

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	N414r
V.	E.
TEMPO BC/	27680
PROC.	667196
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	8811,00
DATA	21/05/96
N.º CPD	CM 00088487-1

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

N414r

Neves, Guilherme Brígido Metello

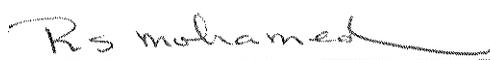
Remoção do colesterol e fracionamento do óleo de manteiga com dióxido de carbono supercrítico /
Guilherme Brígido Metello Neves.--Campinas, SP: [s.n.],
1996.

Orientador: Rahoma Mohamed. ^{SadiK}

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Colesterol. 2. Termodinâmica. 3. Gordura do leite.
4. * Extração supercrítica. I. Mohamed, Rahoma. ^{SadiK}.
II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pelo Eng. Guilherme Metello Neves e aprovada pela banca examinadora em 15 de Abril de 1996.



Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed

Dissertação defendida e aprovada, em 15 de abril de 1996, pela banca examinadora constituída pelos seguintes Professores Doutores:



Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed



Prof. Dr. Watson Loh



Prof. Dra. Maria Helena Andrade Santana

Aos meus pais, Roberto e Suely

Aos meus irmãos, Leonardo e Celso

À Josilene

Agradecimentos

Ao Prof Rahoma, pela dedicação e paciência,

Aos professores da Faculdade de Engenharia Química, pelo conhecimento transmitido,

À todos os funcionários, pelo auxílio,

Aos colegas de turma, pelo apoio e incentivo,

Ao CNPQ, pelo auxílio financeiro.

Resumo

A busca de produtos com baixos teores de gordura vem crescendo entre os consumidores. Com isso, o consumo de leite desnatado tem crescido, com um subsequente aumento na produção da gordura do leite, sub-produto do processo de produção do leite desnatado. Ao mesmo tempo a demanda por gordura do leite não tem aumentado, ao contrário, tem diminuído. Com isso, tem-se gerado um excedente de óleo de manteiga a cada ano. Uma maneira de se amenizar o problema é a criação de novas aplicações para a gordura do leite. Fracionando-se o óleo de manteiga, pode-se obter frações do óleo de propriedades químicas e físicas distintas. Estas frações poderiam vir a ser utilizadas como matéria prima em outras indústrias. A remoção do colesterol da gordura do leite também surge como uma solução no sentido de se tornar os produtos da gordura do leite mais atraentes para o consumo

O objetivo desta tese é o levantamento de dados que permitam compreender e avaliar a potencialidade da extração supercrítica como uma tecnologia viável para a remoção do colesterol e o fracionamento dos triglicerídeos no óleo de manteiga.

Neste trabalho, foram determinadas as solubilidades do colesterol e do óleo de manteiga em CO₂ supercrítico e as seletividades do colesterol em relação aos triglicerídeos do óleo de manteiga, nas temperaturas de 40, 55 e 70° C, e pressões variando de 100 a 360 atm. Os dados foram coletados utilizando um aparelho experimental de extração a altas pressões que permite um controle independente da temperatura e pressão. A seguir, foram realizados fracionamentos do óleo de manteiga onde foram determinadas as composições de colesterol e dos triglicerídeos nas frações coletadas.

Acoplado-se ao processo de extração supercrítica um estágio de adsorção na alumina, foi possível simultaneamente fracionar o óleo de manteiga e remover 97% do colesterol. O processo de adsorção com a alumina não causou alteração nas composições dos triglicerídeos nas frações obtidas.

Por fim foi desenvolvido um modelo termodinâmico que descreve o equilíbrio de fases envolvido no fracionamento do óleo de manteiga. Para a aplicação do modelo, foi utilizado um procedimento que resultou na representação dos mais de 1300 componentes do óleo de manteiga, por somente 14 famílias de triglicerídeos, cujas propriedades críticas foram estimadas de dados experimentais e correlações disponíveis na literatura. O modelo termodinâmico empregou a equação volumétrica de estado de Peng-Robinson.

Utilizando este modelo, foi possível correlacionar dados da literatura de distribuição das composições dos triglicerídeos na fase supercrítica em equilíbrio com a fase líquida do sistema óleo de manteiga/CO₂. A seguir, utilizou-se o modelo para prever as frações molares dos triglicerídeos nos experimentos realizados neste trabalho. Com exceção dos triglicerídeos de alto peso molecular o modelo previu de maneira satisfatória as frações molares dos triglicerídeos na fase supercrítica.

Espera-se que este trabalho possa contribuir no fornecimento de subsídios que permitam o desenvolvimento de processos para a remoção do colesterol e fracionamento do óleo de manteiga com fluidos supercríticos.

Palavras-chave: CO₂ Supercrítico, Óleo de manteiga, Colesterol, Propriedades Críticas, Fracionamento do óleo de Manteiga, Modelo Termodinâmico.

Sumário

Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Sumário	vi
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	x
Capítulo 1: Introdução	1
Capítulo 2 : Revisão Bibliográfica	
2.1 - Extração Supercrítica	12
2.2 - Laticínios, Óleo de Manteiga e Colesterol	18
2.3 - Fracionamento do Óleo de Manteiga e Remoção do Colesterol	22
2.4 - Triglicerídeos	25
2.5 - Modelagem Termodinâmica de Sistemas com Fluidos Supercríticos	30
Capítulo 3 : Métodos Experimentais	33
Capítulo 4 : Experimentos	49
Capítulo 5 : Resultados Experimentais	53
Capítulo 6 : Modelagem Termodinâmica do Fracionamento do Óleo de Manteiga	
6.1 Triglicerídeos	76
6.2 Modelo Termodinâmico	83
6.3 Cálculo do Equilíbrio de Fase do Sistema Óleo de Manteiga/CO ₂	88
Capítulo 7 : Conclusões e Recomendações	
7.1 Conclusões	107
7.2 Recomendações	108

Apêndice A : Determinação de Propriedades Críticas	
A.1 - Correlação de Joback	110
A.2 - Correlação de Twu	112
A.3 - Fator Acêntrico	114
A.4 - Propriedades Críticas dos Triglicerídeos pelos Métodos de Twu e Joback	115
Apêndice B : Procedimentos de Operação do Sistema de Extração Supercrítica	119
Apêndice C : Matriz de Sensibilidade	125
Apêndice D: Tabelas	133
Abstract	142
Capítulo 8 : Referências Bibliográficas	144

