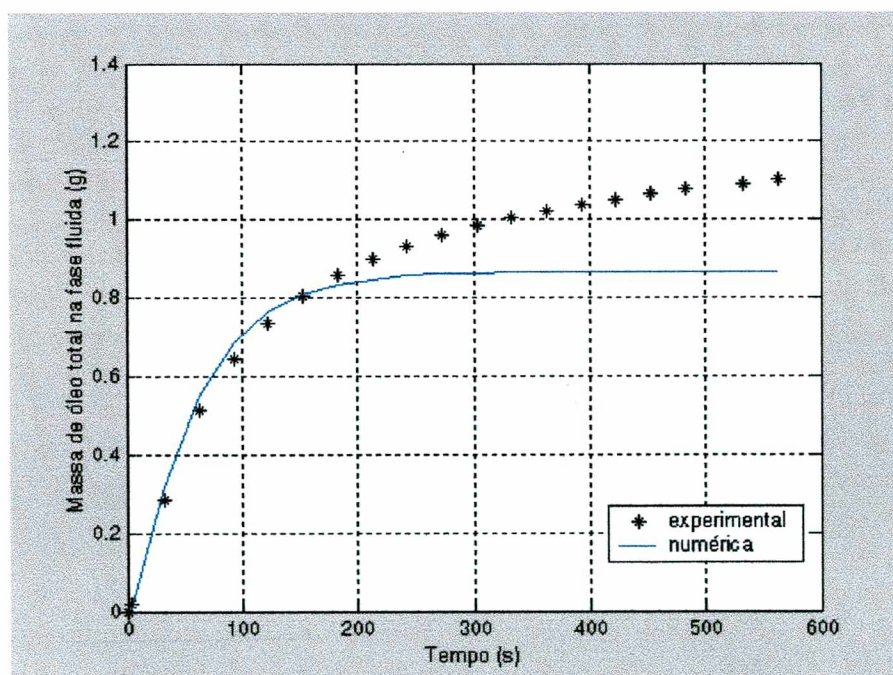


Figura 4.9 – Massa de óleo total extraída na fase fluida, para $L = 6,5\text{cm}$ e $Q = 15\text{mL}/\text{min}$.

A massa de óleo total extraída ao longo do processo de extração, obtida numericamente, é comparada com a obtida experimentalmente, apresentando um erro máximo de 28,51% e 25,26%, para as Extrações 1 e 2, respectivamente. Para as Extrações 4, 5 e 6, obteve-se um erro máximo de 26,11%, 29,16% e 30,84%, respectivamente.

A Figura 4.10 apresenta os perfis das frações mássicas nas fases sólida e fluida na saída da coluna, obtidos a partir da resolução numérica das equações do modelo, nas condições da Extração 3. O perfil predito para a fase sólida inicia-se com o máximo valor e cai rapidamente, obtendo-se a maior transferência de massa para a fase fluida nos primeiros 200s da extração. A fase líquida, partindo de uma quantidade de óleo inicial nula, alcança o valor máximo aos 20s do início da extração e logo cai rapidamente. Este comportamento se deve ao gradiente existente entre as frações mássicas C e C_p , que inicialmente é elevado devido ao pequeno valor de C e, com o passar do tempo, diminui. Após 200s de extração, a quantidade de óleo extraída é considerada pouco significativa, considerando-se os resultados numéricos.

