

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO



**ESTUDO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE AMENDOIM
USANDO ETANOL COMO SOLVENTE**

Amanda Carmo Pena Martinez
Érica Conceição Fernandes Domingos
Marcelli Reid Garcia

Rio de Janeiro

Outubro, 2005

ESTUDO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE AMENDOIM USANDO ETANOL COMO SOLVENTE

Amanda Carmo Pena Martinez

Érica Conceição Fernandes Domingos

Marcelli Garcia Reid

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, UFRJ, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa – D. Sc.

Ana Lúcia do Amaral Vendramini – D. Sc.

Otniel Freitas Silva – D. Sc.

Carlos Eduardo P. S. Campos – M. Sc.

Orientadores:

Sílvia Maria Cruzeiro da Silva – D. Sc.

Suely Pereira Freitas – D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Outubro, 2005

AGRADECIMENTOS

A nossas orientadoras, Sílvia Maria Cruzeiro da Silva e Suely Pereira Freitas, pela atenção, dedicação, conhecimento e paciência ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Aos nossos amados pais e familiares pelo apoio, compreensão, carinho em todos os momentos. A eles dedicamos mais esta vitória.

Ao Professor Nei Pereira Jr. pela boa vontade ao emprestar a bomba a vácuo para a realização dos procedimentos experimentais.

Aos nossos chefes que foram compressíveis e que nos deram suporte para que pudéssemos concluir este trabalho em tempo hábil.

Aos nossos namorados pelo apoio e compressão dedicados ao longo deste projeto.

ESTUDO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE AMENDOIM USANDO ETANOL COMO SOLVENTE

Amanda Carmo Pena Martinez, Érica Conceição Fernandes Domingos e Marcelli Garcia Reid

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar a extração do óleo de amendoim com etanol pela obtenção experimental dos dados de equilíbrio e, a partir destes, o número de estágios teóricos necessários a esta separação.

Usar modelos da literatura para a simulação do processo e encontrar as variáveis importantes deste processo.

O etanol foi utilizado como solvente por apresentar as seguintes vantagens: proveniente de fonte renovável (cana-de-açúcar), é uma tecnologia limpa e existe em abundância no Brasil, já havendo tecnologia consolidada para a produção em grande escala.

Experimentalmente foram determinados o teor de água e de óleo dos grãos, a melhor granulometria e razão solvente/carga para a extração, a densidade aparente e a porosidade da torta. A partir dos dados experimentais, determinou-se o número de estágios teóricos necessários para a separação.

Além disso, foi realizada a simulação e sensibilidade paramétrica por meio software Matlab e baseada em modelos que envolviam os efeitos de difusão, transferência de massa e convecção.

Após finalizar o estudo, pode-se concluir que:

- O etanol é um solvente eficiente para o processo de extração do óleo de amendoim.
- O rendimento da extração aumenta para uma menor granulometria e maior superfície de contato.
- O rendimento da extração é diretamente proporcional a razão solvente/carga.
- O aumento da porosidade diminui a eficiência da extração.
- Quanto maior a superfície de contato aumenta a eficiência do processo.
- O resultado da simulação mostrou a ocorrência de um “pseudo-equilíbrio” entre as fases poro e bulk.
- O estudo provou a importância do desenvolvimento de modelos que representem os processos extrativos, uma vez que foi possível através da simulação do modelo matemático otimizar o processo extrativo do óleo de amendoim pela variação dos parâmetros abordados.

ÍNDICE

1. Introdução.....	8
2. Amendoim	12
2.1. Histórico do Amendoim	12
2.1.1. Origem	12
2.1.2. Importância Econômica	12
2.2. A Semente de Amendoim	13
2.2.1. Cenário Internacional.....	13
2.2.2. Cenário Nacional	14
2.2.3. Capacidade produtiva e consumo mundial	15
2.2.4. Cotação do amendoim	16
2.3. O Óleo de Amendoim.....	17
2.3.1. Características	17
2.3.2. Processamento do óleo bruto de amendoim.....	19
2.3.3. Utilização do óleo de amendoim	20
2.3.4. Importância da Aflatoxina	21
2.3.5. Medidas Preventivas que Podem Melhorar a Qualidade do Amendoim	21
2.4. Projeto Pró-Amendoim.....	22
3. Processos de extração de óleos vegetais	24
3.1. Introdução	24
3.2. Processo convencional de extração do óleo por hexano	24
3.2.1. Extratores que utilizam hexano	25
3.2.2. Etapas do processo de extração a hexano	28
3.3. Métodos não convencionais	33
3.3.1. Extração enzimática aquosa	33
3.3.2. Extração Supercrítica com CO ₂	35
4. Fundamentos Teóricos	39
4.1. Introdução	39
4.2. Transferência de Massa em Meios Porosos.....	39
4.3. Métodos de Estágios Ideais.....	41
4.4. Extração sólido-líquido e fatores que influenciam na sua efetividade	42
4.4.1. Componentes envolvidos na extração	43
4.4.2. Dispersão e difusão em líquidos.....	45
4.4.3. Coeficiente de Transferência de Massa	47
4.4.4. Porosidade	49

5. Materiais e Métodos.....	50
5.1. Introdução	50
5.2. Matérias Primas.....	50
5.3. Procedimento Experimental.....	50
5.3.1. Determinação do teor de água.....	51
5.3.2. Tratamento das Sementes	53
5.3.3. Determinação dos Parâmetros Ótimos do Processo de Extração	54
5.3.4. Determinação do teor de óleo com éter de petróleo	56
5.3.5. Determinação do teor de óleo com etanol.....	56
5.3.6. Determinação da densidade aparente e porosidade da torta de amendoim.....	56
6. Análise dos Resultados	57
6.1. Introdução	57
6.2. Teor de água.....	57
6.3. Teor de óleo	57
6.4. Teor de óleo extraído com etanol.....	58
6.5. Escolha da granulometria	58
6.6. Razão solvente/carga para maior rendimento da extração	59
6.7. Curva de equilíbrio para sistema sólido-líquido	60
6.8. Determinação do número de estágios teóricos do extrator sólido-líquido	61
6.8.1. Curva $(X_A, Y_A) \times (X_S, Y_S)$	61
7. Modelagem e Simulação	64
7.1. Introdução	64
7.2. Modelagem Matemática	64
7.2.1. Mecanismos de Extração	64
7.2.2. Modelo para Extração Convencional.....	65
7.3. Simulação e Análise Sensitiva Paramétrica Aplicada à Extração Convencional	69
7.3.1. Especificações	69
7.3.2. Resultados e Avaliação da Simulação	71
8. Conclusão	76
9. Bibliografia	78

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Amendoim.....	16
Figura 2.2: Selo de Qualidade ABICAB.....	23
Figura 3.1: Etapas de preparo dos grãos para extração.....	29
Figura 3.2: Planta convencional de extração de óleo de soja em hexano realizada num simulador comercial denominado <i>HYSYS</i>	32
Figura 3.3: Fluxograma do processo de extração enzimática aquosa.....	34
Figura 3.4: Representação esquemática de uma planta contínua de extração de oleaginosas com dióxido de carbono supercrítico.....	38
Figura 4.1 : Extração contínua por fluxos contracorrente de <i>i</i> estágios teóricos.....	42
Figura 4.2 : Esquema de difusão mútua das substâncias A e B.....	46
Figura 5.1: Grãos de amendoim.....	50
Figura 5.2: Fluxograma da Extração do Óleo de Amendoim.....	51
Figura 5.3: Pesagem das sementes de amendoim.....	52
Figura 5.4: Pesagem do amendoim moído na maior granulometria.....	52
Figura 5.5: Secagem das sementes de amendoim na estufa.....	52
Figura 5.6: Processador utilizado para o despeculiamento e redução do tamanho das sementes.....	53
Figura 5.7: Laminas utilizadas para o despeculiamento e redução do tamanho das sementes.....	54
Figura 6.1: Rendimento do processo de extração do óleo de amendoim com etanol.....	59
Figura 6.2: Rendimento do processo de extração do óleo de amendoim com etanol.....	60
Figura 6.3: Curva de equilíbrio do sistema sólido-líquido.	60

Figura 6.4: Curva (X_A, Y_A) x (X_S, Y_S)	62
Figura 6.5: Cálculo do número de estágios teóricos.....	63
Figura 7.1 : Esquema dos processos e dos dispositivos de um extrator horizontal.....	70
Figura 7.2: Curva concentração de óleo nas fases poro e <i>bulk</i> por tempo.....	72
Figura 7.3: Influência da variação de $\pm 50\%$ nas porosidades ε_b e ε_p	73
Figura 7.4: Influência da variação de $\pm 50\%$ na superfície de contato ap.....	74
Figura 7.5: Simulação com os melhores parâmetros analisados.....	75

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Produção nacional do óleo de amendoim.....	14
Tabela 2.2: Composição do óleo de amendoim.....	18
Tabela 2.3: Especificações do óleo de amendoim bruto.....	19
Tabela 2.4: Especificações do óleo de amendoim refinado.....	19
Tabela 4.1: Potencial de extração em condições de laboratório.....	43
Tabela 5.1: Planejamento experimental para seleção da granulometria a para a extração do óleo de amendoim.....	55
Tabela 5.2: Planejamento experimental para seleção da razão solvente/carga a para a extração do óleo de amendoim.....	55
Tabela 6.1: Determinação do teor de água.....	57
Tabela 6.2: Determinação do teor de óleo.....	58
Tabela 6.3: Determinação da máxima extração de óleo com etanol.....	58
Tabela 6.4: Massas após extração do óleo com etanol.....	61
Tabela 6.5: Valores de X_A , X_S e K	62
Tabela 7.1: Parâmetros e dados experimentais do extrator utilizados na simulação.....	71

LISTA DE APÊNDICES

Apêndice A

Arquivos de programa para simulação em Matlab

Nomenclatura

- a_p – superfície de contato entre as fases poro e *bulk* (m^2/m^3)
- C – concentração volumétrica de espécie na fase *bulk* (adimensional)
- C^p – concentração volumétrica de espécie na fase poro (adimensional)
- D_{AB} – coeficiente de difusividade (m^2/s)
- d_p – diâmetro médio da partícula (m)
- E_s – coeficiente de dispersão (m^2/s)
- E_d – coeficiente mássico de equilíbrio do soluto entre as fases sólido e poro (adimensional)
- E^v_d – coeficiente volumétrico de equilíbrio do soluto entre as fases sólido e poro (adimensional)
- k_f – coeficiente de transferência de massa entre as fases poro e *bulk* (m/s)
- Re – número de Reynolds
- Sc – número de Schmidt
- Sh – número de Sherwood
- u – velocidade horizontal da matéria-prima movida pelo transportador (m/s)
- u_h - velocidade horizontal da micela (m/s)
- V_m - velocidade vertical da micela nas seções de percolação (m/s)
- V_s - velocidade vertical relativa entre a micela e o meio poroso (m/s)
- x – coordenada horizontal do leito (m)
- μ - viscosidade da fase *bulk* (Pa.s)
- ρ_{ol} - massa específica do óleo (Kg/m^3)
- ρ_s - massa específica do solvente (Kg/m^3)
- ρ_{et} - massa específica do etanol (Kg/m^3)
- ϵ_b – porosidade do leito – fase *bulk* (adimensional)
- ϵ_p – porosidade interna da partícula –fase poro (adimensional)
- t – tempo (s)

1. Introdução

Nos últimos anos, o crescimento da demanda mundial por óleos vegetais e subprodutos tem sido um fator considerável para o crescimento do cultivo de plantas oleaginosas. Segundo o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos – USDA, o aumento da produção mundial de óleos vegetais está em torno de 5,7% ao ano, enquanto que o consumo previsto é da ordem de 3,2% ao ano (CAZIANI, 1995).

Os óleos vegetais são obtidos por meio de métodos convencionais, podendo-se ressaltar o processo misto que consiste na extração por prensagem seguida de extração com solvente orgânico. O hexano é o solvente mais utilizado atualmente, porque apresenta uma eficiência de extração superior a 95%. No entanto, o hexano está longe de ser um solvente ideal por ser um derivado do petróleo, fonte não renovável, e altamente nocivo ao meio ambiente. A fim de superar as dificuldades encontradas com a utilização de solventes altamente tóxicos, existe hoje uma preocupação com o desenvolvimento de processos “limpos” que visam a redução dos riscos ambientais sem comprometer em demasia a eficiência da extração. Estudos têm sido desenvolvidos visando a substituição do hexano por etanol, CO₂ supercrítico ou enzimas (FREITAS, HARTMAN & COURI, 1996).

O hexano é utilizado na extração de óleos e gorduras vegetais ou animais, apresentando as seguintes vantagens: excelente poder de solvência para um grande número de sementes oleaginosas; separação facilitada do óleo ou gordura, simplificando o processo de recuperação do solvente; alta pureza e ausência de resíduos, não afetando as qualidades (sensoriais, físicas e químicas) dos produtos obtidos.

Entretanto, o n-hexano é uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos e naftênicos leves, cujo ponto de fulgor

médio é de aproximadamente - 18°C. À temperaturas superiores ao ponto de fulgor, o líquido libera vapores que podem formar com o ar uma mistura inflamável. Seu manuseio requer cuidados que se aplicam a todos os solventes petroquímicos. Este produto deve ser mantido longe de fontes de ignição, chamas e faíscas. É classificado como um produto que altera o comportamento. Deve-se evitar inalação de seus vapores e um contato prolongado com a pele. Recomenda-se não ultrapassar o limite de tolerância (LT) de 50 ppm (<http://www.br.com.br> – consultado em 01/09/2005).

Na última década, a indústria de uma forma geral despertou para a necessidade de ofertar ao mercado produtos menos agressivos e tóxicos. Esta preocupação deriva fundamentalmente de duas questões absolutamente relevantes: a proteção do homem e do meio ambiente. Isso abre caminho para que a energia limpa e renovável de fontes como a biomassa da cana-de-açúcar e outros vegetais se transforme em um dos principais energéticos do século 21.

O diferencial ambiental, as razões econômicas (economia de divisas) e sociais (geração de empregos) inspiraram a utilização do álcool no Brasil, mas sua sustentabilidade também se baseia na contribuição para a melhoria do meio ambiente: como combustível limpo, o álcool tornou-se grande aliado na luta contra a degradação ambiental. O maior diferencial ambiental do álcool está na origem renovável. É extraído da biomassa da cana-de-açúcar, com reconhecido potencial para seqüestrar carbono da atmosfera, o que lhe confere grande importância no combate global ao efeito estufa (<http://www.unica.com.br>).

O uso do álcool etílico na extração de óleos vegetais pode ser considerado uma alternativa de interesse para os países em desenvolvimento, já que não há produção local de hexano.

Os principais problemas a serem considerados com relação à extração com etanol são:

- Baixa solubilidade de óleos vegetais em álcool etílico;
- Grande variação da solubilidade com a temperatura;
- O alto calor de vaporização do álcool etílico (cerca de 210 Kcal/Kg), substancialmente mais alto do que do hexano (90 Kcal/Kg) que poderia levar a um equilíbrio desfavorável de energia, principalmente quando há uma retenção de líquido na torta;
- Necessidade de altas proporções de solvente/substrato (2:1 – 4:1) com uma conseqüente produção de micelas diluídas, que requerem baixas temperaturas (4 – 10° C) para se atingir uma separação adequada entre as micelas pobres (1,5 – 3,0% de óleo) e micelas ricas (90 – 95% de óleo).

Parte de todos os problemas mencionados para a extração de óleos vegetais com o álcool pode ser contornada pelo uso de uma tecnologia adequada ligeiramente diferente da extração com hexano. A adoção da engenharia apropriada pode possibilitar o uso do álcool

como solvente com algumas pequenas modificações nas indústrias convencionais, com vantagens no consumo de energia, qualidade do produto e custos operacionais (RITTNER,1983).

Quando o Brasil aumentou consideravelmente sua produção de álcool etílico para o uso automotivo, na década de 70, o uso de álcool em substituição ao hexano na extração de óleo de soja foi considerado de grande interesse por parte das indústrias do setor. Naquela época, o consumo de hexano no Brasil era de 40.000 m³ por ano, o que representava cerca de 5 litros por tonelada métrica de soja processada (cerca de 8 milhões de ton.). Além disso, havia uma grande diferença entre os preços do álcool e do hexano, em torno de US\$ 0,80 por litro, o que representava uma economia de US\$ 32.000.000 ou US\$ 4,00 por tonelada de soja. Apesar das atraentes perspectivas, a extração de óleo com álcool no Brasil não se concretizou devido às razões políticas (RITTNER, 1983).

A produção agrícola de óleos vegetais e de cana-de-açúcar é mais do que uma alternativa energética, constitui a base para um modelo de desenvolvimento tecnológico e industrial autônomo e auto-sustentado, baseado em dados concretos da realidade nacional e na integração do homem a uma realidade econômica em harmonia com o meio ambiente.

De norte a sul, o Brasil apresenta várias possibilidades no plantio das oleaginosas, cada uma adequada aos solos e temperaturas mais variados. Apesar disso, o Brasil encontra-se em 13º lugar mundial com uma produção de 189,4 mil toneladas ou 0,6% da produção mundial.

No Brasil, um dos principais problemas enfrentados pelas indústrias processadoras de óleo de amendoim está associado à contaminação do grão por aflatoxina (FONSECA, 2002). No processo convencional, esta toxina fica retida no farelo o que inviabiliza sua utilização no preparo de rações.

Aflatoxinas são resultantes do metabolismo secundário de *Aspergillus flavus* e *Aspergillus parasiticus*, ocorrendo após a fase de crescimento exponencial dos fungos, podendo contaminar uma grande variedade de alimentos, quando são encontradas condições ambientais adequadas, como temperatura entre 25-30⁰C e atividade de água superior a 0,86. Devido aos efeitos carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos, as aflatoxinas representam um risco à saúde humana e animal. No Brasil, a contaminação de produtos agrícolas por aflatoxina é responsável pelas perdas pós-colheita de muitos

alimentos (FONSECA, 2002). Portanto, o desenvolvimento de tecnologias simples e adequadas para o processamento destas matérias-primas é uma forma de reduzir o desperdício e gerar novas fontes de renda no campo.