Lista de Figuras

Figura 1.1 Derivados do Leite	1
Figura 1.2 Estrutura Molecular do Colesterol	2
Figura 1.3 Diagrama PxT para o dióxido de carbono.	4
Figura 1.4 Solubilidade do Naftaleno sólido no dióxido de carbono supercrítico	5
Figura 1.5 Fluxograma de um Típico Processo Industrial de Extração Supercrítica.	7
Figura 1.6 Estrutura da Alumina	9
Figura 1.7 Estereoquímica do Colesterol	10
Figura 2.1 A quebra de um triglicerídeo em glicerol mais sais de ácidos graxos (Morrison e Boyd, 1961)	25
Figura 2.2 Fórmula estrutural de um triglicerídeo saturado genérico	25
Figura 2.3 Estereoquímica de uma molécula de triglicerídeo (Fennema, 1985)	26
Figura 3.1 Sistema de Extração Supercrítica	33
Figura 3.2 Fluxograma do Sistema de Extração Supercrítica	34
Figura 3.3 Bombas Micrométricas	36
Figura 3.4 Extrator Simples	39
Figura 3.5 Extrator com agitação	40
Figura 3.6 Separador	44
Figura 3.7 Painel de controle	45
Figura 5.1 Rendimentos da extração do óleo de manteiga com baixos volumes de CO ₂	53
Figura 5.2 Solubilidade do óleo de manteiga no CO ₂ supercrítico	54
Figura 5.3 Extrações do colesterol com baixos volumes de CO ₂	55
Figura 5.4 Teores de colesterol nos extratos do óleo de manteiga	56
Figura 5.5 Solubilidades do colesterol no CO ₂ supercrítico	57
Figura 5.6 Comparação das solubilidades do colesterol segundo vários autores	58

Figura 5.7 Coeficientes de partição do colesterol puro e do óleo de manteiga	60
Figura 5.8 Rendimentos das extrações do óleo de manteiga com grandes volumes	62
Figura 5.9 Extrações do colesterol do óleo de manteiga com grandes volumes	63
Figura 5.10 Variações nos teores de colesterol das frações obtidas a 172 bar com volumes grandes de CO ₂	64
Figura 5.11 Teor de colesterol no refinado a medida que se passa CO ₂	65
Figura 5.12 Solubilidade da tricaprilina no CO ₂ supercrítico	66
Figura 5.13 Rendimentos das extrações do óleo de manteiga com e sem alumina	68
Figura 5.14 Óleo extraído no primeiro extrator e teor de colesterol nas frações	69
Figura 6.1 Cromatograma do óleo de manteiga obtido por cromatografia gasosa (Kaufmann, 1982)	81
Figura 6.2 Temperaturas críticas dos triglicerídeos pela correlação de Twu	90
Figura 6.3 Pressões críticas dos triglicerídeos pela correlação de Twu	90
Figura 6.4 Fatores acêntricos dos triglicerídeos	91
Figura 6.5 Algoritmo do cálculo do equilíbrio líquido/vapor	97
Figura 6.6 Temperaturas Críticas ajustadas dos triglicerídeos	99
Figura 6.7 Composição do óleo de manteiga de Arul	103
Figura 6.8 Solubilidade dos triglicerídeos a 120 bar e 50°C	103
Figura 6.9 Solubilidade dos triglicerídeos a 160 bar e 50°C	104
Figura 6.10 Solubilidade dos triglicerídeos a 200 bar e 50°C	104
Figura 6.11 Solubilidade dos triglicerídeos a 330 bar e 50°C	105
Figura 6.12 Composição do óleo de manteiga do presente trabalho	105
Figura 6.13 Solubilidade dos triglicerídeos a 276 bar e 40°C	106

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 Propriedades Físicas do CO ₂ (Fillipi, 1982)	8
Tabela 2.1 Propriedades Críticas de alguns compostos(Reid et al., 1988)	12
Tabela 2.2 Processos e Plantas de Escala Comercial de Extração com CO ₂ Supercrítico (Young, 1994).	15
Tabela 2.3 Composição da Gordura do Leite (Fennema, 1985)	19
Tabela 2.4 Teor de Colesterol nos Derivados do Leite (Freeley et al., 1972)	20
Tabela 2.5 Principais ácidos graxos das gorduras (Fennema, 1985)	26
Tabela 2.6 Composição da gordura intacta e das posições 1, 2 e 3 (Pitas, 1967)	27
Tabela 4.1 Propriedades físicas da alumina utilizada	52
Tabela 4.2 Propriedades químicas da alumina utilizada	52
Tabela 5.1 Concentrações dos triglicerídeos nas frações obtidas a 40°C e 276 bar	70
Tabela 5.2 Razões entre as composições dos triglicerídeos nas frações e as composições no óleo inicial.	71
Tabela 5.3 Frações onde as concentrações dos triglicerídeos são máximas.	72
Tabela 5.4 Concentrações dos triglicerídeos nas frações obtidas com alumina	73
Tabela 5.5 Razões entre as composições das frações e do óleo inicial.	74
Tabela 5.6 Frações onde as concentrações dos triglicerídeos são máximas.	75
Tabela 6.1 Principais triglicerídeos da gordura do leite	77
Tabela 6.2 Pressões de vapor de triglicerídeos com 42 carbonos (Perry et al., 1949)	78
Tabela 6.3 Pressões de vapor de triglicerídeos com 48 carbonos (Perry et al., 1949)	78
Tabela 6.4 Solubilidade do óleo de manteiga no CO ₂ supercrítico (Arul et al., 1994)	92
Tabela 6.5 Composições das frações do óleo de manteiga (Arul et al., 1994)	92
Tabela 6.6 Solubilidades dos triglicerídeos no dióxido de carbono supercrítico	93

Tabela 6.7 Variáveis conhecidas no experimento de arul	94
Tabela 6.8 Ajustes nas Temperaturas Críticas	98
Tabela 6.9 Erros da Extrapolação dos resultados ajustados	100

Capítulo 1 : Introdução

Do processo de desnatamento do leite obtém-se dois produtos simultaneamente, o leite desnatado e o creme (Figura 1). O creme, matéria prima do óleo de manteiga, sempre foi o produto principal do leite, com o leite desnatado um subproduto (Williams, 1989). No entanto, esta situação vem se modificando. A preocupação das pessoas com a forma física e a saúde vem causando um aumento no consumo de produtos de baixo teor de gordura, entre eles o leite desnatado. A consequência desta mudança no consumo é o aumento da produção do creme acompanhando a nova demanda para o leite desnatado.

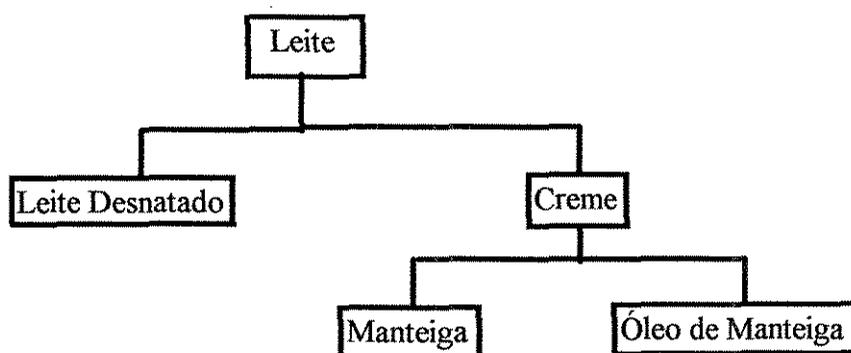


Figura 1.1 Derivados do Leite

A principal aplicação do creme está na produção da manteiga. O creme que não é transformado em manteiga para consumo é utilizado na produção do óleo de manteiga. Este último pode ser usado na recombinação do leite e de produtos do leite, como uma gordura para fritura e como matéria prima para outras indústrias de alimentos, como por exemplo as indústrias de cozimento.

Uma outra preocupação dos consumidores é o alto teor de colesterol nos alimentos. O colesterol é um esteroide de fórmula $C_{27}H_{45}OH$ (Figura 1.2) bastante presente na dieta alimentar.