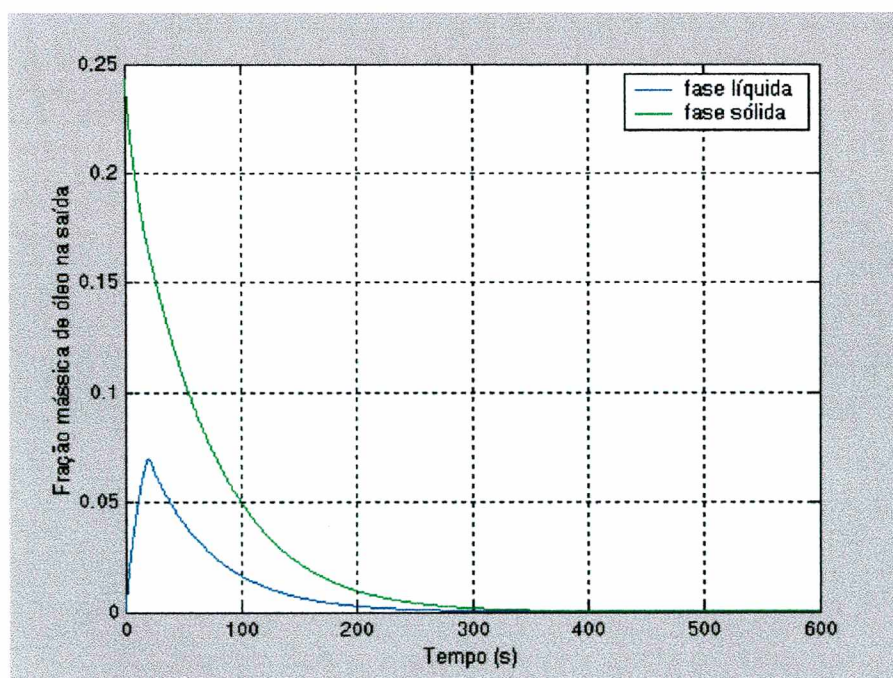


Figura 4.10 – Extração de óleo em ambas fases na saída da coluna.

A Figura 4.11 ilustra o perfil de fração mássica de óleo na fase fluida, obtido numericamente para as condições da Extração 3, em três posições diferentes: $L/3$, $2L/3$ e L (final da coluna). Pela análise do comportamento do processo de extração, pode-se constatar que, nas posições: $L/3$, $2L/3$ e no final da coluna (L), os perfis das frações mássicas atingem um máximo, caindo rapidamente com o passar do tempo. Assim, na posição $L/3$, o pico alcançado se encontra em 8,16s, com 0,0315 em fração mássica; para $2L/3$, em 14,43s e 0,0530 em fração mássica; e para L , em 20,88s e 0,0695 em fração mássica. Este comportamento já era esperado pois o hexano, na saída da coluna, percorreu todo o comprimento da coluna, extraíndo uma maior quantidade de óleo.

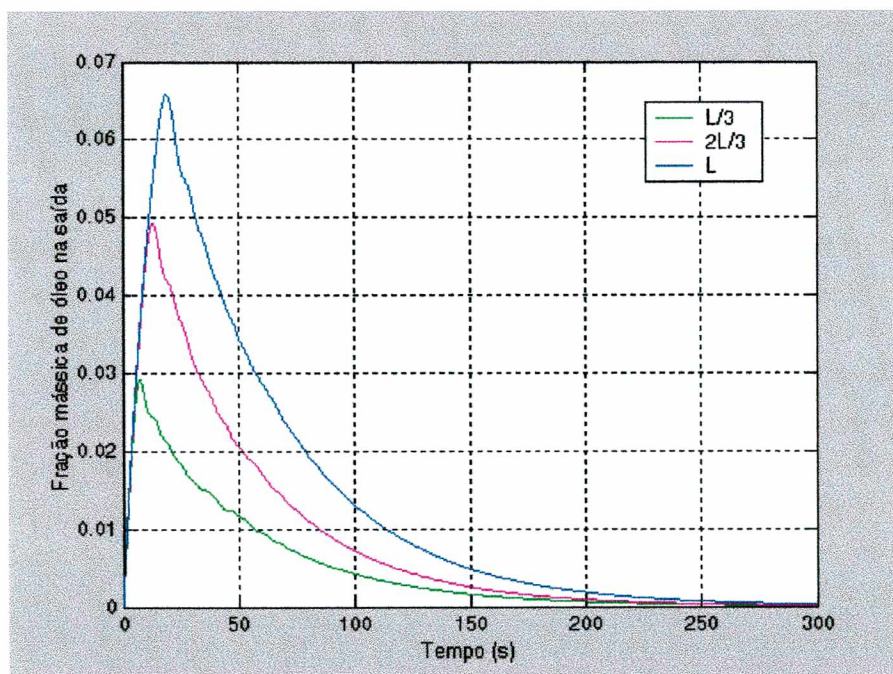


Figura 4.11 – Perfil da fração mássica de óleo em três posições da coluna.

4.2.2 Análise de Sensibilidade Paramétrica

A análise de sensibilidade paramétrica foi realizada em termos dos efeitos causados sobre o perfil da fração mássica, como consequência de

variações nos valores de alguns parâmetros: vazão de alimentação, altura do recheio, diâmetro da partícula, teor inicial de óleo na partícula e porosidade do leito.