O amendoim (*Arachis hypogaea L.*) é uma das culturas mais difundidas no mundo e apresenta uma área plantada superior a 20 milhões de hectares. É também uma das principais oleaginosas sendo responsável por 10% da produção mundial de óleo comestível, com produção estimada em 4 milhões de toneladas anuais. A produção atual do grão supera a marca dos 25 milhões de toneladas, com 80% da produção mundial oriunda dos países em desenvolvimento e aproximadamente 67% dos trópicos semi-áridos.

O processamento do amendoim pode gerar diferentes produtos como farinhas, proteína, leite, queijo e pasta. Outros produtos de usos não alimentares também podem ser obtidos, como sabonetes, cosméticos, pomadas, lubrificantes e uma fibra sintética chamada Ardil (WEISS, 1983; SALUNKHE *et al.*, 1986).

De acordo com o exposto, o objetivo deste trabalho foi estudar a extração do óleo de amendoim com etanol pela obtenção experimental dos dados de equilíbrio e, a partir destes, o número de estágios teóricos necessários a esta separação.

Usar modelos da literatura para a simulação do processo e encontrar as variáveis importantes deste processo.

2. Amendoim

2.1. Histórico do Amendoim

2.1.1. Origem

O amendoim (*Arachis hypogaea L.*) é uma das culturas mais difundidas no mundo. É uma leguminosa anual, adaptada para uma diversidade de solos e temperaturas ao redor do mundo, nos dois hemisférios. A planta é originária da América do Sul, na região compreendida entre as latitudes de 10° e 30° sul, com provável centro de origem na região de Gran Chaco, incluindo os vales do Rio Paraná e Paraguai (www.aboissa.com.br - consultado em 03/09/2005).

A difusão do amendoim iniciou-se pelos indígenas para as diversas regiões da América Latina, América Central e México (GILLIER, 1970). No século XVIII foi introduzido na Europa. No século XIX difundiu-se do Brasil para a África e do Peru para as Filipinas, China, Japão e Índia (CÂMARA *et al.*, 1990).

2.1.2. Importância Econômica

A importância econômica do amendoim está relacionada ao fato das sementes possuírem sabor agradável e serem ricas em óleo (aproximadamente 50%) e proteína (22 a 30%). Além disso contém carboidratos, sais minerais e vitaminas, constituindo-se num alimento altamente energético (585 calorias/100 g/sementes). O sabor agradável torna o amendoim um produto destinado também ao consumo "in natura", na forma de aperitivos salgados e torrados e na indústria de doces, como grãos inteiros com diversas coberturas ou grãos moídos na forma de paçocas ou ainda, substituindo a castanha de caju. Além do consumo "in natura", os grãos são utilizados para extração do óleo, empregado diretamente na alimentação humana, na indústria de conservas (enlatado) e em produtos medicinais (CÂMARA *et al.*, 1990).

2.2. A Semente de Amendoim

O amendoim adapta-se a uma larga faixa climática dentro das regiões tropicais e subtropicais, com exceção das muito úmidas.

As variedades mais utilizadas de sementes de amendoim nos atuais cultivos são originárias do Instituto Agronômico em Campinas que mantém a atividade de pesquisa e desenvolvimento de sementes, havendo registrado recentemente no Registro Nacional de Cultivares, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento quatro novas cultivares destinadas aos mercados interno e externo (www.aboissa.com.br - consultado em 03/09/2005).

No que se refere às sementes de amendoim, não existe nenhuma cultivar protegida no Serviço Nacional de Proteção de Cultivares do Ministério de Agricultura, Pecuária e do Abastecimento (MAPA) cuja produção exija licença/pagamento de royalties. Existem onze cultivares registradas no Registro Nacional de Cultivares, aptas para produção e comercialização no país: Embrapa (BR 1 e BRS 151-L7); Instituto Agronômico de Campinas (IAC 22, IAC 5, IAC 8112, IAC Caiapó, IAC Tatú ST, Runner IAC 886 e Tatu Vermelho); Comércio e Indústria Matsuda Importadora e Exportadora (Amarillo MG-100); e Instituto Agronômico do Paraná (IAPAR 25 -Ticão).

As cultivares IAC 22, IAC 5, IAC 8112 e Runner IAC 886 foram recentemente registradas (12/04/2002), estando em fase de reprodução das sementes básicas e ainda não disponíveis para a utilização na lavoura de amendoim.

2.2.1. Cenário Internacional

O amendoim é um produto consumido mundialmente. Cerca de 8 milhões de toneladas anuais de grãos destinam-se ao consumo como alimento “in natura” ou industrializado e 15 a 18 milhões são esmagados para fabricação de óleo comestível (www.conab.com.br - consultado em 07/09/2005).

O Japão, a Indonésia e os países europeus importam anualmente cerca de 1 milhão de toneladas de grãos para confeitaria. Estados Unidos e China, além de produtores, são grandes consumidores de amendoim como alimento. Juntos consomem cerca de 3 milhões

de toneladas. Nos Estados Unidos, além de outras utilizações em confeitaria, cerca de 500 mil toneladas são destinadas especificamente à fabricação da pasta ou manteiga de amendoim (“peanut butter”), consumida diariamente em sanduíches, como substituto de manteigas ou margarinas convencionais. A Índia, China, Estados Unidos, Nigéria, Indonésia e Senegal são os maiores produtores. Já a China, Estados Unidos e Argentina são os maiores exportadores devido a qualidade dos grãos e o Japão e a Europa maiores importadores. Os países da África foram grandes produtores do amendoim, mas como estão sempre em guerra, as áreas de plantio foram completamente desarticuladas, tendo apenas uma pequena escala na oferta mundial (www.conab.com.br - consultado em 07/09/2005).

2.2.2. Cenário Nacional

De acordo com dados do IBGE, a produção de amendoim no Brasil cresceu de 183,5 mil t, em 1998, para 236,4 mil t em 2004 (+28,8%). Acompanhando a tendência das demais lavouras no país, o acréscimo de produção foi devido ao aumento de produtividade, que passou de 1.835 kg/ha (em 1998) para 2.263 kg/ha (em 2004), ou seja, um crescimento de 23,32% (www.ibge.gov.br - consultado em 07/09/2005).

A produção de amendoim concentra-se em São Paulo, com 75,3% da produção total do país em 2004. O restante da produção nacional está em Minas Gerais, Bahia, Mato Grosso do Sul que produzem, respectivamente, 5,8%, 3,6% e 3,9%. A tabela 2.1 apresenta a produção brasileira de amendoim por região (www.ibge.gov.br - consultado em 07/09/2005).

Tabela 2.1: Produção Nacional do óleo de amendoim

Regiões	Área Plantada (ha)	Área Colhida (ha)	Quantidade Produzida (t)	Rendimento Médio (kg/ha)
Norte	393	393	596	1516
Nordeste	10 452	10 451	15 734	1 505
Sul	9 005	9 000	14 945	1 660
Sudeste	80 188	79 297	191 874	2 419
Centro - Oeste	5 367	5 331	13 284	2 491

O Brasil tem expandido a produção da cultura do amendoim nas regiões Sudeste e Sul, graças a expressivos aumentos de produtividade, enquanto a região Nordeste não tem sido capaz de superar os obstáculos impostos ao seu desenvolvimento, experimentando

acrécimos de área e queda na produção (www.aboissa.com.br - consultado em 03/09/2005).

2.2.3. Capacidade produtiva e consumo mundial

A produção mundial de amendoim está projetada em 23,86 milhões de toneladas para 2005/06 após 23,51 milhões no ano anterior. Deste total, a China participará com 10,2 milhões de toneladas. O consumo total mundial para o ano em questão está projetado em 23,83 milhões de toneladas, sendo 11,24 milhões para produção do óleo. As exportações mundiais de óleo de amendoim estão projetadas em 203.000 toneladas para o ano comercial outubro/2005 a setembro/2006. Deste total, o Brasil participaria com 13.000 toneladas e a Argentina com 60.000 toneladas. Em 2001/02 as exportações mundiais chegaram a 246.000 toneladas, sendo 60.000 toneladas da Argentina e apenas 2.000 toneladas do Brasil (<http://www.agrolink.com.br/cotacoes> - consultado em 05/10/2005).

As exportações brasileiras de amendoim deverão voltar a crescer em 2005 e alcançar 46 mil toneladas, 5 mil a mais que no ano passado. Também a produção de amendoim processado deverá aumentar 18 mil toneladas e atingir 136 mil no ano, neste caso com previsão de aumento de 25% na receita decorrente das vendas, que em 2004 chegou a R\$ 836 milhões. As previsões são da Associação Brasileira da Indústria do Chocolate, Cacau, Amendoim, Balas e Derivados (Abicab). Segundo a entidade, o crescimento do segmento reflete melhora na logística de cultivo e colheita, que possibilitou mais qualidade no produto final e a conquista de mercado na Europa. Carlos Barion, vice-presidente da Abicab e coordenador do projeto que auto-regulamenta o setor - o Pró-Amendoim -, diz que desde 2001, quando foi criado o projeto, o setor tem obtido vitórias na batalha contra fungos que atingiam 40% da produção. Hoje, afirma, só 5% da produção é afetada. Mas, apesar de a área plantada ter registrado o segundo aumento consecutivo na safra 2004/05 (129,5 mil hectares, de acordo com estimativa da Conab), a produção será menor que a de 2003/04. Segundo Barion, a estiagem de fevereiro em São Paulo foi determinante para a prevista queda de 55 mil toneladas na produção, para 310 mil. Mas ele prevê avanços futuros, já que as áreas de cana são crescentes e nestas a rotação com o amendoim é comum (<http://www.agrolink.com.br/cotacoes> - consultado em 05/10/2005).

Mesmo Tendo registrado, durante os últimos anos, a marca estável de 100 mil toneladas do grão produzidos anualmente, a indústria brasileira do amendoim vem movimentando R\$ 840 milhões/ano, recolhendo R\$ 260 milhões em impostos, excluídos aí os valores gerados pelo restante do agro-negócio, como a utilização de insumos (como adubos e defensivos agrícolas), máquinas e implementos e os números vinculados à geração de empregos diretos e indiretos (42.000 empregos, sendo 10 mil na lavoura, 8 mil na indústria e 24 mil indiretos, como na comercialização) (www.proamendoim.com.br - consultado em 08/10/2005).

2.2.4 Cotação do amendoim

A cotação para o amendoim com casca, mostrado na figura 8.1, de 25 kg foi de R\$ 21,00 no dia 05/10/2005 em São Paulo (<http://www.agrolink.com.br/cotacoes> - consultado em 05/10/2005).



Figura 2.1: Amendoim

2.3. O Óleo de Amendoim

O óleo de amendoim, também conhecido como Aceite de Cacahuete (Espanhol), *Olio di Arachidi* (Italiano), *Huile d'arachide* (Frances), *Yerfistigi Yagi* (Turco), é obtido da semente do amendoim (*Arachis Hypogca L*), geralmente por processo de prensagem da semente seguido da extração com solvente da torta parcialmente desengordurada (www.aboissa.com.br - consultado em 03/09/2005).

2.3.1. Características

O óleo de amendoim distingue-se dos outros óleos vegetais por:

- Ter um ponto de fumaça bastante elevado (cerca de 230° C), que o torna apropriado para uso em óleos para frituras (uma relativa facilidade de hidrólise aumenta a acidez livre do óleo e faz baixar o ponto de fumaça).
- Ser um fluido não newtoniano, ou seja, sua viscosidade dinâmica é função da intensidade de aplicação de esforços de cisalhamento e, como é usual, da temperatura.
- Gelificar em temperaturas relativamente altas (cerca de 3° C), formando um gel não filtrável, o que impossibilita processos de fracionamento do óleo.
- Apresentar um teor apreciável de ácido araquídico em seus glicerídeos, o que permite uma reação típica da identificação (reação de Bellier), que é utilizada para detectar a presença de óleo de amendoim em mistura com outros óleos (especialmente com óleo de oliva, do qual ele é um adulterante comum).

Como todas as matérias graxas de origem vegetal, o óleo de amendoim é constituído principalmente por triglicerídeos (ésteres de glicerol com ácidos graxos) e diversos componentes menores, tais como fosfatídeos, glicolipídeos, ácidos graxos livres, tocoferóis, esteróis, pigmentos, corantes e outros.

Os principais ácidos graxos presentes no óleo de amendoim são apresentados na Tabela 2.2 (www.aboissa.com.br - consultado em 03/09/2005):

Tabela 2.2: Composição do óleo de amendoim

ÁCIDOS GRAXOS	FAIXA DE VARIAÇÃO	TEOR TÍPICO
Mirístico C14:0	0 – 0,5%	-
Palmítico C16:0	6 – 11,4%	8,1%
Esteárico C18:0	2,6 – 6,3 %	1,5%
Araquídico C20:0	1,0 – 2,4%	1,1%
Behênico C22:0	1,0 – 3,5%	2,1%
Lignocérico C24:0	0,5 – 1,7%	1,0%
Total de Ácidos Graxos Saturados	-	13,8%
Palmitoleico C16:1	0 – 2,4%	1,3%
Oleico C18:1	42 – 73%	49,5%
Linoleico C18:2	13 – 34%	35,4%
Total Ácidos Graxos Insaturados	-	86,2%

Com relação aos componentes menores do óleo de amendoim, tem-se que:

- Os fostatídeos presentes são principalmente lecitinas, cefalinas e serinas, em teores relativamente baixos e com presença acentuada de ácido palmítico.
- Os tocoferóis acham-se presentes na faixa de 268-510 ppm no óleo bruto e cerca de 50% dos mesmos são eliminados do óleo na etapa de refino.
- No óleo de amendoim comercial, tem-se tipicamente 15 ppm de tocoferol gama e 21 ppm de tocoferol alfa.
- Os esteróis acham-se presentes na faixa de 0,09 a 0,3%, na forma de esteróis livres ou ésteres de ácidos graxos e sua presença se reduz em cerca de 60% no processamento de refinação do óleo.
- Os insaponificáveis representam cerca de 0,4% do óleo bruto, sendo 60% do total constituído por esteróis e 27% por hidrocarbonetos e álcoois alifáticos.
- O beta-sistosterol representa 64% e o campesterol cerca de 15% dos esteróis totais.
- Os álcoois triterpênicos predominantes são o 2-4-metilenocicloartanol (46%) e o cicloartanol (33%).
- Os pigmentos e corantes de maior presença são o beta-caroteno e a lutelina.
- Pode-se ter a presença de enzimas, como a lipoxigenase, que causa oxidação de ácidos graxos insaturados; a presença da mesma pode ser reduzida com o uso apropriado de insumos agrícolas, que controlam sua atividade na planta, durante a maturação e desenvolvimento. A concentração desta enzima pode ser reduzida em

até 60% quando são usados certos bio-reguladores (como a piridozinona) nas lavouras.

As tabelas 2.3 e 2.4 (www.aboissa.com.br - consultado em 03/09/2005) apresentam as especificações do óleo de amendoim bruto e refinado, respectivamente.

Tabela 2.3: Especificações do óleo de amendoim bruto

CARACTERÍSTICA	NÍVEIS
Ponto de Fumaça	< 150° C
Acidez (Free Fatty Acids, as Oleic)	2,00 % max.
Impurezas e insolúveis	0,50 % max.
Umidade e Volatilidade	0,30 % max.
Ácido linoleico – C 18:3	0,30 % max.

Tabela 2.4: Especificações do óleo de amendoim refinado

CARACTERÍSTICA	NÍVEIS
Acidez (Free Fatty Acids, as Oleic)	0,08 % max.
Índice de Peróxidos	5,78 ml/Kg
Índice de Iodo	95,14
Materiais Insolúveis	Nenhuma
Cor Lovibond (5,1/4" Cell)	Amarelo 25 / Vermelho 2,5
Ácido Linoleico – C 18:3	0,30 % max.

2.3.2. Processamento do óleo bruto de amendoim

O processamento usual do óleo bruto de amendoim consiste de sua refino, visando a obtenção de um óleo refinado, com elevação do teor de triglicerídeos de 96% para 99%, apropriado para alimentação humana, e atendendo às normas e especificações de órgãos controladores estatais (ANVISA).

Os óleos obtidos do amendoim estocado com umidade superior a 9% têm uma menor estabilidade oxidativa e, portanto, tendem a rancificar-se e oxidar-se mais rapidamente.

A transformação de um óleo de amendoim bruto em óleo refinado, para fins comestíveis, pode ser feita por refino químico e/ou refino físico em etapas e operações sequenciais diversas conforme abaixo.

No processamento por refino químico são obtidos sub-produtos ou resíduos:

- Resíduo neutralizado (borra), sub-produto de valor comercial em forma de resíduo ou de resíduo acidificado;
- Resíduo de tratamento com adsorventes, efluentes sólidos sem valor comercial;
- Resíduo de desodorização, sub-produto de valor comercial, incorporado ou não à borra.

No processamento por refino físico são obtidos sub-produtos e resíduos constituídos por:

- Resíduo de degomagem (eventual), efluente fluido, sem valor comercial.
- Resíduo de tratamento com adsorventes, efluentes sólidos sem valor comercial.
- Resíduo de desacidificação, com valor comercial, similar ao resíduo de desodorização de refino químico.

2.3.3. Utilização do óleo de amendoim

O óleo de Amendoim é utilizado, principalmente para fins alimentícios, no preparo de margarinas, cremes vegetais e como óleo de cozinha, por ser um alimento rico em vitaminas, proteínas e sais minerais, e de elevado poder energético (2.800 cal/kg), com boa digestibilidade para a espécie humana, embora não passe no teste a frio (5,5 horas a 0° C sem turvar), sendo bastante usado como óleo tipo salada.

Em decurso de sua utilização direta, para a qual é feita uma seleção rigorosa, uma grande parte da semente de amendoim, utilizada para a obtenção de óleo de amendoim

bruto, é de qualidade inferior, constituída por refugos da seleção ou de amendoim inadequado para uso direto como alimento.