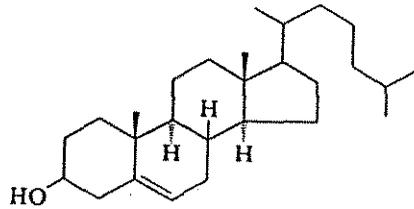


Figura 1.2 Estrutura Molecular do Colesterol (Fennema, 1985)

O colesterol possui algumas funções importantes no nosso organismo: é um precursor dos ácidos biliares, hormônios esteroidais, e, pró-vitamina D_3 , sendo parte dele produzida pelo próprio organismo. O excesso de colesterol, no entanto, é indicado como a causa de doenças coronárias e alguns tipos de câncer. O excesso de colesterol no sangue, por exemplo, pode precipitar nas veias, bloqueando a passagem de sangue (Allinger, 1978).

Esta mudança nos hábitos alimentares tem afetado sensivelmente o consumo de manteiga; que com uma alta concentração de gordura e de colesterol tem perdido espaço para as margarinas pois possuem menor teor de colesterol e de ácidos graxos saturados além de serem pastosas na temperatura de refrigeração.

Uma consequência imediata deste fato é o aumento da produção do óleo de manteiga. Devido a limitadas aplicações deste óleo, grande parte deste não é utilizada. Com isso, a quantidade excedente de óleo de manteiga tem crescido cada vez mais a cada ano. Nos Estados Unidos o excedente de óleo de manteiga foi de 154 mil toneladas no ano de 1990, e, a previsão para o ano 2000 é de um excedente de 544 mil toneladas (Rizvi et alli, 1995). Uma solução imediata para este problema seria a criação de novas aplicações para o creme ou para o óleo de manteiga.

Para concorrer com as margarinas, os produtores de derivados de leite criaram as pastas produzidas a partir do creme de leite e óleos vegetais. Estas pastas fazem concorrência com a manteiga reduzindo o seu consumo e aumentando ainda mais a quantidade de óleo de manteiga excedente.

O óleo de manteiga possui características físicas que se pensado como uma entidade única possui aplicações limitadas. No entanto, se este for fracionado pode ser utilizado para uma variedade de aplicações. Frações do óleo de manteiga recombinadas podem produzir um óleo de alto ponto de fusão, de potencial aplicação em várias indústrias de alimentos, como por exemplo, indústrias de chocolates, substituindo a manteiga de cacau. Um óleo mais leve pode ser utilizado para a fabricação de uma manteiga mais pastosa na temperatura de refrigeração.

Um processo paralelo que vem sendo estudado de forma a aumentar o consumo de manteiga, derivados do creme e do óleo de manteiga é a remoção do colesterol. No momento existem três tecnologias que envolvem a remoção do colesterol do óleo de manteiga: (1) o processo ômega, que envolve o arraste a vapor (Bradley, 1989); (2) adsorção usando ou saponina e/ou ciclodextrina e Celite[®] como auxiliar de filtração (Kieckbusch e Mohamed, 1993); e (3) extração supercrítica utilizando CO₂ como solvente (Bradley, 1989). A destilação com arraste a vapor e a adsorção apresentam a vantagem do uso de equipamentos convencionais, no entanto causam alterações secundárias no produto final (Haberstroh e Morris, 1991).

O processo de extração supercrítica consiste em se utilizar um gás a alta pressão. Quando um gás está acima da sua temperatura e pressão crítica diz-se que este não é um gás, nem um líquido, mas um **Fluido Supercrítico**. Uma característica do fluido supercrítico, além de densidades próximas a de líquido, é a alta compressibilidade que este possui próximo ao

ponto crítico. Isto é, com pequenas variações na pressão ou na temperatura tem-se uma alta variação na densidade. A Figura 1.3 ilustra melhor este fenômeno para o dióxido de carbono. As linhas retas do gráfico são curvas de densidades constantes. São mostradas curvas para as densidades de 100 g/l a 1200 g/l. Observa-se que a medida que essas retas vão se aproximando do ponto crítico vão ficando mais próximas umas das outras.

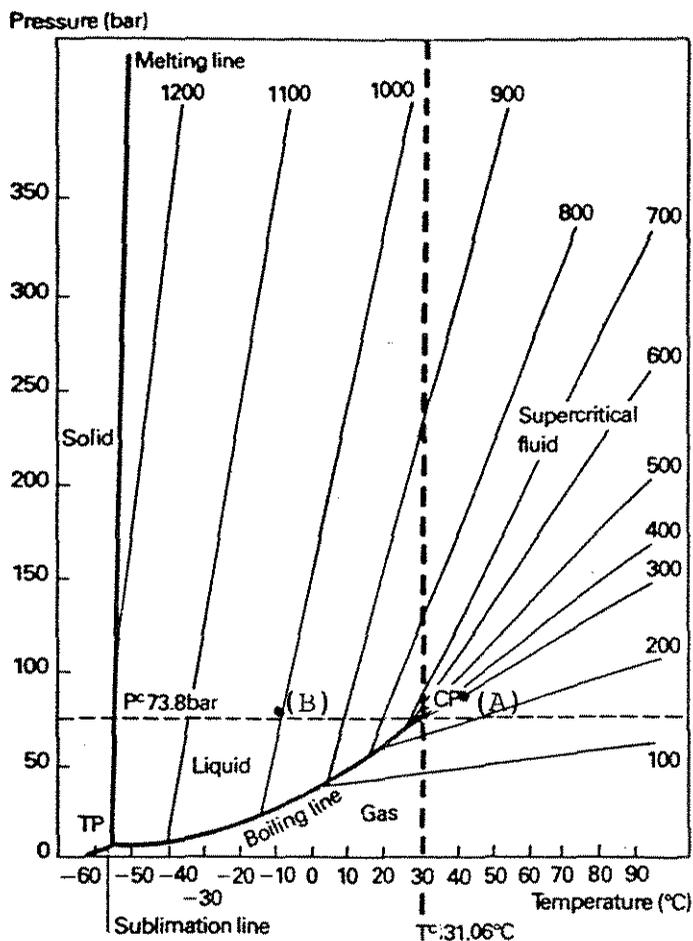


Figura 1.3 Diagrama P x T para o dióxido de carbono (Broglie, 1982).

No ponto (A), 40°C e 85 bar, portanto na região supercrítica, a densidade é de 300 g/l. Se a pressão for aumentada para 125 bar, mantendo-se a temperatura constante, a densidade passará para 700 g/l. No entanto, no ponto (B), -10°C e 85 bar, na região onde o fluido está na fase líquida, a densidade é de 1010 g/l. Se a pressão for elevada para 125 bar a densidade passará para 1020 g/l. Enquanto o ponto (A), próximo ao ponto crítico, sofreu uma variação

de 400 g/l, uma mudança relativa de 130%, na região de fase líquida esta variação foi de apenas 10 g/l, (uma mudança relativa de 1%) para a mesma mudança na pressão. Um fluido supercrítico possui, portanto, densidades elevadas (próximas as densidades da fase líquida) com a vantagem de se poder modificar esta densidade com pequenas mudanças na temperatura ou na pressão. Espera-se, portanto, que um determinado gás adquira poder de solvência cada vez maior na medida que a pressão aumenta na região supercrítica.