As variáveis: vazão de alimentação (Q), comprimento da coluna (L), diâmetro da partícula (d_p), teor inicial de óleo na partícula (C_{pi}) e porosidade do leito (ε_b) tiveram seus efeitos principais avaliados comparando-se a variação destes valores com os resultados da simulação obtidos com os dados de referência apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Valores de referência para a análise.

Parâmetros
$Q = 15 \text{ mL/min}$
$L = 6 \text{ cm}$
$d_p = 0,357 \text{ cm}$
$C_{pi} = 24 \%$
$\varepsilon_b = 0,4$

Influência da Vazão de Alimentação

Para investigar a influência da vazão da corrente de hexano no processo de extração, a vazão de operação foi variada de 3mL/min até 20mL/min. Na Figura 4.12 estão ilustrados os perfis de fração mássica de óleo na saída da coluna, para diferentes vazões de alimentação. As linhas contínuas representam a fase sólida e as linhas tracejadas representam a fase fluida. A passagem do solvente através da coluna realiza-se mais lentamente para vazões menores, sendo alimentada uma menor quantidade de solvente para mesma massa de sólido. Desta forma, o tempo do processo de extração é maior para vazões menores. Para maiores

vazões, maior quantidade de solvente virgem é alimentada na coluna, favorecendo o processo de extração.

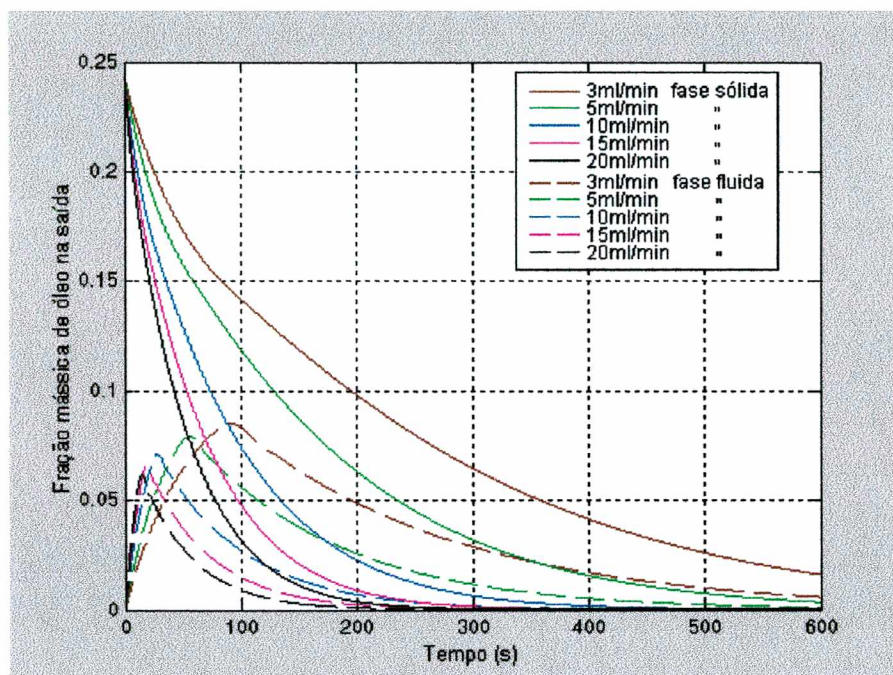


Figura 4.12 - Perfis de fração mássica em ambas fases para diferentes vazões de hexano: 3, 5, 10, 15 e 20mL/min.

Influência da Altura de Recheio

Este parâmetro é muito importante no projeto de extratores, pois está associado com a capacidade de extração.

A variação da altura do recheio, mantendo os outros parâmetros constantes, foi realizada considerando a altura da coluna de extração disponível no laboratório de 15cm. A Figura 4.13 mostra o efeito da variação da altura do recheio: 3, 6, 9, e 15cm, no perfil da fração mássica. Um aumento do comprimento está associado com uma maior altura do recheio que corresponde a uma maior quantidade de óleo disponível para extração. Como esperado, para uma vazão de hexano constante, quanto

maior a altura de recheio, maior a quantidade de óleo extraída e maior é o tempo do processo de extração.