O óleo de amendoim usualmente não é utilizado como matéria-prima para obtenção de derivados óleos-químicos, em virtude de seu preço de mercado mais elevado do que o de outros óleos vegetais. Os ácidos graxos livres, separados do óleo nas etapas de refino, encontram aplicação na obtenção de diversos derivados de uso industrial.

2.3.4. Importância da Aflatoxina

A aflatoxina é uma substância tóxica ao homem e animais, encontrada em grãos de amendoim com teor de umidade variando entre 9 e 35%, que favorece o crescimento do fungo *Aspergillus Flavus* sobre as sementes, responsável pela síntese dessa substância. A aflatoxina é considerada substância cancerígena e tem provocado intoxicações que levam à morte animais alimentados com torta de amendoim contaminada. Também pode provocar intoxicação no homem quando consumido na forma de grãos torrados ou de doces. É importante observar se no processo de extração de óleo a contaminação pela aflatoxina é eliminada deste produto (FONSECA, 2002; SANTOS, 2000).

2.3.5. Medidas Preventivas que Podem Melhorar a Qualidade do Amendoim

2.3.5.1. Durante o Cultivo:

Evitar injúrias nas vagens antes da colheita, uma vez que o fungo *A. flavus* pode se desenvolver nas vagens em formação e maturação.

2.3.5.2. Durante a Colheita:

- Colher em períodos secos;
- Colher o amendoim no momento em que apresentar-se completamente maduro;
- Efetuar a secagem o mais rápido possível, expondo as vagens ao sol;
- Evitar o reumidecimento dos frutos;
- Eliminar vagens e grãos quebrados;
- Se a colheita ocorrer em dias chuvosos, proceder à secagem artificial.

2.3.5.3. Durante o Armazenamento:

- Armazenar em locais secos e ventilados;
- Empilhar os sacos em estrados de madeiras, evitar contato direto com o solo;
- Monitorar constantemente a umidade do produto;
- Controlar pragas de armazenamento e roedores;
- Armazenar sempre que possível em baixas temperaturas.

2.3.5.4. Durante o Transporte:

- Evitar injúrias e reumidecimento.

2.4. Projeto Pró-Amendoim

O projeto Pró-Amendoim teve início no dia 11 de janeiro de 2001 em reunião promovida pela ABICAB – Associação Brasileira da Indústria de Chocolate, Cacau, Amendoim, Bala e Derivados, contando com 9 empresas significativas do setor e com a finalidade de monitorar a presença da aflatoxina no amendoim processado pela indústria, através da coleta de amostras em todo o Brasil e da realização de exames laboratoriais para afastar qualquer risco à saúde humana e animal no consumo do produto (www.proamendoim.com.br - consultado em 08/10/2004).

O Selo de Qualidade do Amendoim ABICAB, mostrado na figura 9.1, a exemplo do trabalho desenvolvido por outros setores, como café e palmito, a longo prazo, procura incentivar o consumo do produto no país, recuperando os níveis de produção verificados nos anos 70 e incorporando-o, definitivamente, na dieta alimentar do brasileiro, pelo seu elevado valor proteico e energético (www.proamendoim.com.br - consultado em 08/10/2004).

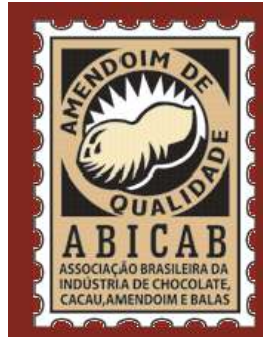


Figura 2.2: Selo de Qualidade ABICAB

Com a finalidade de otimizar o desenvolvimento do setor, as empresas realizaram um esforço conjunto para avaliar e promover a qualidade, auto-regulamentando e denunciando aos órgãos competentes as empresas reiteradamente infratoras (www.proamendoim.com.br - consultado em 08/10/2004).

- Controlar a qualidade dos produtos à base de amendoim no mercado de maneira sistemática e metódica;
- Desenvolver o Selo de Qualidade, bem como critérios de concessão e utilização;
- Promover o aumento do consumo de amendoim;
- Elevar o conceito do amendoim para os consumidores, mídia e fiscalização, divulgando os aspectos positivos do produto e as ações da ABICAB;
- Denunciar marcas que insistirem em usar o amendoim de má qualidade para os órgãos competentes;
- Estimular toda a cadeia produtiva do amendoim a desenvolver novas tecnologias para obter produtos de melhor qualidade;
- Como associação, representar o setor do amendoim, defendendo seus associados, e marcando presença nos assuntos relacionados.

3. Processos de extração de óleos vegetais

3.1. Introdução

Neste capítulo será abordado o método convencional de extração de óleo por hexano e os métodos de extração enzimática aquosa e supercrítica com CO₂, conhecidos como métodos não convencionais para a extração de óleo.

3.2. Processo convencional de extração do óleo por hexano

O solvente utilizado é o hexano, cujas vantagens estão citadas no Capítulo 1, este é composto por uma fração de hidrocarbonetos que tem como conteúdo o n-hexano variando entre 45 e 90%. Outros constituintes em proporções significativas são o 2-etil pentano, 3-etil pentano, o metil ciclopentano e o ciclohexano (BOSS, 2000).

Segundo BATTISTONI e FAVA (1984), o processo de extração do óleo com hexano resulta em gases efluentes para atmosfera contendo grande quantidade de poluentes. Dentre estes poluentes, encontram-se, principalmente, os aldeídos e os ácidos graxos livres. Existem também outros compostos orgânicos que são poluentes, mas estes se apresentam em quantidades reduzidas. Estas emissões podem ser classificadas de acordo com a operação (BOSS, 2000):

- Alta à média concentração de emissão – resultante dos processos caracterizados pelas modificações físico-químicas correspondendo aos aquecedores usados para dessolventização da farinha e os secadores.
- Concentração de emissão de baixa à nula – resultante do processo mecânico de limpeza das sementes e produção da farinha.

Os processos modernos, à base de solventes, usualmente consistem da extração por lavagens sucessivas com hexano do material oleaginoso previamente raspado, moído ou

prensado. O hexano é removido do óleo por enxágüe em evaporadores de filme e por destilação a vácuo (SERRATO, 1981).

O passo seguinte da extração é submeter o óleo ao processo de refino para remover impurezas solúveis e insolúveis no óleo. No refino de óleos vegetais comestíveis, vários componentes menores são removidos com o intuito de melhorar a aparência, o odor, o sabor e a estabilidade do produto (BREKKE, 1980).

Diversas substâncias naturais com propriedades antioxidantes são extraídas, especialmente durante a remoção dos fosfolipídios na etapa de degomagem. Nessa etapa, H_3PO_4 e água são adicionados para decompor os sais de fosfolipídios e torná-los insolúveis em lipídios. As gomas formadas são, então, removidas por centrifugação (BREKKE, 1980).

O processo de refino inclui muitas operações: a degomagem; o refino alcalino que remove ácidos graxos livres, pigmentos e pré-oxidantes metálicos; branqueamento, tratamento do óleo refinado com um agente branqueador que remove mais pigmentos e resíduos; desodorização, destilação a vapor em alto vácuo que elimina os “off-flavors” (BREKKE, 1980).

3.2.1. Extratores que utilizam hexano

O extrator pode ser entendido como o principal equipamento da planta de extração. Ele deve desempenhar as seguintes funções (REZENDE, 1998):

- Promover o contato de grandes volumes de sólidos com volumes igualmente grandes de solvente;
- Separar, após a extração, os sólidos do solvente de modo a minimizar o arraste de solvente.

Os extratores à base de solventes podem ser agrupados em extratores por percolação e extratores por imersão (BOSS, 2000).

3.2.1.1. Extratores por Percolação

No extrator por percolação, o solvente líquido ou a micela (mistura solvente-óleo) é bombeado sobre um leito de flocos (matéria-prima em forma de lâminas), percola o leito e sai ao fundo através de placas perfuradas ou telas de sustentação. Uma outra forma de extração por percolação é com a entrada do solvente ou micela pela base do extrator e sendo retirado pelo topo do mesmo. O sucesso deste tipo de extrator está no menor volume que ocupa na planta de extração, pois o leito percolado é mais compacto que o de sólidos dispersos no extrator por imersão. A drenagem do solvente em sistemas por percolação é também mais simples de ser realizada mecanicamente que em sistemas por imersão. A seguir, encontram-se os tipos mais comuns de extratores por percolação (BOSS, 2000).

3.2.1.1.1. Extrator Rotatório

Os extratores rotatórios consistem numa carcaça cilíndrica no interior das quais existem células girantes em torno de um eixo central. À medida que giram, o solvente é aspergido sobre elas em contracorrente. Ou seja, o solvente percola os flocos e é coletado em tanques, sendo lançado sobre a próxima célula, consecutivamente, de modo que os flocos mais frescos (à entrada) filtrem micela bem concentrada em óleo e, em sentido oposto, o solvente puro escoar por flocos pobres em óleo (BOSS, 2000).

3.2.1.1.2. Extrator a Corrente e Cestos

O tipo mais antigo (vertical) combina percolações co-corrente e contracorrente. Na coluna descendente, meia micela (micela pouco concentrada) é bombeada ao topo da coluna e ascende juntamente com os flocos frescos co-correntemente, até que o fundo seja atingido como micela concentrada. Os cestos, então, retornam em direção ao topo quando são percolados em contracorrente por solvente puro, antes que tenham seus conteúdos vertidos. O solvente que escoar deste lado da coluna atinge o fundo como meia micela. O inconveniente desse arranjo é que o fluxo pelos cestos não pode ser ajustado de estágio para estágio (BOSS, 2000).

O tipo mais recente opera horizontalmente de modo similar aos extratores rotativos. O líquido que flui pelos estágios combina recirculações com avanços da micela, tornando esse arranjo mais flexível que o vertical (BOSS, 2000).

3.2.1.1.3. Extrator de Correias Perfuradas

Neste tipo de extrator, a extração ocorre sobre uma correia circular perfurada. As células são formadas distribuindo-se leitos de flocos periodicamente, para se evitar mistura entre os estágios (Extrator De Smet) (BOSS, 2000).

3.2.1.1.4. Extrator tipo Filtro

Este tipo de extrator consiste num sistema de filtragem a vácuo. Nele, a drenagem natural por gravidade é intensificada pela imposição de vácuo na região coletora de líquido filtrado. Um exemplo desse tipo de extrator é o extrator Crown (BOSS, 2000).

3.2.1.2 Extratores por Imersão

Os extratores por imersão, segundo REZENDE, 1998, são utilizados nos seguintes casos:

- Extração de pequenos volumes de sementes (fármacos e cosméticos);
- Extração direta de sementes de alto teor de óleo como coco, amendoim, caroço de algodão, além de outros que tendem a desintegrar formando partículas finas;
- Extração combinada percolação-imersão em sistemas de dois estágios.

Os extratores por imersão têm como vantagens (BOSS, 2000):

- Simplicidade de operação. Não é tão sensível ao preparo das sementes como o extrator por percolação;
- É capaz de extrair eficientemente partículas finas que são muito impróprios para extração em sistemas por percolação;
- Facilidade de operação;

- A razão líquido/sólido não é muito crítica, sendo ajustada de modo a impedir fluxo inverso e arraste de finos;

3.2.2. Etapas do processo de extração a hexano

As diferenças fundamentais entre as plantas de extração de diferentes oleaginosas estão no preparo inicial. As etapas de extração, propriamente dita, e de recuperação do solvente do óleo são essencialmente as mesmas a despeito da semente extraída (BOSS, 2000).

3.2.2.1. Tratamento das Sementes

Os grãos necessitam ser secos até uma umidade de cerca de 10% na qual possam ser armazenados sem perigo de deterioração (BOSS, 2000).

Ao saírem do armazém, os grãos passam por uma série de etapas até serem submetidos à extração, como se mostra na figura 3.1. O objetivo dos preparos realizados é conseguir uma matéria-prima em condições de se realizar uma extração rápida e econômica. A escolha do método de preparo depende do tipo e qualidade da matéria-prima e das qualidades desejadas para os produtos finais (BOSS, 2000), como moer o material vegetal não só aumenta a área interfacial, como também, altera a parede celular de forma que seja quase permeável (SOVOVÁ *et al.*, 1994).

A taxa de extração é determinada também pela densidade, tamanho e forma das partículas oleaginosas sólidas (KARNOFSKY, 1982).

No caso da extração a partir de flocos, têm-se a dependência no tempo de contato entre o volume e o solvente; no caso de extração de óleo à partir da farinha (pó), tem-se apenas a dependência do volume de solvente. O óleo extraído da farinha tem menor quantidade de fosfolipídios que o óleo extraído de flocos, por causa da alta temperatura do pré-tratamento. De acordo com o que foi dito anteriormente, chega-se à conclusão de que uma opção de melhorar a qualidade do óleo cru é mudar a preparação das sementes para extração (BOSS, 2000).

Existem, porém, algumas operações comuns a várias sementes que são a seguir descritas (BOSS, 2000).

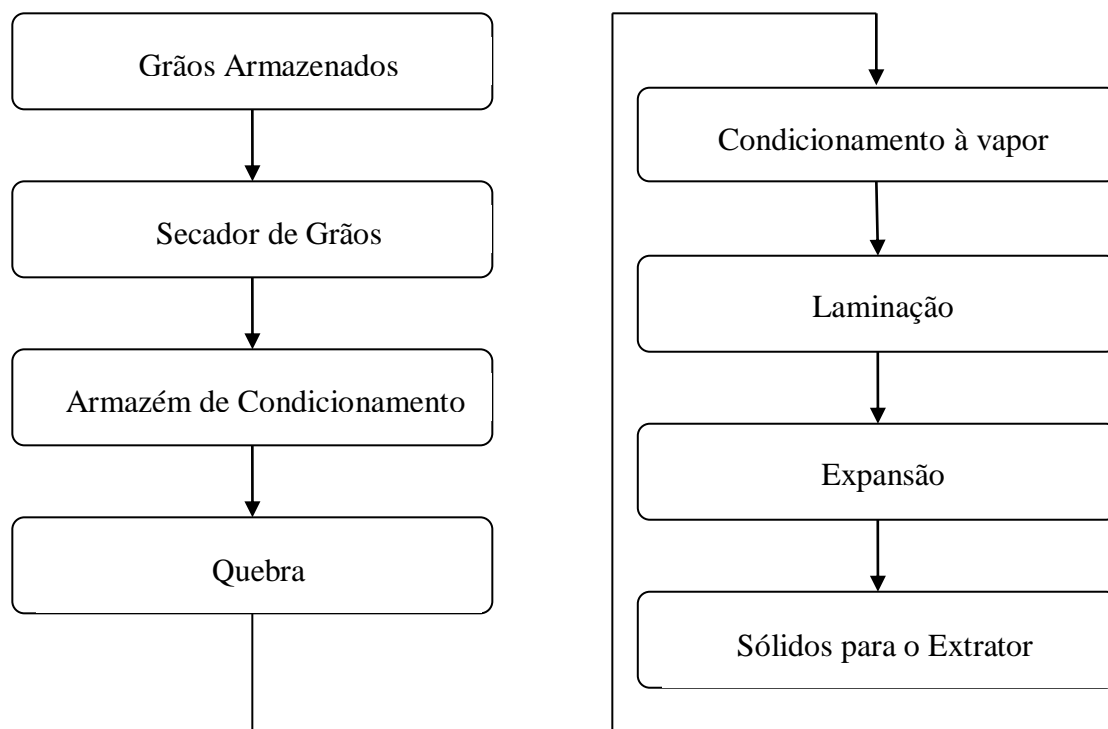


Figura 3.1: Etapas de preparo dos grãos para extração. Adaptado de REZENDE, 1998.

3.2.2.1.1. Limpeza

O primeiro procedimento é o de limpeza dos grãos para a remoção de materiais que podem contaminar os produtos, reduzir a capacidade do extrator e danificar o equipamento de processamento. Geralmente, os grãos passam por duas peneira vibratórias (BOSS, 2000).

3.2.2.1.2. Secagem

Os grãos são, em geral, secos para posteriormente facilitar o descasque antes do beneficiamento. Isto porque as cascas têm conteúdos inferiores de óleo e proteína. Para um descasque eficiente, os grãos são secos até um teor de cerca de 10% de umidade e

armazenados durante 1 a 5 dias para que haja equilíbrio de umidade no interior do grão (BOSS, 2000).

3.2.2.1.3. Quebra dos Grãos

O objetivo da quebra é de reduzir as dimensões do material sólido para facilitar os processos subsequentes de condicionamento e laminação, além de permitir a separação das cascas. A quebra dos grãos se faz, em geral, em dois pares de rolos estriados e rotativos (BOSS, 2000).

3.2.2.1.4. Descasque

Para o descasque dos grãos, existem atualmente três métodos mais utilizados (BOSS, 2000):

- O Método Convencional, em que as cascas são separadas após a quebra e antes do condicionamento e da laminação;
- O Método Escher-Wyss, no qual as cascas são separadas após realizar-se a quebra, sendo que os grãos recebem tratamento térmico inicial com ar quente;
- O Método “Popping”, no qual as cascas são removidas após tratamento térmico com divisão das sementes em leito fluidizado, antes mesmo da quebra e da laminação.

3.2.2.1.5. Condicionamento

Para condicionar os grãos, injeta-se vapor direto de modo a aumentar-se ao mesmo tempo a umidade e a temperatura. O condicionamento apresenta vários benefícios (BOSS, 2000):

- Controle da umidade e de coagulação parcial de proteínas;
- Incremento na permeabilidade das células.

3.2.2.1.6. Laminação

O objetivo da laminação é o de aumentar a superfície de contato sólido/solvente. Durante a laminação, o material sólido passa entre dois rolos que rompem e distorcem as células. Em consequência, melhora-se simultaneamente a permeabilidade no interior das partículas sólidas, que após a laminação recebem a denominação de flocos e a percolabilidade do solvente num meio composto por camadas de flocos. Há, portanto, uma condição ótima de operação na qual se tem boa permeabilidade no floco e percolabilidade no leito (BOSS, 2000).