A Figura 1.4 apresenta os resultados obtidos para um sistema binário de um sólido (naftaleno) e um gás (CO_2).

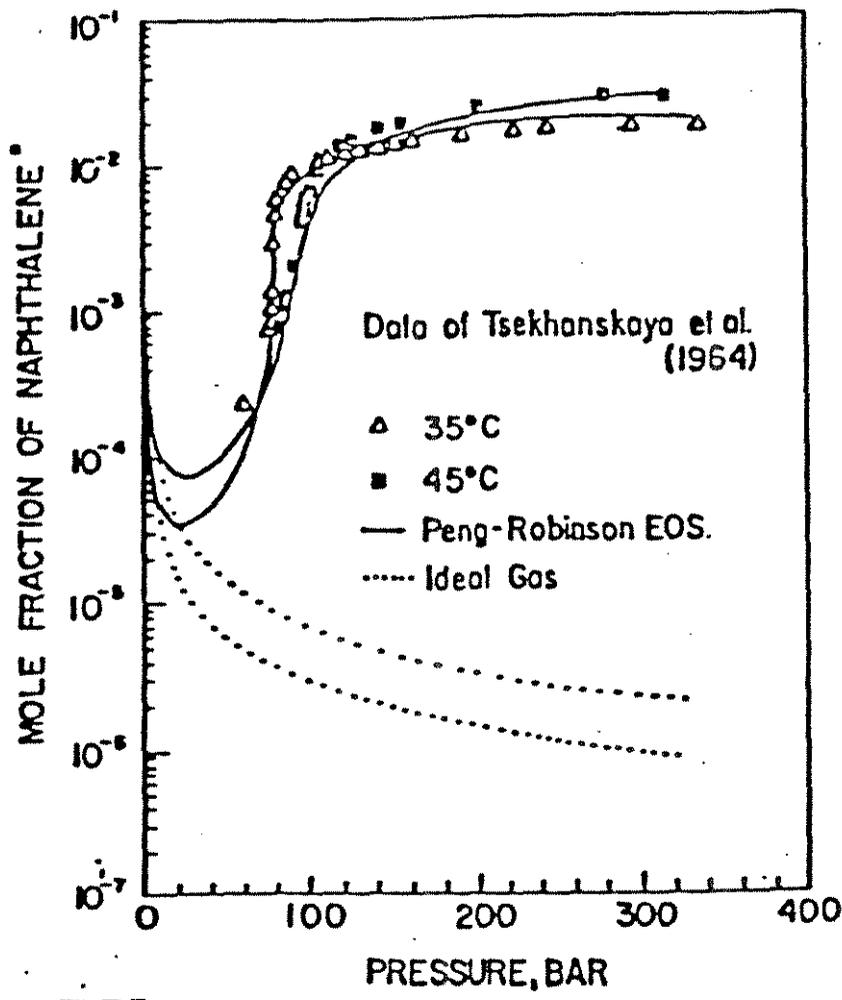


Figura 1.4 Solubilidade do naftaleno sólido no CO_2 Supercrítico (Kieckbusch, 1993).

A solubilidade do sólido no gás passa por uma mudança abrupta e grande na medida que a pressão aumenta justamente acima da pressão crítica do gás. Quando a temperatura é de 35°C e a pressão é de 40 bar a solubilidade do naftaleno no CO₂ supercrítico é de 5x10⁻⁵. Se a pressão é elevada para 120 bar esta se eleva para 1x10⁻². Esta última corresponde a mais de 3 ordens de magnitude maior que a solubilidade obtida do comportamento ideal (curva pontilhada). Observa-se neste caso um aumento de 200 vezes na solubilidade do naftaleno. Ao mesmo tempo a densidade passou de 100 para 850 g/l, um aumento de 8,5 vezes.

Na Figura 1.4 observam-se três regiões distintas. Uma primeira, nas pressões baixas (de 0 a 30 bar), que apresenta valores de solubilidades bem baixos. A segunda região, de 30 a 130 bar, ocorre próximo ao ponto crítico e é caracterizada por uma grande variação na solubilidade. Nesta região é possível ocorrer uma diminuição na solubilidade com o aumento da temperatura (comportamento retrógrado). Uma terceira região, nas pressões altas, superiores a 130 bar, apresenta um faixa com solubilidades altas e variando pouco com a pressão ou temperatura.

Debenedetti e Mohamed (1988) avaliaram as variações no volume, entalpia e entropia quando se adicionava uma molécula de soluto em um fluido supercrítico, para vários solutos e solventes e propuseram uma explicação, que se baseia em agrupamentos moleculares, para o acentuado aumento na solubilidade de certos solutos em fluidos supercríticos.

Para pares como o naftaleno/CO₂, onde se observa um aumento na solubilidade bastante superior ao aumento na densidade, os valores encontrados para as propriedades parciais molares por mol de solvente citadas acima se aproximam dos valores encontrados quando se realiza a condensação do CO₂ gasoso a temperatura abaixo da temperatura crítica. Este resultado sugere que ao se adicionar o naftaleno no CO₂ SC ocorre uma condensação induzida das moléculas de CO₂ na superfície do naftaleno, originando o que foi denominado de

O processo é formado basicamente por um extrator, um separador, uma bomba de alta pressão e uma válvula redutora de pressão com sistema de aquecimento e trocadores de calor na entrada do extrator e separador.

Se é desejada a extração seletiva de um dado componente X de uma mistura, então numa primeira etapa pode-se colocar o extrator para trabalhar na região três, de solubilidades altas, e próximo a fronteira com a região dois.

O componente X passará, no extrator, da mistura para a fase do fluido supercrítico junto com todos os componentes que possuem solubilidades altas nestas condições. Restará na mistura inicial apenas os compostos que possuem solubilidades baixas nas condições de operação. A seguir, o fluido supercrítico é conduzido ao separador. Este estará sendo operado na região um, próximo a fronteira da região dois. Neste ponto, o produto X possui uma solubilidade baixa e precipitará. O produto X pode também ser recuperado da fase do fluido supercrítico pelo aumento da temperatura, explorando o comportamento retrógrado mostrado na região dois.

Em relação às propriedades de transporte, o fluido supercrítico possui uma viscosidade bem menor que um líquido e uma difusividade também bastante superior à da fase líquida, como pode ser observado pela Tabela 1.1.

Tabela 1.1 Propriedades Físicas do CO₂ (Filippi, 1982)

Propriedade Física	líquido	fluido supercrítico	gás
densidade (g/cm ³)	1.0	0.2-0.7	0.001
viscosidade (cP)	0.5-1.0	0.05-0.10	0.01
Difusividade (cm ² /s)	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴ -10 ⁻³	10 ⁻¹

A taxa de transferência de massa é portanto significativamente maior quando se utiliza um fluido supercrítico do que quando se utiliza um solvente líquido. O fluido consegue penetrar com muito mais facilidade em um sólido poroso que um líquido. Esta característica possui a facilidade de em processos industriais não ser necessário as típicas etapas de preparação do material extraído com granulometrias específicas antes de uma extração.