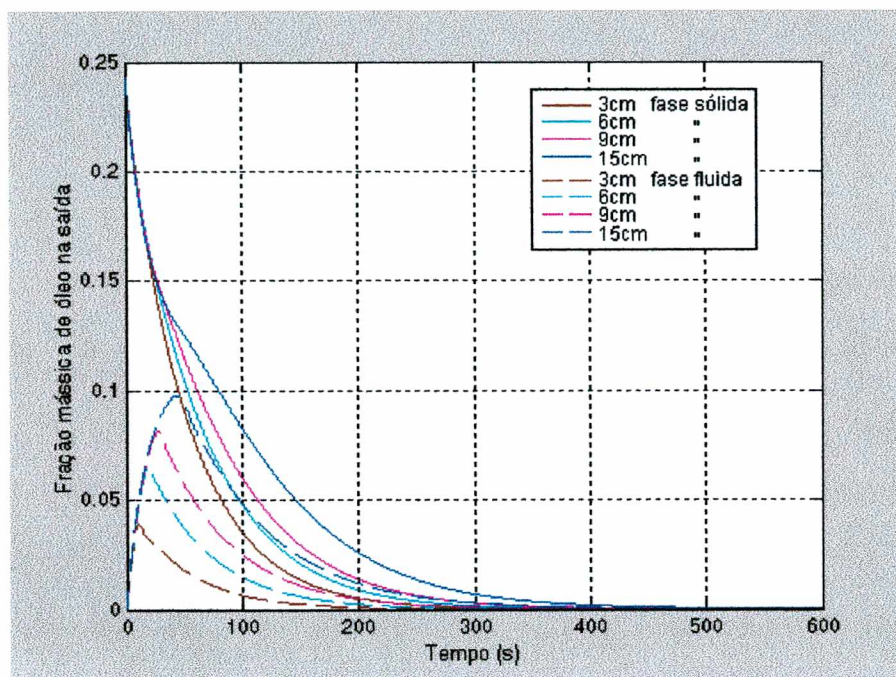


Figura 4.13 - Perfis de fração mássica em ambas fases para diferentes alturas de recheio: 3, 6, 9 e 15cm.

Influência do Diâmetro da Partícula

A influência do diâmetro das partículas sólidas é apresentada na Figura 4.14. Foram estudados diâmetros de partículas de 0,178; 0,357 e 0,535cm. Para um mesmo tempo de extração, verifica-se maiores picos de fração mássica na fase fluida para diâmetros de partícula menores. Quanto menor o diâmetro da partícula, maior é a área interfacial, favorecendo o processo de transferência de massa e, conseqüentemente, o processo de extração. Pode-se dizer, nas condições de operações estudadas, que lâminas de menor diâmetro resultam em uma diminuição do tempo total de extração.

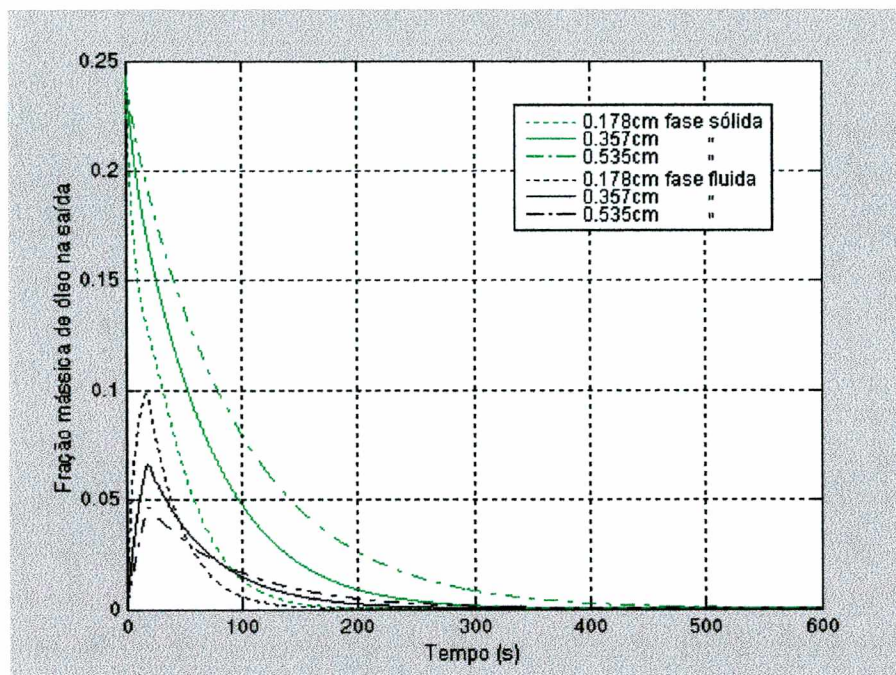


Figura 4.14 - Perfis de fração mássica em ambas fases para diferentes diâmetros da partícula: 0,178; 0,357 e 0,535cm.