3.2.2.1.7. Expansão

Consiste, na verdade, de um extrusor. As partículas após condicionamento e laminação são comprimidas a temperaturas bem superiores à do ponto de ebulição da água. Ao atingirem a saída do expansor (à pressão atmosférica), o vapor de água expande-se, modificando as propriedades do material estudado e resultando num acréscimo de densidade em relação ao material laminado, melhor percolabilidade por ser menos frágil, melhor drenagem do material sólido ao final da extração e menor arraste de solvente pelos sólidos (BOSS, 2000).

3.2.2.2. Extração do Óleo

No extrator, o material sólido é contatado com o solvente, liberando ao final do processo extrativo micela (mistura óleo-solvente) e torta (sólidos extraídos mais solvente),

cujos teores de solvente precisam ser removidos porque afetam a qualidade dos produtos (BOSS, 2000).

3.2.2.3. Recuperação do Solvente da Micela

O sistema de remoção do solvente da micela tem como elementos principais dois evaporadores (representados cada um por um aquecedor seguido de um *flash*) em série seguidos de uma coluna de dessorção (*stripping*), conforme a Figura 3.2. A fonte de calor para o primeiro estágio de evaporação é o excesso de vapor de água e de vapor de solvente oriundos do sistema de dessolventização dos flocos. O segundo estágio do evaporador utiliza vapor de água como fonte de calor e, juntamente como o primeiro estágio, remove a maior parte do solvente. O restante do solvente, cuja eliminação é mais difícil, remove-se na coluna de dessorção. O sistema de remoção do solvente opera sob vácuo. O solvente separado é bombeado para o tanque decantador de água. Esta água é oriunda tanto da coluna de dessorção quanto do dessolventizador de torta com injeção direta de vapor (BOSS, 2000).

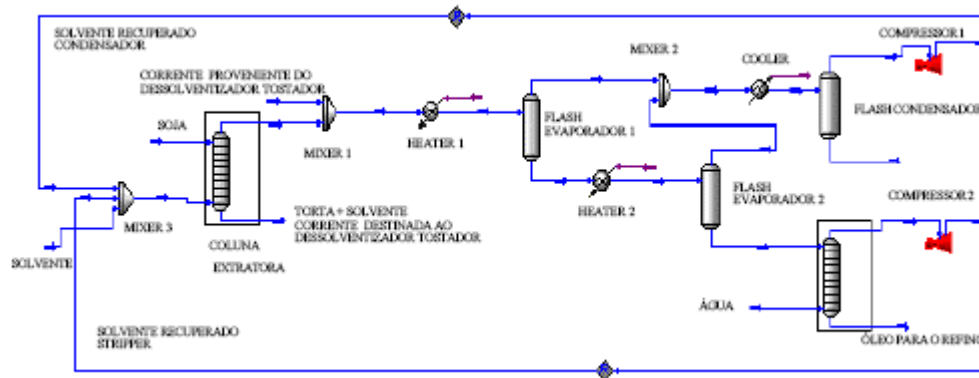


Figura 3.2: Planta convencional de extração de óleo de soja com hexano realizada num simulador comercial denominado *HYSYS*. *Mixer* - misturador, *heater* - aquecedor, *flash* é utilizado para separar as fases líquida e vapor, *cooler* - resfriador, onde o conjunto *flash* condensador e *cooler* representam o condensador

3.2.2.4. Remoção do Solvente dos Sólidos

A remoção do solvente dos flocos é conduzida no chamado dessolventizador que, no caso de flocos de soja, é também tostador (dessolventizador-tostador). A tostagem tem o objetivo de desativar enzimas inibidoras da tripsina e desnaturar proteínas de soja, tornando-a suscetível ao ataque de enzimas proteolíticas (BOSS, 2000).

3.3. Métodos não convencionais

3.3.1. Extração enzimática aquosa

As enzimas já são empregadas em diferentes setores da indústria de alimentos. O principal objetivo do uso de enzimas na extração de óleos vegetais é o desenvolvimento de uma tecnologia limpa para este setor da agroindústria (COURI *et al.*, 2001).

O uso de enzimas na extração de óleos vegetais foi pesquisado entre 1970 e 2000 e aplicado para todas as oleaginosas de interesse comercial.

Algumas enzimas atuam na degradação da parede celular, podendo ser usadas para extrair óleo pela solubilização dos componentes estruturais da parede celular das oleaginosas (COURI *et al.*, 2001).

A hidrólise da parede celular de sementes requer a ação de diferentes enzimas hidrolíticas que atuam sinergicamente:

- Celulases: são empregadas na bioconversão de biomassa celulolítica a etanol;
- Hemicelulases: que contribuem para o processamento de vegetais e frutas, principalmente para a completa maceração do tecido e extração de pigmentos;
- Pectinases: são largamente usadas na clarificação de sucos de frutas;
- Xilanases: hidrólise do tecido vegetal.

A extração enzimática pode ser combinada ou aquosa:

- Extração combinada: o extrato enzimático é adicionado durante a etapa de cozimento, antes da prensagem;

- Extração aquosa: a matéria prima é submetida a um pré-processamento e, a seguir, é incubada em meio aquoso.

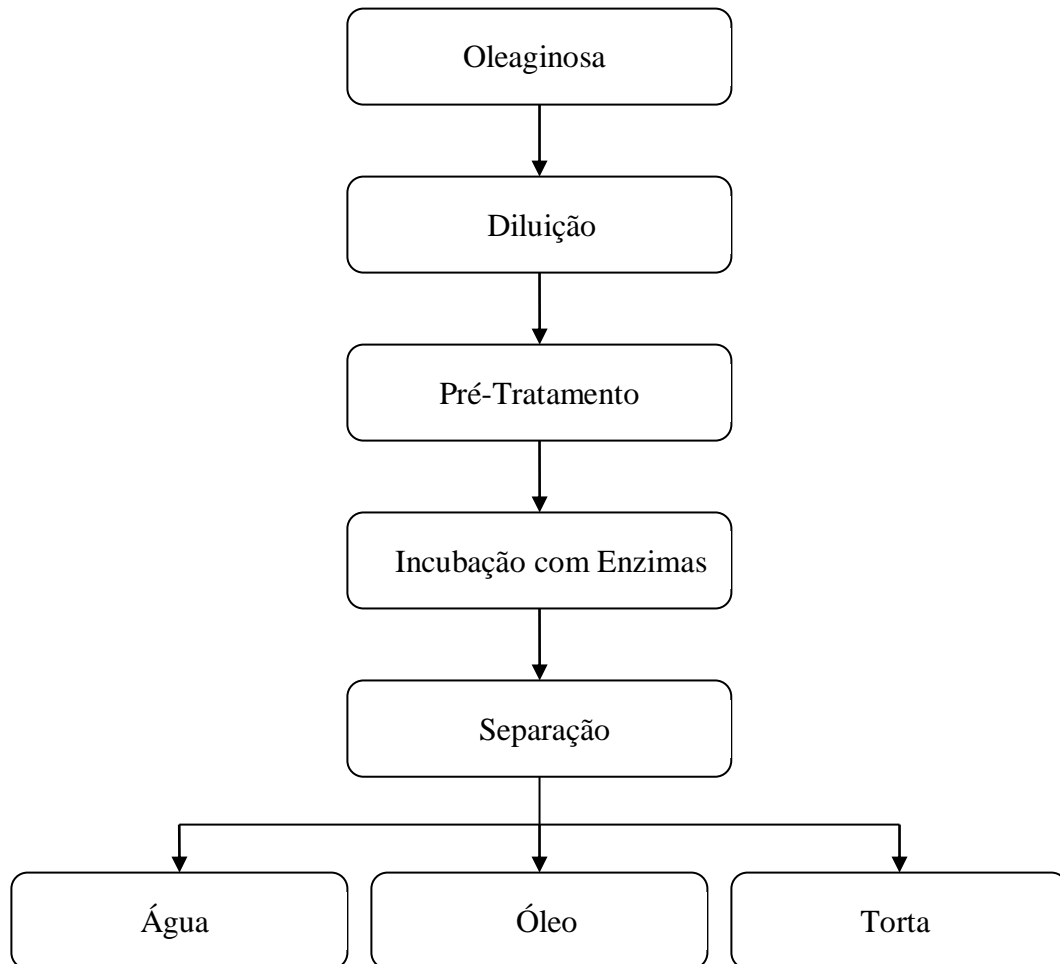


Figura 3.3: Fluxograma do processo de extração enzimática aquosa.

(www.eq.ufrj.br/posgraduacao/aulas)

Além do perfil hidrolítico, concentração da enzima, tempo, diluição, pH, granulometria da amostra e temperatura de incubação, o pré-tratamento do grão e o tipo de cultivar também podem afetar o rendimento do processo de extração do óleo. Estes parâmetros devem ser otimizados durante o desenvolvimento do processo, devendo a temperatura de incubação ser fixada em função da atividade máxima da enzima, de preferência no pH natural da emulsão (COURI *et al.*, 2001).

3.3.1.1 Vantagens da tecnologia enzimática:

- Obtenção de um óleo isento de ceras, toxinas e outras impurezas em geral removidas pelos solventes derivados do petróleo, portanto mais fácil de refinar e mais apropriado para consumo humano.
- Obtenção de proteína vegetal hidrolisada.
- Tecnologia limpa.

O alto rendimento na extração enzimática de sementes oleaginosas moídas está associado à aplicação de uma quantidade significativa de enzima, superior a 1% e, em alguns casos, ao uso de solvente orgânico na etapa de centrifugação para auxiliar na quebra da emulsão (COURI *et al.*, 2001).

Isto ocorre porque as sementes oleaginosas são em geral ricas em proteínas e estas formam com os triglicerídeos interações hidrofóbicas. Durante a extração aquosa, parte do óleo fica ligado a substâncias com propriedades emulsificantes chamadas lipoproteínas. Estas afetam as propriedades de separação dificultando o processo, com impacto negativo no rendimento e capacidade da planta (COURI *et al.*, 2001).

A análise econômica do processo mostrou que o uso de enzimas em concentrações acima de 1% inviabiliza economicamente o uso desta técnica em escala comercial (COURI *et al.*, 2001).

3.3.2. Extração Supercrítica com CO₂

Ao mesmo tempo em que se desenvolvia a indústria do petróleo, os processos de extração foram sendo concebidos baseados em seus derivados, como é o caso do hexano para a extração de oleaginosas. No entanto, as sucessivas crises do petróleo ao final deste século, e a busca de solventes menos nocivos ao homem, assim como a urgência de processos menos dispendiosos, fez intensificar as pesquisas de fluidos supercríticos, sobretudo para a extração de produtos naturais (BOSS, 2000).

Nas proximidades da região crítica, esses fluidos não apenas são solventes eficazes para a extração de óleo de sementes, mas apresentam uma série de peculiaridades que os

tornam mais vantajosos com relação aos solventes líquidos, comumente utilizados (REZENDE, 1998). São elas:

- Ausência de resíduos do solvente nos produtos.
- Uma variedade maior de solventes pode ser utilizada, já que as características básicas da extração supercrítica devem-se, além das propriedades do solvente, às condições termodinâmicas.
- A seletividade de um dado soluto, em uma solução do solvente, pode ser controlada, manipulando-se a densidade do solvente ou ainda, adicionando-se um co-solvente.

Na maioria das vezes tem-se utilizado o dióxido de carbono para a extração supercrítica de produtos naturais. A grande aceitação do dióxido de carbono deve-se (REVERCHON e OSSÉO, 1994):

- À sua atoxicidade, em pequenas quantidades;
- À sua não-inflamabilidade;
- Ao seu ponto crítico ocorrer em condições relativamente brandas. A temperatura crítica é de 31,0 °C e a pressão crítica de 73,8 bar;
- À sua estabilidade química;
- À sua disponibilidade a baixo custo. O dióxido de carbono pode ser obtido, por exemplo, a partir de processos fermentativos;

Na extração supercrítica pode-se omitir as etapas de destilação e dessolventização usadas nos processos convencionais (hexano) (EGGERS *et al.*, 1985).

Uma das desvantagens do uso do dióxido de carbono supercrítico é a dificuldade em medir o equilíbrio de fase. Para o cálculo do equilíbrio de fase pode-se utilizar a equação de Redlich-Kwong com modificações de Hederer (EGGERS *et al.*, 1985). Neste caso, apesar do óleo ser uma mistura complexa de várias substâncias, no cálculo considera-se esta mistura como simples, sendo assim o sistema óleo (sementes)/dióxido de carbono quase uma mistura binária (EGGERS *et al.*, 1985).

3.3.2.1. Planta de extração com dióxido de carbono supercrítico

As etapas envolvidas no preparo das sementes para a extração supercrítica com dióxido de carbono não diferem da extração convencional com n-hexano. Entretanto, as etapas de extração e, principalmente, as etapas de recuperação do solvente do óleo e da torta são significativamente alteradas.

A extração do óleo é retardada quando o fluxo de solvente entra no extrator no sentido da base para o topo. Este fenômeno é causado pela convecção natural e é mais pronunciado quando ambos, velocidade intersticial do solvente e quantidade de fase sólida, são pequenos (SOVOVÁ *et al.*, 1994).

A figura 3.4 mostra um esquema de extração supercrítica contínua idealizado por REVERCHON e OSSÉO (1994), onde o solvente entra em contato com sólidos devidamente preparados, no extrator (EXT-1). A mistura solvente/óleo (micela) resultante é previamente resfriada em (E1) ao trocar calor com o dióxido de carbono proveniente do separador (S-1) e, novamente resfriada até a temperatura necessária para condensação do óleo por meio do resfriador (E2). No separador (S-1), o óleo é separado do dióxido de carbono por diminuição da temperatura, num processo isobárico. O dióxido de carbono efluente do separador (S-1) é conduzido à bomba (P-1) que o envia ao trocador de calor (E1) para ser pré-aquecido pela micela efluente do extrator. A corrente de CO₂ pré-aquecida é, então novamente aquecida por (E3) que a deixa nas condições necessárias para entrar no extrator (EXT-1).

O óleo efluente do separador (S1) é, em geral, de qualidade bem superior ao extraído na planta convencional a hexano.

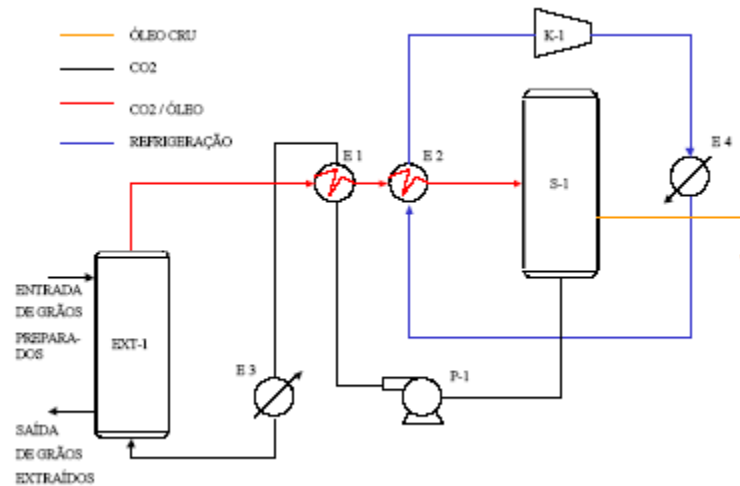


Figura 3.4: Representação esquemática de uma planta contínua de extração de oleaginosas com dióxido de carbono supercrítico. (EXT-1): Extrator; (S-1): Separador; (P-1): bomba para reciclar CO₂; (E1) e (E2) resfriadores de CO₂ / óleo; (E3): é aquecedor de CO₂; (E4): resfriador de CO₂; (K-1): Compressor de fluido refrigerante. Adaptada de REVERCHON e OSSÉO, 1994.

4. Fundamentos Teóricos

4.1. Introdução

Neste capítulo será abordada a base teórica para o entendimento da modelagem e simulação do processo e também para o cálculo do número de estágios teóricos necessários a separação.

4.2. Transferência de Massa em Meios Porosos

A análise da transferência de massa em meios porosos tem sido um ramo de grande interesse da engenharia nas últimas décadas devido às inúmeras aplicações industriais em processos químicos e ambientais. Algumas das aplicações envolvem o processamento de alimentos, conforme mostrado em LEE (1986) o uso de leitos fixos na indústria química (BOTT *et al.*, 2000; HIGLER *et al.*, 1999; HUANG *et al.*, 2001; KRUPICZKA *et al.*, 1997; RAMANAD *et al.*, 1996; WANG *et al.*, 1995; ZAMPONI *et al.*, 1996), o armazenamento e a secagem de grãos (LASSERAN *et al.*, 1993; BORGES *et al.*, 2001; QI *et al.*, 1996; RUMSEY *et al.*, 2001; WANG *et al.*, 1995), a engenharia de reservatórios petrolíferos, a dissolução de agentes contaminantes em solo aquoso (HOSSAIN *et al.*, 1999; LAFOLIE *et al.*, 1993), e a extração de óleos vegetais (BEWAJI-ADEDEJI *et al.*, 1996; CHIEN *et al.*, 1990).

As equações que modelam o fluxo nestas e em outras situações são obtidas combinando a lei de Darcy (a nível microscópico, em escala de 10^{-4} a 10^{-3} m) e o balanço de massa (a nível macroscópico, em escala de 10^2 a 10^3 m) em cada uma das fases. As forças gravitacionais, viscosas e capilares provocam o movimento (VELOSO, 2003).

A modelagem de fluxos de transferência de massa é difícil por causa da forte dependência hidrodinâmica nas interfaces película-fluido devido a estrutura do leito, efeitos multifásicos; há questões delicadas tais como a diferença de escalas microscópicas e macroscópicas. A formulação matemática das leis de conservação consiste em um sistema acoplado de equações diferenciais não-lineares (HOSSAIN *et al.*, 1999; ALVES *et al.*,

2001; STYNES, 1995), geralmente com termos de transporte por difusão e convecção, que devem ser resolvidas, na sua maioria, em um domínio irregular sujeitas a diversos tipos de condições iniciais e de contorno. As soluções analíticas se restringem a problemas extremamente simples e, por isso, as soluções numéricas são as preferidas. O estudo experimental é importante e deve ser feito, sempre que possível, visando validar as soluções e obter dados. O avanço tecnológico dos computadores ocorrido nas últimas décadas, tem permitido a sofisticação das abordagens que aplicam técnicas numéricas para a solução do modelo matemático proposto (VELOSO, 2003).