Para uma separação e fracionamento mais efetiva estão surgindo atualmente novos processos utilizando o fluido supercrítico acoplados a outros processos de separação como, por exemplo, processos de adsorção.

No caso do colesterol de produtos lácteos, observa-se que o colesterol, um esteroide de fórmula $C_{27}H_{45}OH$, Figura 1.1, possui um grupo $-OH$ que possui uma alta densidade de carga negativa, possivelmente maior que o grupo $R-O-C(=O)-R'$, presente nos triglicerídeos. Sendo assim, o colesterol será mais fortemente adsorvido por um adsorvente polar que os triglicerídeos da gordura do leite. Exemplos de adsorventes polares são a sílica gel e a alumina.

A alumina calcinada possui a estrutura octaédrica (Satterfield, 1980), como mostrada na Figura 1.6.

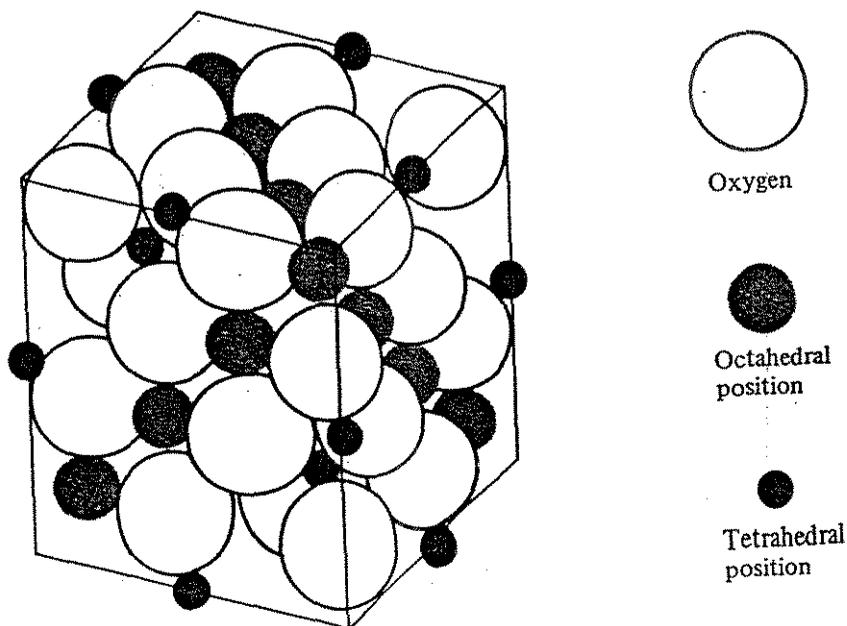


Figura 1.6 Estrutura da Alumina (Satterfield, 1980).

Os átomos de alumínio são fortemente eletropositivos, possuindo carga +3. Sendo assim os átomos de alumínio formam sítios positivos na superfície da alumina que atraem grupos eletronegativos, como o grupo -OH do colesterol e o grupo R-O-C(=O)-R'. O colesterol apresenta também uma estereoquímica que facilita bastante esta adsorção (Figura 1.7), pois o grupo OH está localizado na extremidade da molécula. Caso o grupo OH se localiza-se no meio da molécula ocorreria a dificuldade deste se acoplar a superfície da alumina.

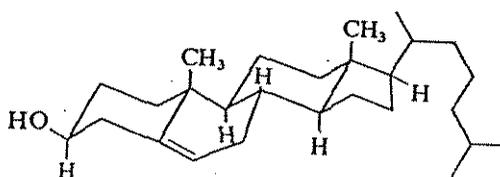


Figura 1.7 Estereoquímica do colesterol (Allinger, 1978).

Especificamente o trabalho objetiva estudar o comportamento do colesterol e triglicerídeos no processo de Fracionamento do Óleo de Manteiga com CO₂ Supercrítico. A tese também contempla a investigação de acoplamento da extração a novos processos, que utilizam CO₂ supercrítico, e que possam simultaneamente fracionar o óleo de manteiga e remover o colesterol.

O Capítulo II corresponde a Revisão da Literatura onde são discutidos os principais trabalhos publicados na área de extração supercrítica e apresentados os fundamentos básicos para uma maior compreensão deste processo. A seguir apresenta-se um levantamento dos principais trabalhos publicados sobre fracionamento do óleo de manteiga e remoção do colesterol que envolvem o uso de fluido supercrítico. Os conceitos básicos que envolvem o óleo de manteiga são apresentados em uma terceira etapa. Finalizando, são discutidos os trabalhos sobre modelagem termodinâmica de sistemas envolvendo moléculas grandes e fluido supercrítico.

No Capítulo III é feita a descrição do sistema de extração supercrítica utilizado nos experimentos, os procedimentos desenvolvidos para operá-lo e os métodos analíticos usados.

No Capítulo IV é feita a descrição dos experimentos realizados.

No Capítulo V são apresentados os dados experimentais de solubilidade do óleo de manteiga no CO₂ supercrítico, os dados de composição do colesterol nas frações obtidas, a solubilidade do colesterol e tricaprilina no CO₂ supercrítico. São realizados fracionamentos do óleo de manteiga com e sem o uso da alumina, onde são determinadas as composições do colesterol e triglicerídeos no óleo de manteiga.

No Capítulo VI apresenta-se a composição calculada do óleo de manteiga e discute-se o conceito de família de triglicerídeos. Faz-se uma discussão sobre o procedimento para se calcular o equilíbrio do sistema óleo de manteiga/CO₂. Em seguida, são determinadas as propriedades críticas das famílias. Utilizando as correlações desenvolvidas para as propriedades críticas, calculam-se as composições dos triglicerídeos na fase supercrítica. Uma vez que a alumina causa uma alteração não significativa no fracionamento do óleo de manteiga, o procedimento de cálculo utilizado se mostrou uma ferramenta no estudo do fracionamento com alumina.

No Capítulo VII são apresentadas as principais conclusões e recomendações.

Capítulo 2 : Revisão Bibliográfica

2.1 Extração Supercrítica

2.1.1 Solventes Supercríticos

Em princípio qualquer fluido acima do ponto crítico pode ser utilizado como solvente na operação de extração supercrítica. Apresenta-se na Tabela 2.1 as propriedades críticas de alguns compostos que se mostram como candidatos a projetos atuais e futuros de extração supercrítica.

Tabela 2.1.1 Propriedades Críticas de alguns compostos (Reid et al., 1988).