Influência do Teor Inicial de Óleo na Lâmina de Soja

A semente de soja possui uma quantidade de óleo que varia de 18 a 24%. Considerando isto, foi simulada numericamente a extração contendo uma fração inicial de óleo de 19 e 24%.

O comportamento obtido pode ser observado na Figura 4.15. Para 19% de óleo, a fração mássica de óleo na fase fluida atinge um valor de 0,052 aos 15 segundos de extração. Neste mesmo tempo, considerando-se uma fração de óleo na fase sólida de 24%, a fração mássica na fase fluida é de 0,068. Portanto, quanto maior o teor inicial de óleo na lâmina de soja, maior é a quantidade de óleo extraída na fase fluida.

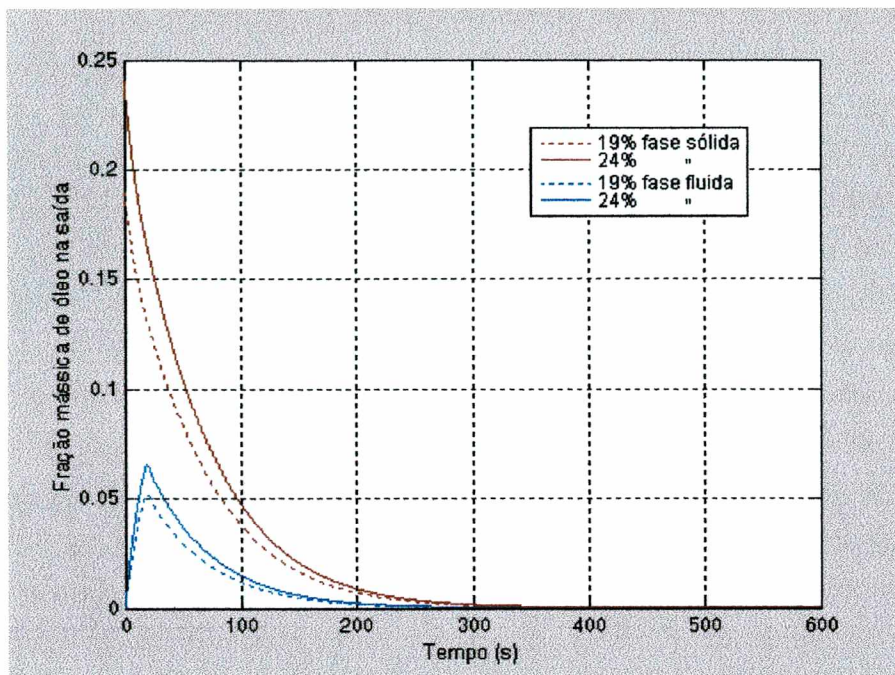


Figura 4.15 - Perfis de fração mássica em ambas fases para diferentes conteúdos de óleo inicial nas lâminas de soja: 19 e 24%.

Influência da Porosidade do Leito

A porosidade do leito representa o volume de vazios presentes na coluna e depende da forma de empacotamento do leito. Neste trabalho, foi estudada a influência da porosidade do leito: 0,3; 0,4 e 0,5 sobre o processo de extração de óleo.

A Figura 4.16 mostra o efeito da porosidade do leito na fração mássica de óleo na fase fluida e na fase sólida na saída do leito, com o tempo. Com um aumento da porosidade do leito, a máxima fração mássica de óleo na fase fluida na saída do leito é menor em virtude da menor quantidade de sólido alimentada no processo.