Os quatro mecanismos principais que provocam o transporte de espécies químicas em meios porosos são as forças viscosas, as gravitacionais, os efeitos da difusão e as forças capilares. Os agentes que provocam os três primeiros são a pressão, a densidade e a variação da concentração. As forças capilares são causadas pela diferença de pressão nas fronteiras entre as fases (VELOSO, 2003).

Para construir as equações diferenciais que, combinadas com a lei de Darcy e condições de contorno, modelam o fluxo em meios porosos, são usados os princípios de conservação de massa e de energia. Em problemas práticos de mecânica dos fluidos em meios porosos, a mudança de escala é amplamente usada e, por isso, a técnica de adimensionalização é útil. Isto alivia a dependência do sistema de unidades, e os parâmetros que aparecem na equação são os números adimensionais: o número de Reynolds, de Sherwood, de Schmitd, de Peclet, entre outros (VELOSO, 2003).

Referindo-se à aproximação contínua para a dinâmica de fluidos em meios porosos, é necessário introduzir parâmetros médios macroscópicos, ou coeficientes para adaptar o fenômeno observado para possibilitar fazer a passagem do nível microscópico para o macroscópico. Tais fenômenos são a porosidade, a permeabilidade, a dispersividade, entre outros. Estes parâmetros são introduzidos devido à inabilidade para resolver o problema a nível microscópico. Sendo assim, estes parâmetros devem ser determinados experimentalmente, conforme descrito em ADROVER *et al.*, 1996; GUO *et al.*, 2001; RESS *et al.*, 2000.

A pesquisa de modelos matemáticos para fluidos em meios porosos que sejam precisos e de rápida execução computacional, nas últimas décadas, teve grande avanço, e, combinado com os métodos experimentais, vem se tornando uma alternativa eficiente de

geração de informações técnicas para projetos, construção e monitoramento de processos (VELOSO, 2003).

Existem várias maneiras de classificação dos fluxos em meios porosos. Por exemplo, em VELOSO (2003), classificam-se os escoamentos bicomponentes, numa abordagem unidimensional, em três categorias: leito fixo, leito fluidizado e transporte de sólidos (VELOSO, 2003).

Entretanto, segundo VELOSO (2003), é conveniente classificar os fluxos usando uma abordagem bidimensional, considerando o movimento do líquido e do meio poroso em instalações industriais. Neste sentido, destacam-se os fluxos em leito fixo, co-correntes, cruzados, contracorrentes cruzados e contracorrentes, sendo este último o foco deste trabalho.

4.3. Métodos de Estágios Ideais

De uma forma geral, envolve-se alguns conceitos como: um extrato (E) – solvente; um refinado (R) – matéria prima e, um terceiro componente – a espécie ou produto (X,Y) que tem que ser extraído do refinado. Os fluxos do extrato e do refinado passam pelos estágios. Em cada estágio ocorre alguma transferência da espécie entre fases. Se esta transferência no estágio for realizada de acordo com o equilíbrio entre fases tem-se o que é denominado estágio ideal ou teórico. Para conseguir uma grande transferência entre fases, ou seja, extrair o máximo no refinado R, é necessário aplicar o esquema multiestágios com fluxos contra correntes (fases R e E). Observa-se que, por causa da simplicidade do método de estágios ideais, não se distinguem os fluxos contracorrente de fluxos contracorrente cruzados. Este método não prevê as distribuições espaciais de concentrações dentro de um estágio (VELOSO, 2003).

A Figura 4.1 apresenta um esquema de um processo de extração com fluxos contracorrente, que representa os sistemas de extração sólido-líquido, constituído de i estágios ideais. Cada estágio teórico pode ser visualizado como um misturador onde o equilíbrio é obtido. Indicamos como R – refinado (kg/s), E – extrato (kg/s), X – fração mássica da espécie no refinado, Y - fração mássica da espécie no extrato. Aplicando estes conceitos na situação de extração, apresentada na Figura 4.1, identificamos que: E_1 – vazão

da micela na saída, Y_1 – fração mássica da espécie na micela, na saída E_{i+1} – vazão de solvente na entrada, R_0 – vazão inicial de matéria prima, X_0 – fração mássica inicial da espécie na matéria prima, R_i – vazão da matéria prima na saída do estágio i e X_i – resto da espécie na saída da matéria prima(VELOSO, 2003).

Um balanço material ao redor do estágio “ i ” resulta:

$$EY_{i+1} + RX_{i-1} = EY_i + RX_i \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Onde os índices i , $i+1$ e $i-1$ indicam as concentrações da espécie do componente extraído (X,Y) na saída dos estágios correspondentes, e as vazões de extrato e refinado foram tomados como constantes.

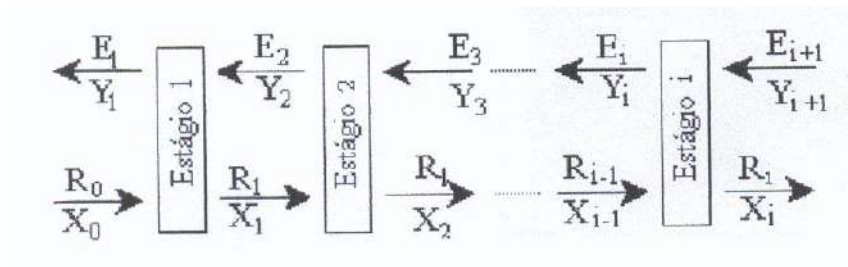


Figura 4.1: Extração contínua por fluxos contracorrente de i estágios teóricos (VELOSO,2003).

Em conformidade com o método de estágios ideais, as correntes com os mesmos índices estão em equilíbrio, e estão de acordo com a equação de equilíbrio $K = Y/X$ que é constante.

4.4. Extração sólido-líquido e fatores que influenciam na sua efetividade

No processo de extração sólido-líquido, o refinado (R) é um sólido (poroso) que entra em contato com um solvente, e este solubiliza um ou mais componentes (S) do refinado.

4.4.1. Componentes envolvidos na extração

4.3.1.1. Solventes em geral

O extrato inicial é um solvente cuja função é extrair a espécie contida no refinado. Estudos comprovam que se deve ter muitos cuidados na escolha do solvente, pois suas propriedades podem afetar a solubilidade do soluto, e assim a eficiência e o custo da extração (MYASAKA *et al.*, 1981).

Alguns compostos orgânicos como os hidratos de carbono, gorduras e proteínas dos alimentos são solúveis nos solventes orgânicos, tais como éter, álcool, benzeno, hexano, entre outros. Estes solventes, por apresentarem moléculas pouco polares, dissolvem facilmente as moléculas dos compostos orgânicos que também são poucos polares. Alguns dos solventes potenciais são apresentados na Tabela 4.1.

Os dados da Tabela 4.1 (VELOSO,2003) foram obtidos em um tempo de extração de 4h, temperatura de extração 45°C e, 279 ml de extrato / 100g de grão.

Tabela 4.1: Potencial de extração em condições de laboratório

	Quantidade de espécie (óleo) do grão (%)	Teor de espécie residual (%)			
		Hexano	Benzeno	CS ₂	C ₂ HCl ₃
Soja floculada	19,29	2,0	2,2	1,6	0,09
Torta de amendoim	12,60	2,8	2,5	2,1	1,6
Torta de semente de girassol	11,90	4,3	4,9	3,9	2,6
Torta de canola	14,55	5,4	4,9	3,5	1,9
Grão de uva floculado	15,75	4,1	4,4	3,7	2,0

4.4.1.2. Matéria –Prima

A matéria-prima vai originar o refinado, que contém os sólidos esgotados e a solução a eles aderida. Os sólidos são compostos por partículas com dois tipos de porosidade (VELOSO, 2003):

- interna, ϵ_p , que são os espaços vazios dentro das partículas da matéria prima, identificados aqui como fase poro;
- externa, ϵ_b , que são os espaços vazios entre as partículas, identificados aqui como fase “bulk”.

As características do material a ser processado pelo solvente podem ser quantificadas e isto é utilizado no projeto de instalações de extração, no controle das operações da preparação da matéria prima. Tais características são: a densidade do refinado, a umidade e a percolabilidade (em relação ao ar), entre outras. Entre essas características também se destacam a área específica, a_p , de contato entre as fases poro e bulk em unidade de volume da matéria prima (levando em consideração a sua porosidade) e o diâmetro das partículas d_p (VELOSO, 2003).

4.4.1.3. Espécie, micela e suas características

A espécie é o óleo que está contido na matéria prima, o qual, por algum processo, será separado do refinado. Por exemplo, a extração de óleo de sementes oleaginosas que contém óleo no interior das células intactas e em capilares fibrosos. O óleo contido na matéria prima, que como regra aparece em duas formas: na forma de uma camada ao redor das partículas (ou tortas) trituradas e laminadas que é recuperada por um processo de simples dissolução; e contido nas células intactas e é removido do interior destas por difusão (VELOSO, 2003).

A micela é a mistura entre o óleo e o solvente. Para os processos da extração observa-se uma característica importante: o equilíbrio das concentrações de óleo das fases sólida e líquida. Quando se colocam solventes e matéria prima misturados dentro de um recipiente, descobre-se que as frações mássicas da espécie na fase sólida e da micela na fase “bulk”

vão alterar-se da seguinte forma: à medida que a fração da micela aumenta, a fração da espécie na fase sólida diminui. Isto significa que o óleo, depois do enchimento dos poros pelo solvente, começa a transferir-se da fase sólida a líquida e, passando algum tempo, estabelece-se uma relação independente do tempo entre as frações mássicas, ou seja, estabelece-se o equilíbrio caracterizado pela equação 4.2 (VELOSO, 2003):

$$E_d = \frac{\text{fração mássica da espécie na fase sólida}}{\text{fração mássica da micela na fase "bulk"}} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

A grandeza E_d chama-se constante de equilíbrio e o seu valor depende do tipo de refinado, do extrato e da temperatura.

4.4.2. Dispersão e difusão em líquidos

A difusão e dispersão são processos importantes na extração, pois influem essencialmente na sua eficiência. Por exemplo, o coeficiente de difusão D_{AB} possui um papel relevante na difusão do óleo dentro da fase poro, e no valor do coeficiente de transferência de massa entre as fases poro e "bulk". O coeficiente de dispersão, E_s , determina a distribuição das concentrações da espécie na fase "bulk", tendo em vista que, a micela escoia no refinado em regime turbulento (VELOSO, 2003)..

4.4.2.1. Difusão

O mecanismo físico da difusão pode ser explicado pelo fato de que as moléculas ou partículas pequenas misturam-se espontaneamente e passam de regiões de concentração relativamente alta a regiões de mais baixa concentração (VELOSO, 2003).

A equação fundamental da difusão molecular é conhecida como a 1ª Lei de Fick e é escrita para uma mistura binária, de (A,B), segundo a equação 4.3:

$$J_A = -\rho D_{AB} \frac{\partial \omega_A}{\partial x} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

onde J_A é o fluxo de massa da espécie A ($kg.m^{-2}.s^{-1}$); $\rho = \rho_A + \rho_B$ é a concentração mássica da mistura (kg/m^3); D_{AB} é o coeficiente de difusão da espécie A em relação a espécie B ($m^2.s^{-1}$); $\omega_A = \rho_A / \rho$ é a fração mássica e ρ_A é a massa específica do componente A. Frequentemente, o processo de difusão ocorre em dois sentidos, apresentados na Figura 4.2 (VELOSO,2003).

No processo de extração existe uma difusão que é baseada na diferença de concentração entre duas regiões e ocorre dentro da fase “bulk”.

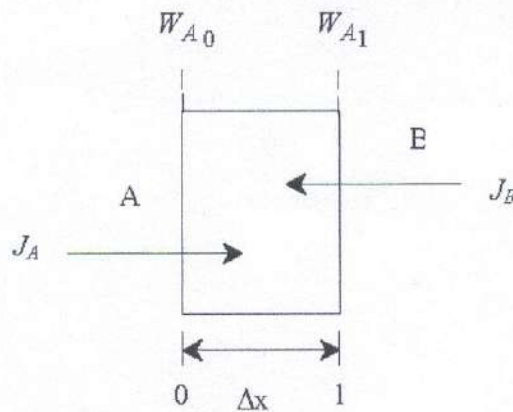


Figura 4.2 : Esquema de difusão mútua das substâncias A e B

4.4.2.2. Dispersão

O fenômeno de dispersão é relacionado à difusão. A relação existe em dois aspectos (VELOSO, 2003):

- A dispersão é uma forma de misturar e, logo, em um nível microscópico, envolve a difusão de moléculas;
- A dispersão e a difusão são descritas com modelos matemáticos muito semelhantes e permitem aplicar, na descrição do fenômeno de dispersão, os modelos desenvolvidos para a difusão.

O conceito de “dispersão” somente se usa para modelagem em fluxos turbulentos.

Como regra, o valor de E_s é muito maior que o coeficiente de difusão. Se o fluxo é laminar o valor de E_s é igual a zero. É importante lembrar que em extratores, a dispersão desempenha um papel principal (VELOSO, 2003).

Para determinar o coeficiente de E_s utilizam-se medidas experimentais que servem para fazer estimativas de dispersão em situações reais.

Freqüentemente, em fluxos através de meios porosos, o coeficiente de dispersão é apresentado como a soma das contribuições de difusão e fluxo turbulento (VELOSO, 2003).

$$E_s = \beta_1 D + \beta_2 v d_p \quad (\text{Eq. 4.4})$$

Onde β_1 e β_2 são coeficientes experimentais constantes; os valores médios de β_1 e β_2 são, respectivamente, 0,7 e 2,0.

4.4.3. Coeficiente de Transferência de Massa

A definição de transferência de massa está baseada em argumentos empíricos como os usados no desenvolvimento da lei de Fick. A transferência de massa por convecção ocorre quando a massa é transportada entre o contorno de uma superfície e um fluido que se move, ou entre dois fluidos que se movem quando relativamente imiscíveis (VELOSO, 2003). O fluxo mássico N_A ($kg/s.m^2$) ocorre por causa das diferenças de concentração e é determinado pela equação 4.5:

$$N_A = k_f (\rho_A - \rho_{A\infty}) \quad (\text{Eq. 4.5})$$

onde k_f é o coeficiente de transferência de massa (m/s).

Da equação 4.5 o fluxo mássico (N_A) é o resultado do produto do coeficiente de transferência de massa k_f pela diferença das densidades parciais: na superfície (ρ_A) e no seio do fluido ($\rho_{A\infty}$). O valor de k_f pode ser calculado por correlações experimentais de acordo com VELOSO (2004) que vinculam os números de Sherwood (Sh), Schmidt (Sc) e

Reynolds (Re), entre outros, ou seja, o k_f é uma função da geometria do sistema, da velocidade do fluxo e da propriedade do fluido.

Na prática, para o projeto de instalações e em pesquisas científicas (para determinar as relações de cálculos de transferência de massa) utilizam-se os seguintes números adimensionais.

$$\text{Número de Sherwood: } Sh = \frac{\kappa_f d_p}{D_{AB}} \quad (\text{Eq. 4.6})$$

$$\text{Número de Schmidt: } Sc = \frac{\nu}{D_{AB}} = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} \quad (\text{Eq. 4.7})$$

$$\text{Número de Lewis: } Le = \frac{\alpha}{D_{AB}} = \frac{\kappa}{\rho c D_{AB}} \quad (\text{Eq. 4.8})$$

$$\text{Número de Reynolds: } Re = \frac{V d_p}{\nu} \quad (\text{Eq. 4.9})$$

$$\text{Número de Peclet (para transporte de massa): } Pe = Re Sc = \frac{V d_p}{D_{AB}} \quad (\text{Eq. 4.10})$$

Onde, ν é a viscosidade cinemática (m^2/s); μ é a viscosidade absoluta ($kg.m^{-1}.s^{-1}$) e α é a difusividade térmica (m^2/s).

Os números Sc e Le caracterizam difusão, os números de Re e Pe refletem fluxo e o número de Sh caracteriza o próprio coeficiente de transferência de massa.

4.4.4. Porosidade

Porosidade ε_T , ou porosidade volumétrica total é uma característica do meio poroso macroscópico, definida como sendo a razão do volume dos espaços vazios (V_v) para o volume ocupado pela massa (V_m) somado ao volume de vazios (V_v):

$$\varepsilon_T = \frac{V_v}{V_m + V_v} \Rightarrow \varepsilon_T = \frac{V_v}{V_T} \text{ com } V_T = V_m + V_v \quad (\text{Eq. 4.11})$$

A porosidade é um indicador do meio poroso que influencia nas características da extração. Por exemplo, a alta porosidade provoca a densidade baixa, resultando na diminuição de produtividade do extrator. Mas a baixa porosidade contribui para a diminuição da percolação e assim, também diminui a taxa de extração (VELOSO, 2003).

5. Materiais e Métodos

5.1. Introdução

Neste capítulo serão descritos o processo de obtenção do óleo de amendoim, bem como a metodologia de determinação dos vários parâmetros usados no trabalho.

5.2. Matérias Primas

Para a realização deste estudo foram utilizados grãos de amendoim adquiridos no comércio local (Rio de Janeiro), Éter de Petróleo (30 – 60) P.A. Isofar e Etanol 98% Vetec.

A Figura 5.1 apresenta os grãos de amendoim utilizadas nos experimentos deste trabalho.



Figura 5.1: Grãos de amendoim.

5.3. Procedimento Experimental

A Figura 5.2 apresenta o fluxograma que resume as etapas do procedimento realizado para a extração do óleo de amendoim.