Solvente	Temperatura Crítica (°C)	Pressão Crítica (bar)
Dióxido de Carbono	31,1	72,8
Etano	32,3	48,2
Etileno	9,3	49,7
Propano	96,7	41,9
Propileno	91,9	45,6
Ciclohexano	280,3	40,2
Isopropanol	235,2	47,0
Benzeno	289,0	48,3
Tolueno	318,6	40,6
p-Xileno	343,1	34,7
clorotrifluorometano	28,9	38,7
triclorofluorometano	198,1	43,5
Amônia	132,5	111,3
Água	374,2	217,6

O dióxido de carbono supercrítico apresenta muitas vantagens em relação a outros fluidos supercríticos. Seguem-se abaixo as principais vantagens:

- custo - Uma prova de que o seu custo não inviabiliza os negócios é o fato dele ser utilizado em muitas plantas industriais.
- toxicidade - O dióxido de carbono está presente em bebidas como refrigerantes e cervejas, não sendo tóxico a qualquer concentração. Este fato tem repercussão em três aspectos: em primeiro lugar melhora a aceitação do produto pelo consumidor. Em segundo lugar evita acidentes nas instalações das fábricas. Em terceiro lugar não danifica o meio ambiente ao redor da fábrica. Muitas legislações que regulam os níveis aceitáveis de poluição das fábricas tem se modificado tornando-se cada vez mais exigentes, e obrigando muitas indústrias a reduzirem a quantidade de poluentes das fábricas.
- Inflamabilidade - uma preocupação muito grande nas empresas nos dias de hoje é a prevenção de acidentes. A utilização de um produto inflamável requer muitos cuidados para que se evite acidentes que venham a causar danos, aos seus empregados, aos equipamentos, e a imagem da empresa. Um solvente inflamável requer equipamentos de segurança, treinamento de pessoal e um custo maior no seguro contra acidentes, significando um gasto maior no processo industrial.
- Resistência a corrosão - Um produto corrosivo exige um custo maior na fabricação de equipamentos, chapas de aço de maior espessura são necessária, ou algum tipo de liga mais cara, muitas vezes causando uma dificuldade maior na usinagem destas peças. Exige também um custo maior de manutenção. Frequentemente deve-se trocar partes de equipamentos que estão corroídas, causando as vezes uma redução na produção industrial.

- Possui uma temperatura crítica baixa - Muitos compostos orgânicos de interesse em uma extração supercrítica são termosensíveis. A temperatura crítica do CO₂ é de 31,1°C e permite que se extraia muitos compostos sem que ocorram as suas degradações térmicas.

2.1.2 Aplicações Atuais da Extração com Fluidos Supercríticos

Na última década numerosos laboratórios de pesquisas, industriais e acadêmicos tem investigado os fundamentos e aplicações em processos de fluidos supercríticos como solventes. A base de artigos "Food Science" relata 425 artigos sobre extração com fluidos supercríticos publicados de 1969 a dezembro de 1995. McHugh e Krukoni (1986) em seu livro "Supercritical Fluid Extraction - Principles and Practice" apresentam uma série de aplicações que tem sido investigadas e um grande número de referências que utilizam fluido supercrítico na extração de produtos naturais. Somente sobre descafeinização do café são citadas 19 patentes e mais 24 patentes sobre extração de outros tipos de materiais vegetais e animais. Entre eles incluem a extração de gorduras e óleos de produtos vegetais e animais com fluidos supercríticos (Zosel, 1982), extração de aromas (Schultz, 1969). Krukoni et al. (1979) utilizaram CO₂ supercrítico na extração de agentes quimioterapêuticos. Hierro e Santa Maria (1993) apresentam uma revisão sobre trabalhos envolvendo a extração de gorduras vegetais e animais com CO₂ supercrítico.

Muitas investigações sobre o uso de fluidos supercríticos nas extrações de produtos naturais já se tornaram processos industriais em várias partes do mundo. A extração de produtos naturais com CO₂ supercrítico se iniciou na Alemanha com a extração da cafeína do café (McHugh e Krukoni, 1986). Este processo é interessante pois obtém-se não só o café descafeinado, mas também a cafeína que é utilizada em indústrias de bebidas. A Tabela 2.2 mostra algumas indústrias que operam com fluido supercrítico em nível comercial.

Tabela 2.1.2 Processos e Plantas de Escala Comercial de Extração com CO₂ Supercrítico (Young, 1994).

Processo	empresa	local
Descafeinização do café	Kaffee HAG AG	Alemanha
“	General Foods	Texas, USA
“	Hermsen	Alemanha
“	SKW-Tronstberg	Itália
Descafeinização do chá	SKW-Tronstberg	Alemanha
Ácidos Graxos da Cevada Usada	Marbert Gmbh	Alemanha
Extração da Nicotina	Philip Morris	Virginia, USA
Extração do Óleo do Resíduo da Rosa	Kerr-Mcgee	USA
Extração do Lúpulo	Pfizer Hops Extraction	Nebraska
“	Hopfenextraktion HVG, BarthRaiser & Co.	Alemanha
“	Hops Extraction Corp. of America	Washington, USA
“	J. I. Haas, Inc.	Washington, USA
“	Carlton & United Breweries, Ltd.	Austrália
Extração do Lúpulo e Condimentos	SKW-Trostberg	Alemanha
Extração de Condimentos	Camilli Albert & Louise	França
Aromas e Condimentos	Flavex Gmbh	Alemanha
Óleo de Milho	Mohri Oil Mills	Japão
Extração da cor da Pimenta vermelha	Mohri Oil Mills	Japão
“	Fuji Flavors	Japão
“	Sumitomo Seiko	Japão
“	Yasuma	Japão
“	Hasegawa Koryo	Japão
“	Takasago Foods	Japão

Na Figura 1.5 apresentou-se um diagrama de fluxo simplificado de uma planta típica de extração com fluido supercrítico. Uma planta semelhante é usada para descafeinização do café (Young, 1994). O extrator é carregado com os grãos de café e posteriormente selado. O ar no seu interior é purgado usando-se CO₂ a baixa pressão. O CO₂ líquido reciclado passa por uma série de bombas de alta pressão e um trocador de calor, quando atinge a pressão de 193 bar e temperatura de 79°C. A seguir o CO₂ supercrítico atravessa o extrator e dissolve a cafeína do grão. O fluido supercrítico passa, então, por uma válvula de redução de pressão e por um trocador, onde o CO₂ deixa o estado supercrítico e passa ao estado gasoso com 62 bar e 79°C. O extrato sai da fase gasosa e precipita no fundo do separador, onde periodicamente é recolhido. O CO₂ é resfriado em uma série de trocadores de calor e é posteriormente recolhido na forma líquida em um tanque para posterior reutilização.

2.1.3 Outras Aplicações de Fluidos Supercríticos

Freqüentemente consegue-se uma boa seletividade do material a ser extraído quando se trabalha em condições de pressão e temperatura onde o poder de solvência do fluido supercrítico é baixo. Com isso, exige-se que quantidades muito grandes de fluido supercrítico sejam usadas, inviabilizando o processo. Uma solução para este problema é acoplar o processo de extração supercrítica a outros processos de separação, de forma a se obter solubilidades e seletividades altas.

Shishikura et al. (1986) utilizaram sílica-gel e carbono ativado em um segundo extrator para a adsorção do colesterol do óleo de manteiga. O óleo é extraído no primeiro extrator com fluido supercrítico e a seguir este é conduzido a um extrator com sílica, onde o colesterol é adsorvido. Teja et al. (1988) utilizaram uma membrana de troca iônica para separar a monocrotalina de sementes da *crotalaria spectabilis*.

A sílica gel é de longe o adsorvente mais utilizado na cromatografia líquida, embora um pouco de alumina ainda seja usado. Quando o material é fortemente adsorvido pela sílica gel o uso da alumina pode apresentar vantagens na seletividade(Snyder, 1988).