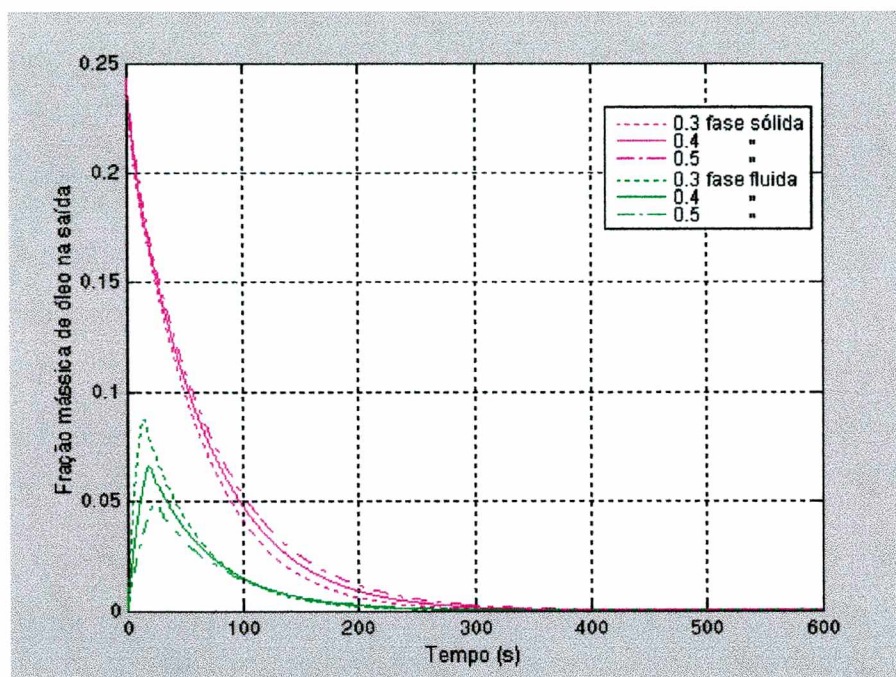


Figura 4.16 - Perfis de fração mássica em ambas as fases para diferentes porosidades do leito: 0,3; 0,4 e 0,5.

Analisando-se os resultados anteriores, verifica-se a influência de cada variável estudada no perfil de fração mássica de óleo tanto na fase sólida, quanto na fase fluida. Estes resultados são de grande valia para o projeto de extratores industriais de leito fixo, pois torna possível a predição da eficiência do processo de extração para diferentes parâmetros de operação, permitindo ao engenheiro a escolha de tais parâmetros, de acordo com a necessidade e disponibilidade da empresa.

A seguir serão apresentadas as principais conclusões e sugestões do presente trabalho.

CAPÍTULO 5

Conclusões e Sugestões

Neste trabalho foi realizada a extração de óleo de lâminas de soja, com hexano, utilizando-se uma coluna de leito fixo. Foi também desenvolvido um modelo para prever o perfil de concentração de óleo ao longo do comprimento da coluna e em função do tempo, sendo os resultados numéricos comparados com os obtidos experimentalmente.

O modelo matemático compõem-se de três equações: equação de conservação da massa, equação de conservação da espécie química, óleo na fase fluida e equação de conservação da espécie química, óleo na fase sólida. As equações governantes foram discretizadas empregando-se o Método de Volumes Finitos e as funções de interpolação dos esquemas “Diferenças Centrais” (CDS) e “upwind” (UDS).

Os dados experimentais necessários no modelo foram obtidos num extrator de leito fixo. A soja, pré-acondicionada em forma de lâminas, é a

semente escolhida para a extração do óleo, mediante solubilização com hexano. A coluna de extração foi preenchida com as lâminas de soja para as alturas de aproximadamente 6 e 9cm, obtendo-se diferentes valores de concentração de óleo na saída da coluna, para vazões de alimentação de hexano de 5, 10 e 15mL/min.

Nas condições de operação denominadas de Extração 1, 2, 3, 4, 5 e 6, os valores de massa de óleo total extraída na fase fluida obtidos numericamente apresentam um erro máximo de 28.51%, 25.26%, 21.32%, 26.11%, 29.16% e 30.84%, respectivamente, quando comparados com os dados experimentais, obtidos no LABMASSA - Laboratório de Transferência de Massa do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

Por meio da análise de sensibilidade paramétrica, verificou-se que quanto maior a vazão de entrada do solvente menor é o tempo de extração, em virtude da maior quantidade de hexano alimentada ao extrator, favorecendo a extração.

Verificou-se ainda que quando maior a altura do recheio, para mesma vazão de solvente, maior a quantidade de óleo extraída e maior é o tempo do processo de extração.

Constatou-se, mediante a análise de sensibilidade paramétrica, que quanto menor é o diâmetro da partícula, maior é a área interfacial, favorecendo o processo de transferência de massa e, conseqüentemente, o processo de extração.