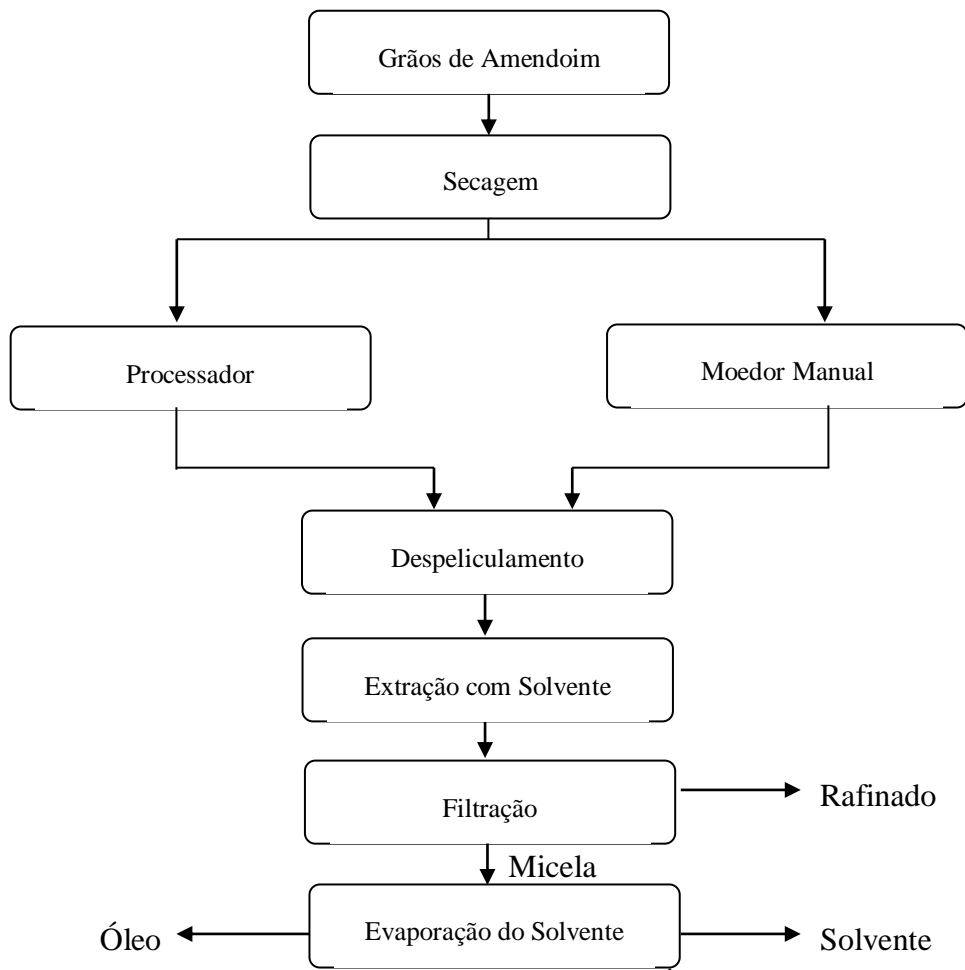


FIGURA 5.2: Fluxograma da Extração do Óleo de Amendoim

5.3.1. Determinação do teor de água

O método gravimétrico foi utilizado para a determinação da umidade das sementes de amendoim. O procedimento envolveu a pesagem de 2,00 g de amendoim moído na maior granulometria e 3,50 g de sementes de amendoim, em seguida, levado à estufa em vidro de relógio a temperatura de 105°C por 1 hora e 30 minutos, as medidas foram realizadas em duplicata.

As Figuras 5.3, 5.4 e 5.5 apresentam os equipamentos utilizados para a determinação do teor de água.



Figura 5.3: Pesagem das sementes de amendoim.



Figura 5.4: Pesagem do amendoim moído na maior granulometria



Figura 5.5: Secagem das sementes de amendoim na estufa

5.3.2. Tratamento das Sementes

5.3.2.1. Secagem

As sementes foram mantidas em estufa por 2 horas à temperatura de 60°C para redução da umidade. Tendo em vista a água reduz a solubilidade da água em etanol.

5.3.2.2. Trituração e Despeliculamento das Sementes

A etapa de trituração teve por objetivo reduzir o tamanho das sementes de amendoim de modo a obter três granulometrias diferentes. Desta forma, foi possível avaliar como as diferentes áreas de contato influenciam o processo de extração com solvente.

A trituração foi realizada por meio de um processador doméstico, apresentado na Figura 5.6, utilizando-se dois tipos de lâminas diferentes. A primeira tinha a finalidade de remover a película (casca) de amendoim e a segunda reduzir o tamanho das sementes. Ambas as lâminas podem ser vistas na Figura 5.7, sendo a da esquerda utilizada para remoção da película e a da direita é um moedor tipo faca para a redução do tamanho. Após a passagem das sementes pela primeira lâmina, as películas foram separadas do amendoim usando corrente de ar – transporte pneumático.

Além disso, foi utilizado um moedor manual para obtenção de grãos maiores, denominados moído grosso.



Figura 5.6: Processador utilizado para o despeliamento e redução do tamanho das sementes



Figura 5.7: Laminas utilizadas para o despeculiamento e redução do tamanho das sementes

5.3.2.3. Determinação da granulometria das Sementes

A fim de classificar as três granulometrias, moído fino ($0,42 < d < 0,84$ mm), moído intermediário ($0,84 < d < 1,41$ mm) e moído grosso ($2,00 < d < 4,00$ mm), as sementes trituradas no processador passaram por um conjunto de peneiras com diferentes malhas.

5.3.3. Determinação dos Parâmetros Ótimos do Processo de Extração

Experimentos foram realizados para seleção dos parâmetros ótimos da etapa de extração, envolvendo as seguintes variáveis: granulometria das sementes e razão solvente/carga.

5.3.3.1. Determinação da granulometria para maior extração

Amostras de 5 g de amendoim moído foram adicionadas em erlenmeyers contendo etanol de acordo com a relação solvente/carga apresentada na Tabela 5.1. A extração foi realizada em banho (“Shaker”) de água aquecida a 70°C sob agitação de 15% da capacidade total de agitação do banho por 1 hora.

Após cada tempo de extração a mistura foi filtrada com auxílio de uma bomba a vácuo. As fases extrato e refinado foram levadas a estufa a temperatura de 60°C, sendo a primeira mantida por aproximadamente 24 horas para a evaporação do etanol e a torta até que atingisse peso constante.

Tabela 5.1: Planejamento experimental para seleção da granulometria para a extração do óleo de amendoim.

Granulometria (dp em mm)	Razão Solvente/Carga (Volume ml /massa g)		
Moído Fino	2:1	3:1	4:1
Moído Intermediário	2:1	3:1	4:1
Moído Grosso	2:1	3:1	4:1

5.3.3.2. Determinação da melhor razão solvente/carga

O procedimento descrito no item anterior foi repetido para a determinação da melhor relação solvente/carga para a granulometria moído fino de acordo com as razões apresentadas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Planejamento experimental para seleção da razão solvente/carga a para a extração do óleo de amendoim.

Granulometria	Razão Solvente/Carga (Volume ml /massa g)						
Moído Fino	1:1	1,5:1	2:1	3:1	4:1	5,6:1	9:1

5.3.4. Determinação do teor de óleo com éter de petróleo

Neste estudo, o éter de petróleo foi utilizado para determinar o teor de óleo contido nas sementes de amendoim. A extração foi realizada com amostra na granulometria fina e razão solvente/carga 8:1 de acordo com o procedimento citado no item anterior. A temperatura e o tempo de operação foram, respectivamente, 40°C e 24 horas. A remoção do éter de petróleo para a quantificação do óleo foi realizada na capela a temperatura ambiente.

5.3.5. Determinação do teor de óleo com etanol

O etanol foi utilizado para determinar o teor de óleo contido nas sementes de amendoim. A extração foi realizada com uma amostra de granulometria fina e razão solvente/carga 8:1, de acordo com o procedimento citado no item 5.3.3.1. A temperatura e o tempo de operação foram, respectivamente, 70°C e 24 horas. A remoção do etanol para a quantificação do óleo foi realizada em estufa a temperatura de 60°C por 24 horas.

5.3.6. Determinação da densidade aparente e porosidade da torta de amendoim

A determinação da densidade aparente da torta de amendoim foi realizada com o auxílio de um picnômetro de 10 ml. A torta utilizada foi obtida após a extração total do óleo, o qual ocupou um volume de 10 ml. Uma segunda amostra, isenta de etanol, (pré-tratamento para remoção do solvente como descrito no item 5.3.3.1) foi analisada para a determinação da densidade dos sólidos.

A densidade aparente foi determinada por:

$$\rho = \text{massa da torta} / 10 \text{ ml}$$

A porosidade foi determinada por:

$$\varepsilon = \text{Volume de vazios} / \text{Volume total}$$

$$\varepsilon = (\text{massa etanol} / \text{densidade etanol}) / (\text{massa de torta} / \text{densidade da torta})$$

6. Análise dos Resultados

6.1. Introdução

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos durante a análise experimental da extração do óleo de amendoim com etanol.

6.2. Teor de água

A Tabela 6.1 apresenta os resultados referentes à determinação do teor de água no amendoim.

Tabela 6.1: Determinação do teor de água

Amendoim	Massa da amostra antes da secagem (g)	Massa da amostra após secagem (g)	Quantidade de água evaporada (g)	Teor de água
Grãos	3,3622	3,1140	0,2482	7,4%
	3,5012	3,2453	0,2559	7,3%
Moído Grosso	2,0074	1,8845	0,1229	6,1%
	2,0015	1,8734	0,1281	6,4%

A semente de amendoim utilizada nos experimentos apresentou uma média de 7,35% de água (amendoim com casca) e 6,25% para a amostra moída e sem casca. A umidade dos grãos com casca foi maior por estes não terem sofrido nenhum processamento ou por uma questão de amostragem, já que a matéria-prima absorve água quando em contato com meio ambiente.

6.3. Teor de óleo

O éter de petróleo consegue remover toda e somente a fração lipídica contida na amostra de amendoim. Sendo assim, é ideal para a determinação do teor de óleo das

sementes, porém não deve ser utilizado industrialmente por ser mais denso que o ar e contribuir para o efeito estufa. O teor de óleo do amendoim estudado encontra-se na Tabela 6.2.

Tabela 6.2: Determinação do teor de óleo

Amendoim	Massa de amostra (g)	Massa de óleo extraída (g)	Teor de óleo extraído
Moído fino	5,0422	2,3814	47,23%

Este valor é compatível com dados publicados na literatura cujo teor de óleo encontrado para sementes de cinco espécies analisadas variam de 47 a 55%.

6.4. Teor de óleo extraído com etanol

A Tabela 6.3 apresenta a quantidade máxima de óleo extraído com etanol.

Tabela 6.3: Determinação da máxima extração de óleo com etanol

Amendoim	Massa de amostra (g)	Massa de óleo extraída (g)	Teor de óleo extraído
Moído fino	5,0260	2,1340	42,36%

A extração com etanol apresenta resultado satisfatório, visto que tal solvente apresenta baixa toxicidade e é uma fonte renovável proveniente da cana-de-açúcar.

6.5. Escolha da granulometria

A Figura 6.1 apresenta os resultados obtidos para o rendimento do processo em função da granulometria e razão etanol/amendoim (volume/massa) nas condições descritas no item 5.3.3.1.

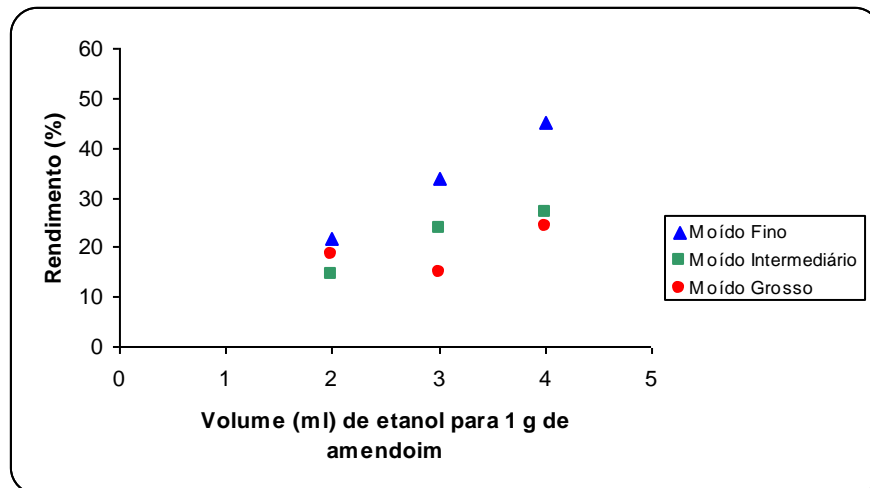


Figura 6.1: Rendimento do processo de extração do óleo de amendoim com etanol.

O rendimento foi calculado dividindo-se a quantidade de óleo extraída pelo total de óleo extraído com etanol na amostra. Como pode-se observar, o melhor resultado foi obtido na menor granulometria na razão 4:1 de etanol/óleo. Isto ocorre devido a maior superfície de contato do amendoim com o solvente. No entanto, a amostra na granulometria moído grosso e razão solvente/carga 2:1 apresentou um comportamento não esperado, visto que tal rendimento deveria ser menor quando comparado as demais granulometrias na mesma razão. Este resultado provavelmente foi consequência de erros experimentais.

6.6. Razão solvente/carga para maior rendimento da extração

A figura 6.2 apresenta os resultados obtidos para o rendimento do processo em função da razão etanol/amendoim (volume/massa) na menor granulometria, parâmetro este determinado no item anterior.

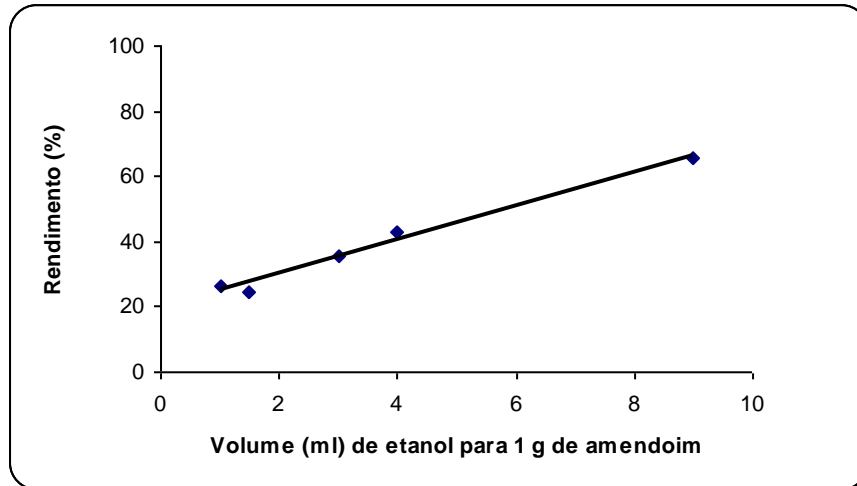


Figura 6.2: Rendimento do processo de extração do óleo de amendoim com etanol.

Como pode ser observado na figura acima, o rendimento da extração de óleo é diretamente proporcional a quantidade de solvente utilizada.

6.7. Curva de equilíbrio para sistema sólido-líquido

A figura 6.3 apresenta a curva de equilíbrio do sistema estudado, obtida experimentalmente.

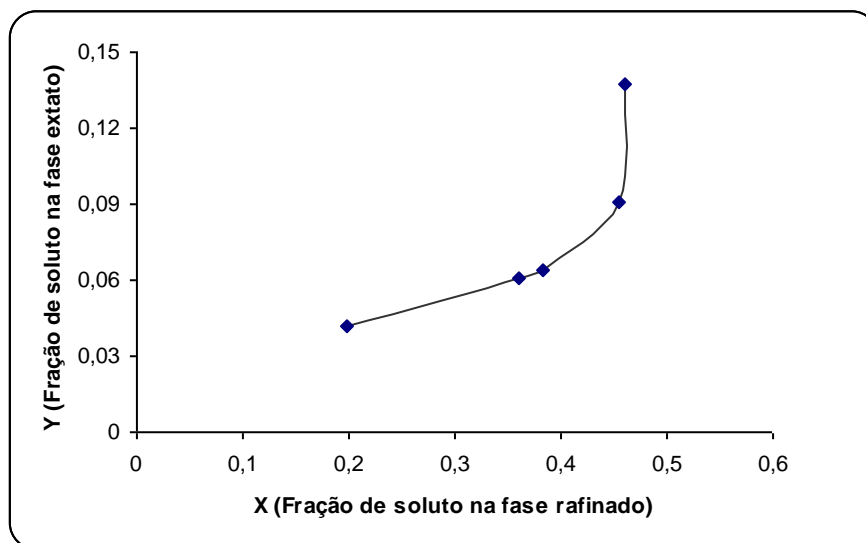


Figura 6.3: Curva de equilíbrio do sistema sólido-líquido.

A curva mostra que o óleo não é totalmente solúvel no etanol, uma vez que pode-se observar que a fração do óleo na fase refinado é maior que a fração de óleo na fase extrato. Isso ocorre porque conforme o óleo se transfere da fase refinado para a fase extrato, a massa da torta diminui e, como o óleo é o componente presente na mesma mais pesado, sua fração na fase refinado aumenta.

6.8. Determinação do número de estágios teóricos do extrator sólido-líquido

6.8.1. Curva (X_A, Y_A) x (X_S, Y_S)

A Tabela 6.4 apresenta os resultados referentes aos experimentos realizados com amostras na menor granulometria em função da razão etanol/amendoim (volume/massa).

Tabela 6.4: Massas após extração do óleo com etanol.

Razão Etanol/Amendoim	Óleo na fase refinado (g)	Solvente aderido à torta (g)	Torta isenta de óleo e solvente (g)	Massa do Refinado(g)
9:1	0,5741	0,4184	2,3261	3,3186
4:1	1,1258	0,4976	2,0034	3,6208
3:1	1,2769	0,5900	2,0624	3,9293
1,5:1	1,5480	0,5289	1,8542	3,9311
1:1	1,5041	0,5218	1,7670	3,7929

Na Tabela 6.5, apresentada a seguir, encontram-se os valores de X_A , X_S e K que correspondem, respectivamente, as frações de óleo na torta, solvente na torta e a quantidade de solvente por sólido inerte.