A alumina é um óxido de fórmula $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, é produzida pelo processo Bayer, que consiste em se dissolver a alumina da bauxita em soda caustica a alta temperatura, e, a seguir o licor verde, como é conhecido o líquido, é filtrado e resfriado, causando a precipitação da alumina hidratada.. Posteriormente ela é lavada e secada e por fim calcinada a temperatura bem alta, superior a $1000^\circ C$, onde são retiradas as moléculas de água ficando somente o óxido de alumínio. As principais impurezas da alumina são o óxido de sódio, Na_2O , proveniente da soda caustica, e as impurezas provenientes da bauxita: os orgânicos, que estão incluídos na classificação LOI (Lost on Ignition), o óxido de ferro, Fe_2O_3 , e o óxido de sílica, SiO_2 ,

2.2 Laticínios, Óleo de Manteiga e Colesterol

A principal matéria prima para a produção da manteiga é o creme. O creme corresponde ao que é conhecido popularmente como a nata do leite. As etapas para a produção da manteiga são (Santos, 1973):

1. Desnatamento do leite e obtenção do creme;
2. Classificação do creme, padronização de gordura e acidez;
3. Pasteurização, arejamento e esfriamento;
4. Batedura e lavagem;
5. Malaxagem;
6. Embalagem, conservação e armazenamento da manteiga.

Destacam-se neste processo duas etapas principais: o Desnatamento e a Batedura. Nas manteigas feitas em casa ou em muitas fazendas o desnatamento é feito pela decantação e remoção da nata. Nas indústrias de leite são usadas as desnatadeiras.

A desnatadeira é uma centrífuga onde o creme é separado do leite saindo pela lateral do tanque e o leite desnatado sai pelo meio do tanque. Na etapa de desnatamento um rendimento normal aproximado é de 10% de creme, com 40 % de gordura, e 90 % de leite desnatado sem gordura.

A batedura é o processo que provoca a inversão das fases: o creme, ou emulsão de gordura em água, transforma-se em manteiga, emulsão de água em gordura. Nesta etapa

muitos glóbulos, contendo gordura em parte sólida e em parte líquida, são arrebatados por ação das batidas. A gordura libertada passa a servir como cimento para reunião dos glóbulos que permanecem inteiros. A massa aglutinada desta forma vem a ser a manteiga, que se separa no sobrenadante. O teor de gordura na manteiga final é na ordem de 80 %.

Para se produzir o óleo de manteiga a partir do creme, aquece-se o creme em trocadores de calor e a seguir reduz-se a pressão em tanques concentradores, onde se remove toda a água. Na última etapa é feita uma filtração a vácuo com o creme a 90°C.

O óleo de manteiga é um produto obtido exclusivamente do leite, creme ou manteiga, pela remoção de praticamente toda a água e material livre de gordura em base seca (Lehmann, 1988).

Na Tabela 2.3 é apresentada a composição média da gordura do Leite (Fennema, 1985).

Pode-se observar que esta é composta quase que totalmente de triglicerídeos.

Tabela 2.3 Composição da Gordura do Leite (Fennema, 1985)

Lipídio	%(peso)
Triglicerídeos	97-98
diglicerídeos	0.3-0.6
monoglicerídeos	0.02-0.04
ácidos graxos livres	0.1-0.4
esteróis livres	0.2-0.4
fosfolípidios	0.2-1.0
hidrocarbonetos	Traços
ésteres de esterol	Traços

O colesterol está presente na gordura do leite de três formas: livre, esterificado e ligado a lipoproteínas dos glóbulos de gordura (Jenness e Patton, 1959; Thompson et al, 1961). No entanto quase todo está na forma livre, 85% (Jensen et al, 1990).

Dos esteróis livres presentes no óleo de manteiga o colesterol corresponde a maioria, 95% (McCarthy et al, 1964).

Na Tabela 2.4 é mostrada a concentração de colesterol na gordura presente em alguns derivados lácteos. Embora o teor de colesterol por gordura no leite desnatado seja alto a quantidade de gordura no leite desnatado é muito baixa devido a proporção menor de gordura. Sendo assim, o teor de colesterol por grama no leite desnatado também é baixo.

Tabela 2.4 Teor de Colesterol nos derivados do leite (Freeley et al, 1972).

Derivado	mg colesterol /g gordura
Leite integral	4
Creme de Leite	3,65
Manteiga	3,09
Leite Desnatado	20
Óleo de Manteiga	2,45

2.3 Fracionamento do Óleo de Manteiga

As primeiras tentativas de se fracionar o óleo de manteiga com CO₂ supercrítico foram relatadas por Kaufmann et al. em 1982. Neste trabalho os autores reportam ter conseguido obter frações ricas em triglicerídeos de cadeias longas e curtas. Os experimentos foram realizados a uma pressão de 200 bar e uma temperatura de 80 °C. A primeira fração correspondeu a 20% do óleo de manteiga original e apresentou uma concentração de ácidos graxos de C4 a C10 80 % superior ao óleo de manteiga original. O teor de colesterol na fração foi de 5,5 mg/g contra 2,3 mg/g no refinado. O ponto de fusão desta fração ficou em torno de 20 °C, comparado com 37 °C do óleo de manteiga original. Foi concluído, a partir dos comportamentos de fusão e cristalização e do perfil de triglicerídeos obtidos nas frações, que as frações de triglicerídeos separadas são diferentes daquelas obtidas por cristalização com resfriamento.

Shishikura et al. (1986) tentaram fazer uma modificação do óleo de manteiga, a várias pressões e temperaturas de 40 e 60 °C, no sentido de reduzir o teor de colesterol e de se obter uma manteiga mais pastosa. Segundo eles a temperatura de 60 °C e pressão de 294 bar a solubilidade do óleo de manteiga no CO₂ é muito baixa devido a reduzida densidade do CO₂ nestas condições. Embora a extração com CO₂ supercrítico tenha fracionado com sucesso os triglicerídeos de acordo com o número de carbonos, o colesterol não pôde ser removido por simples extração. O teor de colesterol foi reduzido para ¼ do valor inicial com um rendimento de 80% quando passaram o CO₂ supercrítico carregado de óleo por uma coluna com sílica gel. O óleo de manteiga extraído com sílica gel apresentou um ponto de fusão mais baixo e um aroma similar ao óleo de manteiga inicial. Aumentando a quantidade de sílica o teor de colesterol foi reduzido para 1/17 do valor inicial, no entanto o rendimento foi de apenas 50%. Foram investigados também o efeito da pressão na extração da manteiga úmida, e o efeito da

pressão sobre a eficiência da extração do colesterol da manteiga. A utilização do carvão vegetal também foi eficiente, reduzindo em 1/5 o teor de colesterol. No entanto tanto a cor quanto o aroma foram totalmente absorvidos pelo carvão.

Arul et al. (1987), com o intuito de investigar a viabilidade do fracionamento do óleo de manteiga com CO₂ supercrítico, fracionaram o óleo de manteiga em oito partes, nas temperaturas de 50 e 70°C e pressões de 100 a 350 bar. Em outro trabalho, Arul et al. (1988) comparam o fracionamento com CO₂ supercrítico com os processos de fracionamento por destilação e por cristalização. Foi concluído que o fracionamento utilizando CO₂ supercrítico funciona como um processo intermediário entre a destilação e a cristalização. Neste estudo eles concluíram que a destilação é o melhor processo para se remover o colesterol.