Como era de se esperar, através dos resultados obtidos, concluiu-se que quanto maior o teor inicial de óleo na lâmina de soja, maior é a quantidade de óleo extraída na fase fluida.

Finalmente, com um aumento da porosidade do leito, a máxima concentração de óleo na fase fluida na saída do leito é menor, em virtude da menor quantidade de sólido alimentada no processo.

Através da comparação entre os resultados obtidos experimentalmente e os obtidos numericamente, pode-se concluir que o modelo desenvolvido prediz, com boa precisão, o comportamento do processo de extração em coluna de leito fixo. Através da utilização do algoritmo desenvolvido neste trabalho, é possível prever as melhores condições de operação do extrator de leito fixo, visando a máxima eficiência do processo.

Sugere-se, para trabalhos futuros, a utilização de funções de interpolação mais complexas, no Método de Volumes Finitos, visando minimizar os erros numéricos obtidos neste trabalho.

Outra sugestão é o estudo de outras isotermas de equilíbrio e outras correlações para o cálculo do coeficiente de transferência de massa.

Devido à eficácia obtida para sementes com baixo conteúdo de óleo, utilizando o método de extração com solvente, sugere-se a implementação do modelo para extrair óleo de sementes como arroz, algodão, milho, girassol, etc.

Outra sugestão para desenvolvimento de trabalhos futuros é a utilização de outros solventes orgânicos como etanol, isopropanol ou acetona.

Sugere-se ainda, a modelagem de extratores contínuos, freqüentemente utilizados na extração industrialmente, como o extrator contínuo rotativo Rotocel, ou extratores tipo Bollmann, De Smet.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abraham, G., Hron R. J., Koltun S. P. *Modeling the Solvent Extraction of Oilseeds*. J. Am. Oil Chem. Soc, v. 65, no. 1, p. 129-135, 1988
- AOAC. *Official Methods of Analysis of the Association Analytical Chemist*. 14Ws. Whashindton, DC. 1984
- Benetti, R. C. *Modelagem Matemática nos Trechos Horizontais do Extrator Crown-Model e sua Identificação*. Dissertação de Mestrado, Unijuí, Ijuí-RS, 2001
- Boucher, D. F., Brier, J. C., Osburn, J. O. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, 38, 967, 1942
- Caruso, R. *Soja: Uma caminhada sem fim*. Fundação Cargill, 1997.
- Coats, H. B., Karnofsky, G. *The Soaking Theory of Extraction*. J. Am. Oil Chem. Soc., 27: (2), 51-53, 1950
- Coats, H. B., Wingard, M. R. *The Effect of Particle Size on Extraction Rate*. J. Am. Oil Chem. Soc., 27: (3), 93-96, 1950
- Costa, S. I. do Congresso Soja Brasileira – Realidade e Perspectiva. Porto Alegre, 1976 – Anais – Porto Alegre, Fecotrigo, 93-95, 1976
- Fan, H. P., Morris, J. C., Wakeham, H. *Diffusion Phenomena in Solvent Extraction of Peanut Oil - Effect of Cellular Structure*. Ind. Eng. Chem., 40: (2), 195-199, 1948

- Hui, Y. H. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 5 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1996, 679p.
- Johnstone, H. F., Spoor, I. H., Goss, W. H. *Properties of Soybean Oil-Solvent Mixtures*. Ind. Eng. Chem, v. 32, no. 6, p. 832-835, 1940
- Karnofsky, G. *Proceedings of a Six Day Short Course in Vegetable Oils*. J. Am. Oil Chem. Soc. University of Illinois, Champaign, Ill., 1948, 61-69p
- Karnofsky, G. *Design of Oilseed Extractors. I. Oil Extraction*. J. Am. Oil Chem. Soc., v. 63, no. 8, p. 1011-1014, 1986
- Karnofsky, G. *Design of Oilseed Extractors I. Oil Extraction (Supplement)*. J. Am. Oil Chem. Soc., v. 64, no. 11, p. 1533-1536, 1987
- Krioukov, V. G., Iskhakova R. L. *Pesquisa Numérica dos Regimes Estacionários do Extrator "Crown-Model"*. XXII Cilamce, Campinas-SP, 2001
- Krioukov, V. G., Moreira, L. G., Veloso, G. O. *Modelo Matemático de Extração de Óleo Vegetal em Leito Contínuo*. 7 Congreso Latinoamericano de Transferencia de Calor e Masa, vo. 3, Salta, Argentina, 661-666p, 1998.
- Majumdar, G. C., Samanta, A. N., Sengupta, S. P. *Modeling Solvent Extraction of Vegetable Oil in a Packed Bed*. J. Amer. Oil Chem. Soc, v. 72, no. 9, p. 971-979, 1995
- Maliska, C. R. *Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional*. Brasil: LTC – Livros Técnicos e Científicos S. A., 1995