De acordo com a literatura McCabe Smith, tem-se que:

$$X_S = \frac{K}{K+1} (1 - X_A)$$

Tabela 6.5: Valores de X_A , X_S e K .

Razão Etanol/Amendoim	X_A	X_S	K (quantidade de solvente/quantidade de inerte)
9:1	0,173	0,126	0,179
4:1	0,311	0,137	0,248
3:1	0,325	0,150	0,286
1,5:1	0,394	0,135	0,285
1:1	0,397	0,138	0,295

Pode-se observar que os valores calculados para K mostraram-se praticamente constantes, com exceção da extração com razão 9:1. Este valor foi desconsiderado e a média dos demais valores foi assumida para a construção da curva $(X_A, Y_A) \times (X_S, Y_S)$, apresentada na figura 6.4.

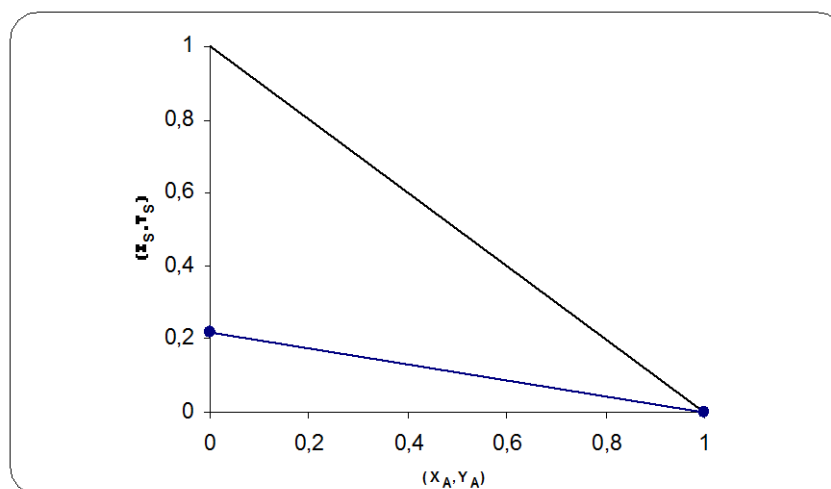


Figura 6.4: Curva $(X_A, Y_A) \times (X_S, Y_S)$

Sendo, X_A , e X_S , respectivamente as frações mássicas de óleo e solvente no refinado e Y_A Y_S respectivamente as frações mássicas de óleo e solvente no extrato.

7. Modelagem e Simulação

7.1. Introdução

Neste capítulo será abordada a modelagem matemática do processo de extração.

7.2. Modelagem Matemática

O setor agro-industrial não tem tido a mesma evolução em termos de técnicas de controle e otimização como os processamentos presentes na indústria petroquímica, a despeito das mesmas terem provado ser uma ferramenta essencial no melhoramento do desempenho dos processos (BOSS, 2000).

A seguir será apresentada a modelagem de um processo de extração sólido-líquido para melhor analisar o processo de extração convencional e os efeitos dos parâmetros operacionais do processo.

7.2.1. Mecanismos de Extração

A transferência de massa de solutos não adsorvidos, no interior de sólidos, cujos os poros estejam completamente cheios pelo solvente, ocorre de acordo com a 1ª Lei de Fick, ou seja, é proporcional a um coeficiente de transferência de massa e a um gradiente de concentração. Os primeiros trabalhos que investigaram a extração de sementes oleaginosas, no entanto, identificaram dependência fraca e não proporcional da taxa de extração com o gradiente de concentração (KARNOFSKY, 1949).

Em vista disto, alguns mecanismos têm sido desenvolvidos e serão apresentados de forma simplificada a seguir:

7.2.1.1. Mecanismo da Lenta Dissolução do Óleo

KARNOFSKY (1949) afirmou que o óleo presente no interior de partículas de sementes pode ser dividido numa porção dissolvida no solvente estagnado e noutra porção não

dissolvida. A resistência à extração estaria sobretudo, na solubilidade do óleo não dissolvido, sendo a difusão do óleo dissolvido até o seio da micela um processo rápido.

7.2.1.2. Mecanismo de Escoamento Capilar

De acordo com OTHMER e AGARWAL (1955), a extração seria fundamentalmente um problema fluido dinâmico no qual o solvente e o óleo escoam num complicado sistema capilar formado por células vegetais rompidas com a quebra e laminação das sementes. A taxa de extração seria definida pela Lei de Hagen- Poisselle para escoamento capilar sendo independente da difusão molecular, portanto, afetada pela operação do solvente em contracorrente.

7.2.1.3. Constatações mais Recentes

BOSS (2000) revelou que o tempo gasto na extração de óleo a partir de farelos (pó) são menores em relação a flocos (partículas laminadas).

Desta forma leva-se a crer que as dimensões das partículas sólidas eliminam progressivamente a resistência aos transportes do solvente e do óleo no interior destas partículas, e a resistência aos transportes mássicos do solvente nos poros do sólido, ainda vazios, deve ser elevada o suficiente para mascarar os efeitos da contra-difusão solvente-óleo (BOSS, 2000).

Como se pode perceber há necessidade de modelos mais rigorosos com parâmetros fisicamente consistentes (BOSS, 2000).

7.2.2. Modelo para Extração Convencional

Neste trabalho será apresentado um modelo simplificado para a extração do óleo de amendoim em etanol com o objetivo de demonstrar a necessidade de se desenvolver um modelo que represente os processos extrativos atuais sem necessitar de um número excessivo de hipóteses restritivas.

São feitas seguintes considerações para extração semi-contínua em leito fixo de sólidos (MAJUMDAR et. al, 1995):

- o óleo é a única espécie química;
- os poros das partículas sólidas têm dimensões que permitem o fácil acesso para o solvente;
- a concentração da micela estagnada no interior dos poros está em equilíbrio termodinâmico com o óleo não dissolvido presente no interior dos poros do sólido;
- o óleo dissolvido na micela dos poros transfere-se para a micela na fase solvente ao longo de todo o comprimento do extrator;
- os gradientes de concentração do óleo na fase solvente ao longo do eixo do extrator serão considerados constantes neste trabalho;
- a razão entre o comprimento e o diâmetro do leito é elevada o suficiente para poder desprezar o gradiente radial de concentração;
- a porosidade do leito é considerada constante e uniforme;
- não há calor de mistura envolvido na dissolução do óleo e temperatura é constante e uniforme;
- a velocidade vertical do solvente será desprezada, uma vez que será considerado fluxo contra-corrente ao longo do extrator;
- as seções vizinhas não têm separações físicas;
- a difusão é considerada ao longo de todo o extrator na direção horizontal;
- no início do preenchimento, todo o óleo está na fase sólida;
- a viscosidade da solução é constante e não depende da concentração do óleo na micela;
- as concentrações volumétricas de espécie na parte sólida e fase poro estão em equilíbrio pela constante E^v_d ;
- as porosidades ε_b e ε_p são constantes durante o processo de extração;
- a velocidade do transportador u é constante;
- a área específica de contato das fases poro e *bulk* (a_p) é constante durante a extração.

7.2.2.1. Modelo Matemático

VELOSO (2004) apresentou um modelo matemático bidimensional em que a modelagem do extrator foi dividida em sub-modelos que representam os componentes principais do extrator: campo de extração, áreas de drenagem e carregamento e bandejas.

Entretanto, neste trabalho será analisada apenas a área de extração no aspecto unidimensional de modo a simplificar o modelo.

As equações para extrações são:

Equação da fase *bulk* (VELOSO, 2004):

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = -V_m \frac{\partial C}{\partial z} + E_s \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) + \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \kappa_f a_p (C^o - C) - \left(u_h \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (\text{Eq. 7.1})$$

Onde os termos a direita correspondem aos processos de movimento na direção vertical, difusão, transferência de massa entre a fase *bulk* e a fase poro e movimento na direção horizontal, respectivamente (VELOSO, 2004).

A expressão acima será simplificada neste trabalho de modo que seja avaliado apenas o comportamento da concentração na direção horizontal, já que o extrator está sendo considerado do tipo contra-corrente.

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = E_s \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) + \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \kappa_f a_p (C^o - C) - \left(u_h \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (\text{Eq. 7.2})$$

Equação da fase poro (VELOSO, 2004):

$$\frac{\partial C^p}{\partial \tau} = - \frac{\kappa_f a_p (C^p - C)}{\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p) E_d^v} - u \frac{\partial C^p}{\partial x} \quad (\text{Eq. 7.3})$$

Onde o primeiro termo a direita corresponde à transferência de massa entre a fase *bulk* e a fase poro e o segundo corresponde ao movimento na direção horizontal (VELOSO, 2004).

O coeficiente E_s encontrado no CUSSLER (1997) é determinado por:

$$E_s = \beta_1 D + \beta_2 V d_p \quad (\text{Eq. 7.4})$$

onde $\beta_1 = 0,7$ e $\beta_2 = 2,0$ são coeficientes obtidos experimentalmente por CUSSLER e que neste trabalho serão utilizados como parâmetros para simulação; V_s é a velocidade relativa média entre a micela e o poro e é determinada por (VELOSO, 2004):

$$V_s = \sqrt{V_m^2 + (u - u_h)^2} \quad (\text{Eq. 7.5})$$

Já que não será avaliado o fluxo cruzado, o primeiro termo da expressão acima é eliminado, porque não será avaliado o processo na direção vertical. Desta forma, equação utilizada no modelo deste trabalho fica:

$$V_s = \sqrt{(u - u_h)^2} \quad (\text{Eq. 7.6})$$

Para as condições de extratores industriais, o número de Reynolds é aproximadamente 100 e corresponde a um regime turbulento. As velocidades médias do poro e da micela são, segundo VELOSO (2004), de aproximadamente $u = 5$ mm/s e $u_h = 0,002$ m/s, respectivamente.

O coeficiente de transferência de massa k_f foi determinado pela razão entre o coeficiente de difusão e a espessura do filme líquido como mostra a equação a seguir:

$$k_f = \frac{D_{AB}}{\gamma} \quad (\text{Eq. 7.7})$$

De acordo com CUSSLER (1997) a espessura média do filme da fase líquida é aproximadamente 10^{-4} m.

A constante de equilíbrio entre as fases sólido e poro é usualmente determinada pela relação entre ambas as concentrações. Neste modelo, esta constante será transformada em volumétrica pela seguinte relação (VELOSO, 2004):

$$E_d^v = E_d \left[\frac{\rho_s}{\rho_{et} + C^p(\rho_{ol} - \rho_{et}) + E_d C^p(\rho_s - \rho_{ol})} \right] \quad (\text{Eq. 7.8})$$

7.3. Simulação e Análise Sensitiva Paramétrica Aplicada à Extração Convencional

7.3.1. Especificações

O processo de simulação apresentado a seguir foi baseado na descrição dos processos em extrator de leito horizontal feita por VELOSO (2003).

A Figura 7.1 apresenta um esquema detalhado, com os fluxos da matéria prima e da micela com o carregamento do vagão e da drenagem. Segundo VELOSO (2003), a matéria prima entra pelo tubo (1), na seção 1, enchendo o corpo do extrator limitado pela comporta, e ali permanece subindo na tremonha até uma certa altura (1 a 2,5 m) acima da superfície superior do leito, onde, como regra geral, existe uma comporta que regula a altura da massa. São aplicados rastelos em cada seção, para permeabilizar a massa e permitir uma melhor percolação. O solvente entra no extrator pelo controlador (17) e tubo (2), passando pela última seção, caindo na bandeja (19); a micela se movimenta para cima pelo tubo (13) até chegar no distribuidor (12). Depois atravessa a penúltima seção de percolação, caindo na bandeja (9) e, assim por diante, até o tubo (3), de onde ela (enriquecida de óleo) sai do campo de extração e entra no vaporizador (15); o farelo sai da seção de drenagem para o dessolventizador (14).

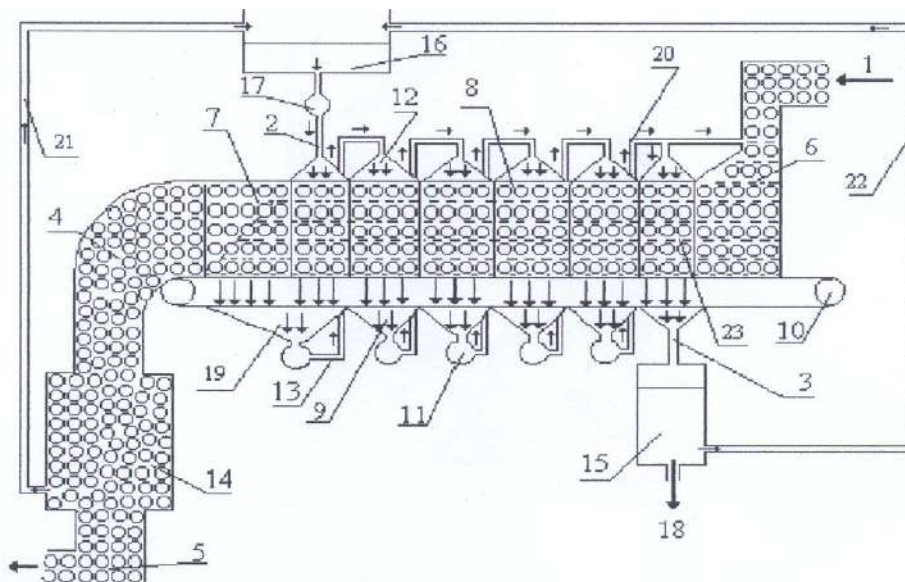


Figura 7.1 : Esquema dos processos e dos dispositivos de um extrator de leito horizontal (VELOSO,2003).

O modelo apresentado no item 7.1.2 deste trabalho foi implementado por meio do *Software* MatLab com a finalidade de obter uma rotina de simulação para representar o processo extrativo convencional e analisar os parâmetros que os influenciam de forma relevante. A implementação do modelo encontra-se no Apêndice A deste trabalho.

A extração convencional do óleo de amendoim em etanol foi simulada utilizando os dados experimentais apresentados no Capítulo 6 deste trabalho e alguns parâmetros baseados no estudo desenvolvido por VELOSO (2004).

A Tabela 7.1 apresenta os parâmetros referentes ao extrator e dados experimentais utilizados para simulação.

Tabela 7.1: Parâmetros e dados experimentais do extrator utilizados na simulação

ρ_s	ρ_{ol}	u (m/s)	u_h (m/s)
723	890	0,005	0,002
ε_p	a_p (1/m)	k_f (m/s)	dc/dx
0,1482	34,28	$1,3 \times 10^{-5}$	0,0005
E_d	D_{AB} (m ² /s)	β_1	β_2
0,20	$1,3 \times 10^{-9}$	0,7	2,0
ε_b	ρ_{et} (kg/m ³)	d^2c/dx^2	dc^p/dx
0,2470	789	0,0005	0,00012

7.3.2. Resultados e Avaliação da Simulação

A Figura 7.2 apresenta a curva de concentração do óleo nas fases *bulk* e poro para um tempo de extração de $t = 4000s$ e concentrações iniciais de óleo na amostra de $C^p = 0,42$ e $C = 0,001$, sendo respectivamente concentrações nas fases poro e *bulk*.

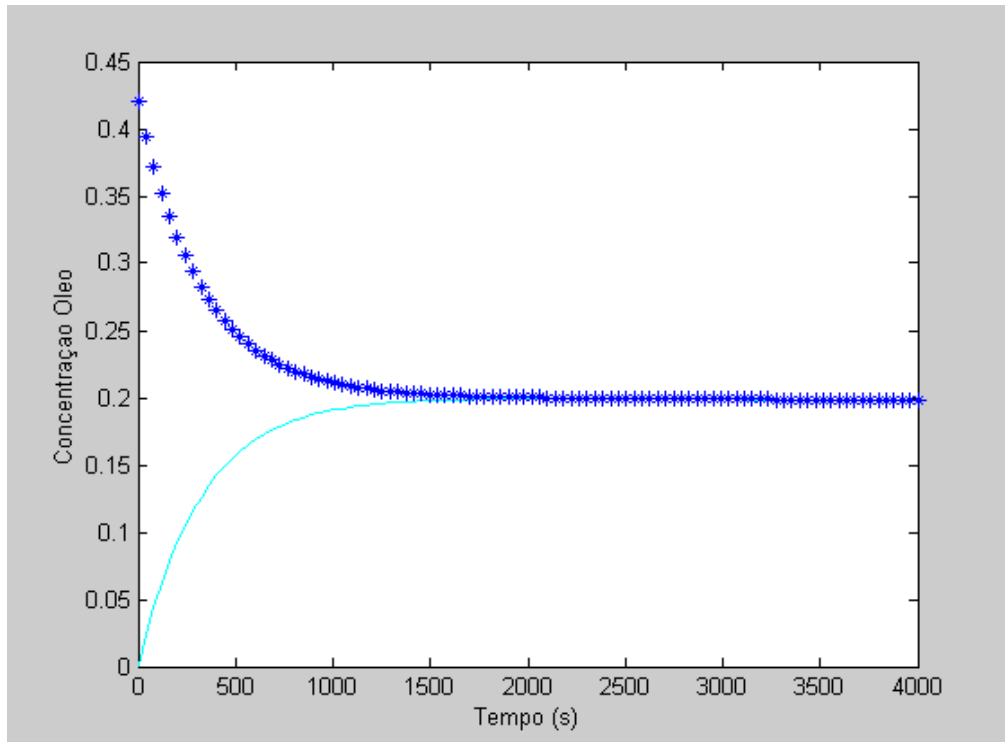


Figura 7.2: Curva concentração de óleo nas fases poro e *bulk* por tempo

O resultado da simulação apresentado na figura 7.2 mostra que o equilíbrio entre as fases foi atingido no tempo $t = 1500$ s e a concentração final de ambas as fases foi de 20%. Esses dados estão coerentes com os obtidos experimentalmente e relatados no capítulo 6, o que valida o modelo proposto.

Sensibilidade Paramétrica do Modelo:

Os parâmetros utilizados para avaliação da sensibilidade paramétrica do modelo foram ε_b , ε_p e a_p , porque de acordo com a literatura esses são alguns dos parâmetros que mais influenciam a eficiência da extração.