- Marschalek, R. *Correlações Genéticas e Fenotíficas entre Produção de Grãos, teor de Proteína e teor de Óleo em Soja, em vários ambientes*. Dissertação de mestrado, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, 1995
- Melgarejo, M. L. *Relatorio de Pasantia curricular en Cargill Agropecuaria S.A.C.I. Universidad Nacional de Asunción, San Lorenzo, Paraguai, 1999*
- Miyasaka, S. *A soja no Brasil*. Campinas: Ital, 1981, 1062p
- Osburn, J. O., Katz, D. L. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, 40, 511, 1944
- Othmer, D. F., Agarwal, J. C. *Chem. Eng. Progr.*, 51, 372, 1955
- Perkins, E. G. *Composition of Soybeans and Soybean Products*. Dept. of Food Science, University of Illinois, Urbana, IL 61801, 1991
- Perry, R. H. *Manual del Ingeniero Químico*. México: Editora McGraw-Hill, 1996
- Piva, C. *Modelagem Matemática dos Processos no Trajeto Conexivo do Extrator “Crown-Model” e Simulações Numéricas*. Dissertação de Mestrado, Universidade Unijuí, Ijuí-RS, 117p, 2001
- Pouzet, A. *Conociendo la soja por dentro*. A & G Aceites y Grasas, ASAGA. Publicación Trimestral de la Asociación Argentina de Grasas y Aceites, 189-191, 1997
- Pryde, E. H. in Erickson, D. R., Pryde, E. H., Brekke, O. L., Mounts, T. L. and Falb, R. A. *Handbook of Soy Oil Processing and Utilization*,

- American Soybean Association, St. Louis, Mo. and the American Oil Chemists' Soc. Champaign, Ill., Cap. 1, 1980, 1-12p*
- Reverchon, E., Marrone, C. *Modeling and Simulation of the Supercritical CO₂ Extraction of Vegetable Oils*. Journal of Supercritical Fluids, 19, 161-175, 2001
- Rezende, D. F., Filho, R. M. *Controle Clássico Proporcional e por Matriz Dinâmica para a Extração de Óleo de Uva*. Cobeq, Águas de São Pedro-SP, 2000
- Sipos, E. F., e Szuhaj, B. F. *Aceite de Soja. Composición y Propiedades Físicas*. A & G Aceites y Grasas, ASAGA. Publicación Trimestral de la Asociación Argentina de Grasas y Aceites, 193-199, 1997
- Smith, A. K., Circle, S. J. *Soybeans: Chemistry and Technology*. Proteins, AVI Publishing Co., vol. 1, Westport, CT, 1972
- Sovová, H. *Rate of vegetable oil extraction with supercritical CO₂ — I. Modelling of extraction curve*. Chem. Eng. Sci., 49, 409, 1994
- Sovová, H., Kucera, J., Jez, J. *Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ — II. Extraction of grape oil*. Chem. Eng. Sci. 49, 415, 1994
- Thomas, G. C. *Modelo Matemático da Extração de Óleo em Instalação do Tipo "Rotocell"*. Dissertação de Mestrado, Unijuí, Ijuí-RS, 1999
- Thomas, G. C., Krioukov, V. G., Moreira, L. G. *Simulação Numérica da Transferência do Óleo entre Fluxos Contracorrente Cruzados em Extrator "Rotocell"*. 8° ENCIT-MERCOFRIO, Porto Alegre-RS, 2000

Veloso, G. O. *Modelo Matemático de Extração de Óleo Vegetal por Solvente em Extrator Industrial do Tipo "De Smet"*. Dissertação de Mestrado, Unijui, Ijuí-RS, 1999

Veloso, G. O., Vielmo, H. A., Krioukov, V. G. *Modelagem de Processos da Transferência de Massa e a Simulação Numérica dos Regimes Transientes do Extrator "De Smet"*. 8º ENCIT-MERCOFRIO, Porto Alegre-RS, 2000