A figura 7.3 apresenta as curvas de concentração do óleo nas fases *bulk* e poro para uma variação de $\pm 50\%$ das porosidades ε_b e ε_p .

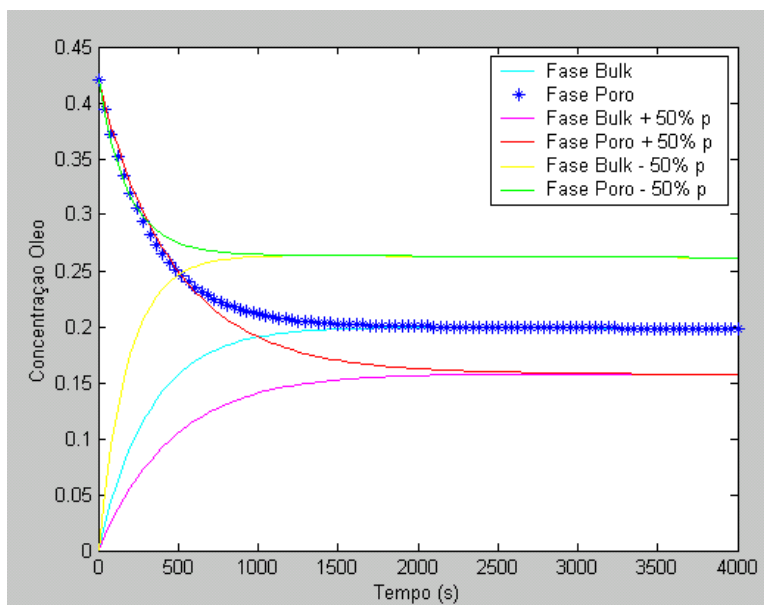


Figura 7.3: Influência da variação de $\pm 50\%$ nas porosidades ε_b e ε_p

Pode-se observar que a porosidade é um fator de influência relevante sobre o modelo. De acordo com a figura 7.3 um aumento de 50% na porosidade resultou na diminuição da taxa de extração e que o equilíbrio foi alcançado no tempo $t = 2250s$ para uma concentração de 15%. Este fato ocorre porque a alta porosidade diminui a densidade, provocando a redução da produtividade do extrator.

O contrário foi observado para a diminuição de 50% das porosidades, uma vez que o equilíbrio foi alcançado no tempo $t = 1000s$ para uma concentração de 25%. Sendo assim, podemos afirmar que esta redução favoreceu a produtividade do extrator. Entretanto, deve-se ressaltar que estudos passados, e citados anteriormente, afirmam que valores muito baixos para as porosidades contribuem para a diminuição da percolação e diminuição da taxa de extração.

A figura 7.4 apresenta os resultados das variações de $\pm 50\%$ na superfície de contato a_p entre as fases poro e *bulk* sobre o modelo.

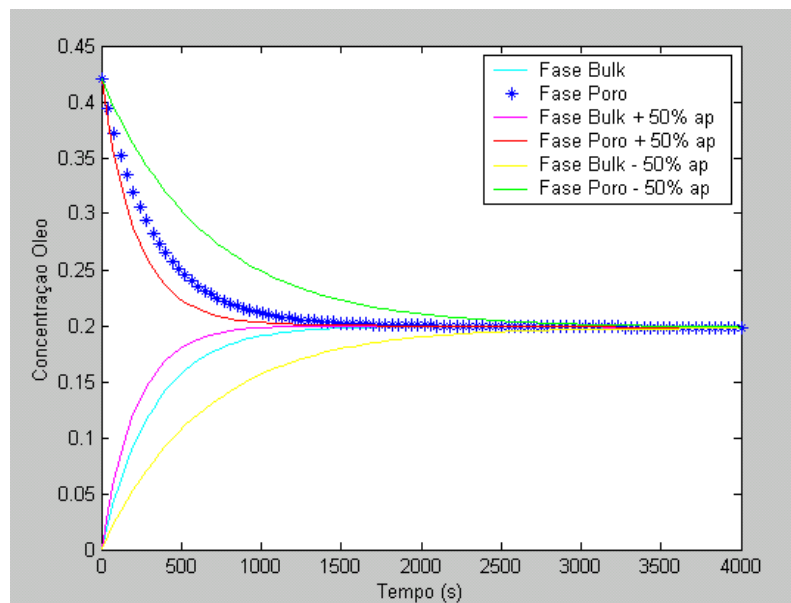


Figura 7.4: Influência da variação de $\pm 50\%$ na superfície de contato a_p

A Figura 7.4 confirma o esperado para a influência da superfície de contato na extração. Os equilíbrios foram alcançados nos tempos $t = 1000s$ e $t = 3000s$, respectivamente, para o aumento e a redução de 50% na superfície de contato, em ambos os casos a concentração foi de 20%. Os resultados comprovam que a produtividade do extrator é diretamente proporcional a superfície de contato.

A Figura 7.5 apresenta o resultado da simulação melhorada, utilizando os resultados acima que apresentaram melhor eficiência de extração. Desta forma, a curva abaixo foi obtida para um aumento de 50% porosidade e uma superfície de contato reduzida em 50%.

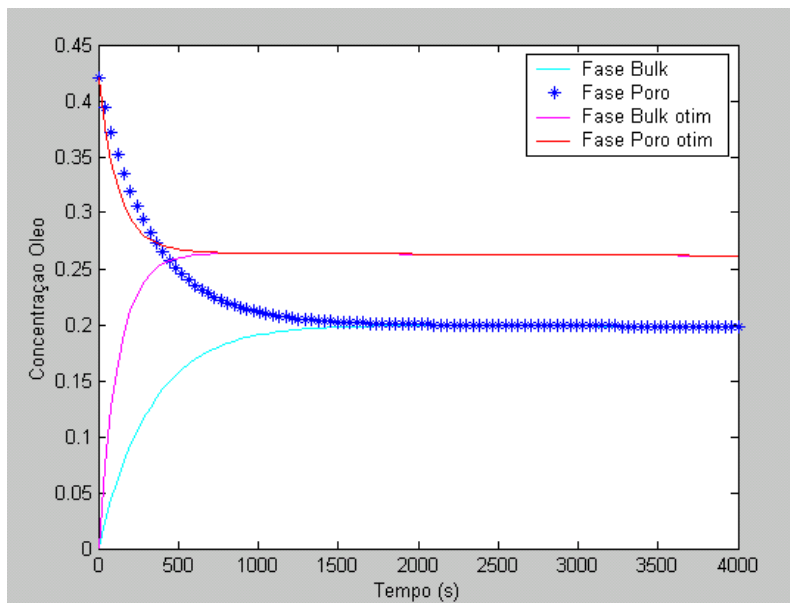


Figura 7.5: Simulação com os melhores parâmetros analisados.

O resultado da simulação apresentado na Figura 7.5 mostra que utilizando os melhores valores dos parâmetros analisados obteve-se um aumento na taxa de extração. O equilíbrio entre as fases foi atingido no tempo $t = 500s$ e a concentração final de ambas as fases foi de 25%.

Esta análise mostra a importância de serem desenvolvidos modelos que retratem a realidade dos processos extrativos para que se possa determinar os parâmetros que mais influenciam o processo e seus valores ideais, de modo a alcançar a máxima eficiência de extração.

8. Conclusão

- O estudo conseguiu mostrar a eficiência do etanol como solvente para o processo de extração do óleo de amendoim, já que o mesmo atingiu um rendimento de extração próximo ao do éter de petróleo. Além disso, o uso do etanol como solvente é uma tecnologia limpa, oriundo de fontes renováveis e uma solução para os problemas ambientais causados pelos solventes tóxicos;
- O procedimento experimental e o resultado da simulação demonstraram que a granulometria e, conseqüentemente, a superfície de contato são fatores relevantes para processo. Quanto menor a granulometria, maior é a superfície de contato e o rendimento da extração, como visto no capítulo 6;
- Os procedimentos experimentais provaram que a razão solvente/carga é diretamente proporcional ao rendimento da extração. Entretanto, por razões econômicas deve-se utilizar uma razão intermediária de modo a alcançar um custo viável para o processo;
- Através das respostas da simulação pode-se afirmar que o aumento da porosidade diminui a eficiência da extração. Em relação à superfície de contato ocorre o efeito oposto, quanto maior a superfície de contato aumenta a eficiência do processo;
- O resultado da simulação mostrou a ocorrência de um “pseudo-equilíbrio” entre as fases poro e *bulk*;
- O estudo provou a importância do desenvolvimento de modelos que representem os processos extrativos, uma vez que foi possível através da simulação do modelo matemático otimizar o processo extrativo do óleo de amendoim pela variação dos parâmetros abordados.

Futuramente o estudo desenvolvido pode ser aprimorado nos seguintes sentidos:

- Verificar a existência da aflatoxina nas amostras de amendoim e a possibilidade de removê-la da torta pelo processo de extração com etanol do óleo de amendoim;

- Simular o modelo mais detalhado que verifique o processo extrativo no aspecto bi-dimensional;
- Desenvolver um estudo do ponto de vista econômico do processo, com a finalidade de implantar o modelo em uma empresa do ramo.

9. Bibliografia

ADROVER, a., giona, m., A predictive model for permeability of correlated porous media, Chemical Engineering Journal, vol.64, p.7-19, 1996.

ALVES, S.B.L., ET AL., Covalidation of Integral Transforms and Method of Lines in Nonlinear Convection-Diffusion with Mathematica, J. of the Braz. Soc. Mechanical Sciences, vol. XXIII, n.3, p.303-319, 2001.

BATTISTONI, P., FAVA, G. Pollutant Emission Factors for the Vegetable Oil Industry. Journal of the Air Pollution Control Association, Ancona, v. 34, n.1, p. 52-54, Jan. 1984.

BEWAJI-ADEDEJI, E.O., BEST R.J., Flowsheet simulation of coffee extraction: a continuous cyclic process, Computers & Chemical Engineering, vol.20, p.S485-S490, 1996.

BOSS, E.A., Análise do desempenho de plantas de extração de óleo convencionais e de processos supercríticos, Tese de Mestrado, Campinas, SP: [s.n.], 2000.

BOOT, R., LANGELOH, T.H., EHRFELD, E., Dynamic Cross Flow Filtration, Chemical Engineering Journal, vol.80, p.245-249, 2000.

BORGES, P.A.P., KHATCHATOURIAN, O.A., Modelagem Matemática de Secagem de Grãos: Aplicação do Método dos Volumes Finitos, vol.2, p.33-42, 2001.

BREKKE, O.L. Edible oil processing. Na introduction. In: Handbook of soy oil processing and utilization (Erickson, d.r., Ed.). American Soybean Association and American Oil Chemists' Society, St. Louis, 1980.

CÂMARA, G.M.; GODOY, O.P.; FILHO, J.M.; FONSECA, H. Amendoim: produção, pré-tratamento e transformação agroindustrial. IN: Sec. Ind. Com. Cien. E Tec. SP. São Paulo. 1990. 89p. Série *Extensão Agroindustrial*.

CHIEN, J. T., HOFF, J.E., Oil Extraction of dried ground corn with ethanol, The Chemical Engineering Journal, Netherlands, vol.3, p.103-113, 1990.

COURI, S.; JABLONKA, F. H.; CARVALHO, C. W. P. HARTMAN L. The combined application of extrusion and enzymatic technology for extraction of soya bean. Fett and Lipid. , p.333 - 337, 2001.

CUSSLER, E.L., Diffusion: mass Transfer in Fluid Systems, Cambridge University Press, New York, 1997.

EGGERS, R., SIEVERS, U., STEIN, W. High Pressure Extraction of Oil Seed. Journal of the American Oil Chemists' Society, Hamburg, v. 62,n. 8, p. 1222-1230, Aug. 1985.

FONSECA, H. Sampling plan for the analysis of aflatoxin in peanuts and corn: an update.az. J. Microbiol., v.33, no.2, p.97-105, 2002.

FREITAS, S.P.; HARTMAN, L.; COURI, S. Alternativa biotecnológica ao uso de solventes orgânicos na extração de óleos vegetais, *Óleos & Grãos*, SP, p.50-53, set/out,1996.

GILLIER, P. *El Cacahuete o mani*, Barcelona, Editorial Blume, 110p., 1970.

GUO, G., THOMPSON, K.E., Experimental analysis of local mass transfer in packed beds, Chemical Engineering Science, vol.56, p.121-132, 2001.

HIGLER,A.P., KRISHNA, R., ELLENBERGER, J., TAYLOR, R., Counter-current Operation of a Structured Catalytically Packed-bed Reactor: Liquid Phase Mixing and mass transfer, Chemical Engineering Science, vol.54, p.5145-5152, 1999.

HOSSAIN, M.D.A., YONGE, D.R., Simulating advective-dispersive transport in groundwater: an accurate finite difference model, *Applied Mathematics and Computation*, vol.105, p.221-230, 1999.

HUANG,S., CARR,R. W., A Simple Absorber Dynamics Approach to Simulated Countercurrent moving Bed Reactor Performace, *Chemical Engineering Journal*, vol.82, p.87-94, 2001.

KARNOFSKY, G. Design of Oilseed Extractors I. Oil Extraction. *Journal of The American Oil Chemists' Society*, Pittsburgh, v. 63, n. 8, p. 1111-1114, Aug. 1949.

KREISS, H.A., SCHERER, G., Method of lines for hyperbolic differential equations, *Journal SIAM – Society for Industrial and Applied Mathematics*, vol.29, p.640-646, 1992.

KRUPCZKA, R., ROTKEGEL, A., An Experimental study of diffusional cross-effects in multicomponents mass transfer, *Chemical Engineering Science*, vol.52, p.1007-1017, 1997.

LAFOLIE, F., HAYOT, C., One-dimensional solute transport modeling in aggregated porous media. Model Description and Numerical Solution, *Journal of Hidrology*, v.143, p.43-83, 1993.

LASSERAN, J.C., COURTOIS F.A., CAD- Softwart to improve the Heat Energy Efficiency of Mixed-flow Maize Dryers, *Proceedings of Latin American Technical Meeding on Grain Drying and Storage*, Porto Alegre, Brazil, p.1-17, 1993.

LEE, A.K.K. , Modelling of Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Canola Oilseed in Fixed Beds, *JAOCS*, vol.63, p.921-925, 1986.

MAJUMDAR, G.C., SAMANTA, A.N., SENGUPTA, S.P., Modelling Solvent Extraction of Vegetable Oil in a Packed Bed, *the Journal of the American Oil Chemists' Society – JAOCS*, vol.7, p.971-979, 1995.

MYASAKA, S., MEDINA, J.C., A soja no Brasil, Embrapa, p.916-963, 1981.

OTHMER, D.F., AGARWAL, J.C., Extraction of Soybeans, Chemical Engineering Progress, vol.51, n.8, p.372-378, 1955.

QI, J.S., KRISHNAN, C., Mathematical modeling of continuous cross-flow diffusion-controlled dryers, Chemical Engineering Science, vol.51, p.4769-4780, 1996.

RAMANAD, S. B., RAO, D.P., Modelling and simulation of NO_x absorption into water in a countercurrent flow packed column, Computer & Chemical Engineering, vol.20, p.1059-1063, 1996.

RUMSEY, T.R., ROVEDO, C.O., Two-Dimensional Simulation Model for Dynamics, Computer & Chemical Engineering, vol.20, p.1467-1475, 1996.

RESS, D.A.S., POP, I., Vertical free convection in a porous medium with variable permeability effects, International Journal of Heat and mass Transfer, vol.43, p.2565-2571, 2000.

REVERCHON, E., OSSÊO, L.S. Comparison of Processes for the Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Oil from Soybean Seeds. Journal of the American Oil Chemists' Society, Peoria, v. 71, n. 9, p. 1007-1012, Sep. 1994.

REZENDE, D. F., MACIEL FILHO, R. Estudo Exploratório de Aplicabilidade dos Meios Supercríticos para Extração e Processamento de Óleos Vegetais com Ênfase em Controle Aplicado à Unidade Extratora. Campinas: FEQ, UNICAMP, 1998. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 178p., 1998.

RITTNER, H. Extraction of Vegetable Oils with Ethyl Alcohol, International meeting on Fat and oil technology – Proceedings, 1983. p.17-30.

SALUNKHE, D.K., DESAI, B.B., Postharvest biotechnology of oilseed, Flórida, CRC Press, 264p., 1986.

SANTOS, M. R. Extração enzimática de óleo de amendoim. Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia de Alimentos - UFRRJ, Rio de Janeiro, 27 de julho de 2000.

SOVOVÁ, H., KOMERS, R., KUCERA, J., JEZ, J. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Caraway Essential Oil, Chemical Engineering Science , v. 49, n. 15, p. 2499-2505, Aug. 1994.

STYNES, M., Finite volume methods for convection-diffusion problems, Journal of Computational and Applied Mathematics, vol.63, p.83-90, 1995.

VELOSO, G.O. Modelagem Física e Matemática dos Processos de Extração de Óleos de Soja em Fluxos Contracorrentes Cruzados, Tese de Doutorado, 2003.

VELOSO, G.O., KRIOUKOV, V.G., VIELMO, H.A., Mathematical Modeling of Vegetable Oil Extraction in a Counter-Current Crossed Flow Horizontal Extractor, Journal of food engineering, 2004.

WANG, W., JIA, X., DAVIES, G.A., A theoretical study of unsteady cross-flow filtration using force analysis, Chemical Engineering Journal, vol.60, p.55-62, 1995.

WEISS, E.A., Oilseed crops, London:Logman, 660p., 1983.

ZAMPONI, G. et al., Simulation of the transient behaviour of a stirred liquid/liquid extraction column, Comput Chemical Engineering, vol.20, p.5963-5968, 1996.

www.aboissa.com.br

www.agrolink.com.br

www.br.com.br

www.conab.com.br

(www.eq.ufrj.br/posgraduacao/aulas)

www.ibge.gov.br

www.proamendoim.com.br

www.unica.com.br

Apêndice A

Arquivos de programa para simulação em Matlab