A remoção de 90 % do colesterol da manteiga, utilizando CO₂ supercrítico, com um fracionamento a temperatura de 80 °C e pressões variando de 158 a 414 bar, foi reportado por Bradley (1987).

A composição, temperatura de ebulição e o polimorfismo¹ das frações do óleo de manteiga obtidas a 40°C e pressões de 125 e 350 bar foram determinadas por Hammam et al. (1991). Eles concluíram que as frações, que se diferem pelo peso molecular e por características físicoquímicas, não possuem nenhuma diferença com relação ao comportamento polimórfico.

Chen et al. (1992) investigaram a utilização de CO₂ supercrítico, a várias pressões e temperaturas, no fracionamento do óleo de manteiga, em frações com propriedades físicas e químicas desejadas. O óleo de manteiga utilizado tinha uma vasta faixa de temperatura de fusão, 0 a 38°C, e duas temperaturas na qual a fusão era acelerada. No entanto, foi obtida uma fração, extraída a 103 bar e 40 °C, onde a temperatura de fusão ficou em uma faixa bem estreita, com apenas uma temperatura onde a fusão era acelerada, de 8 °C.

¹ Formas polimórficas são fases sólidas de mesma composição química que diferem entre si pela estrutura cristalina. Sob fusão produzem a mesma fase líquida.

Uma coluna empacotada para o processamento do óleo de manteiga com dióxido de carbono supercrítico foi construída por Bhaskar et al. (1993a). Neste trabalho objetivou-se fornecer dados importantes para o projeto de uma coluna de processamento do óleo de manteiga. O óleo era passado pela coluna empacotada, e a seguir a mistura supercrítica era conduzida para quatro tanques em série, cada um a uma pressão diferente, em um processo contínuo. Neste equipamento foram produzidas cinco frações do óleo de manteiga. A primeira fração é recolhida na base da coluna recheada, S1. As frações S2, S3, S4, S5 são recolhidas nas bases dos tanques de maior pressão para a menor pressão, respectivamente. Concluiu-se que as frações recolhidas a uma pressão maior eram mais ricas em triglicerídeos de maior peso molecular, já o colesterol era concentrado nas frações recolhidas nas pressões mais baixas. O colesterol possuiu baixa seletividade em relação aos triglicerídeos em CO₂ supercrítico. Uma concentração de colesterol 51% inferior ao óleo de manteiga inicial foi obtida na fração mais pesada. Concluiu-se que, embora a seletividade na remoção do colesterol tenha sido baixa, a extração supercrítica oferece uma oportunidade de se obter frações com propriedades físicas e químicas diferentes.

Rizvi et al. (1993) iniciaram um estudo para saber como é feita a distribuição das δ -lactonas, importantes componentes do aroma da manteiga, nas frações obtidas com extração supercrítica do óleo de manteiga. Os experimentos foram realizados a temperatura de 40 °C e pressões de 50 a 300 bar. O coeficiente de distribuição aumentou com a pressão até alcançar um valor máximo a pressão de 200 a 250 bar. Eles concluíram que as frações podem ser recombinadas em produtos mais nutritivos e com maior quantidade dos componentes aromáticos do óleo de manteiga.

Um estudo sobre o projeto e a viabilidade econômica de implantação, de uma indústria de fracionamento do óleo de manteiga, em um processo contínuo e contra-corrente, com dióxido de carbono supercrítico foi realizado por Singh e Rizvi (1994). A análise considera o

investimento de capital, custo anual de processamento, rendimentos, vendas e tempos para se pagar o investimento. Para uma planta de processamento de 10.000 ton/ano de gordura do leite anidra, o custo de conversão é de US\$ 0,15/Kg sobre um preço base de US\$ 1,98/Kg. Tal planta teria um investimento de capital de US\$ 4,4 milhões e um custo anual de processamento de US\$ 21,1 milhões. Eles concluíram que embora uma otimização do processo não tenha sido realizada, o estudo indica que é viável economicamente a implantação da indústria.

Rizvi e Bhaskar (1995) fizeram um sumário de todos os trabalhos recentes publicados com o fracionamento do óleo de manteiga utilizando CO₂ supercrítico, e, um estudo básico necessário para o projeto e scale-up de plantas maiores. Um estudo comparativo das propriedades físico-químicas das frações obtidas por outros processos, cristalização e destilação, também foi realizado. Foi concluído que as frações obtidas no fracionamento com CO₂ supercrítico são únicas no sentido em que possuem diferenças distintas nas propriedades físicas e químicas, incluindo uma fração altamente enriquecida com os componentes aromáticos da manteiga.

2.4 Triglicerídeos

Os triglicerídeos são triésteres do glicerol com ácidos graxos. Podem ser quebrados em um único álcool, o glicerol, mais sais de ácidos graxos.

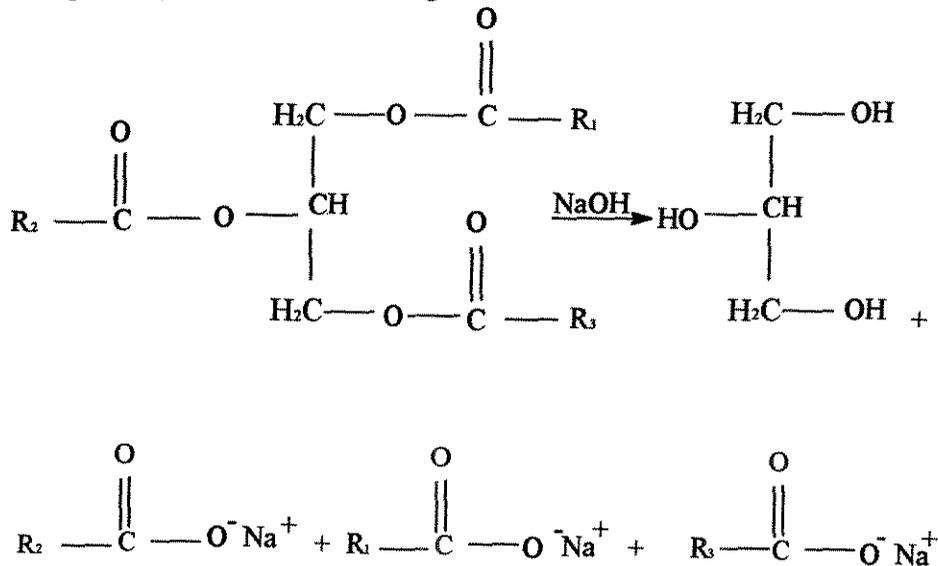


Figura 2.1 A quebra de um triglicerídeo em glicerol mais sais de ácidos graxos (Morrison e Boyd, 1961).

No caso das gorduras, os ácidos carboxílicos são, com um pequeno número de exceções, compostos de cadeia linear, contínua, que contêm de três a dezoito átomos de carbono. Tirados os compostos com três e cinco carbonos, só os ácidos com número par de carbonos estão presentes em quantidade substancial. Desta forma um triglicerídeo genérico pode ser representado segundo a estrutura da Figura 2.2. Na Figura n_i é o número de carbonos da cadeia. Sendo assim $n_i - 2$ é o número de grupos $-\text{CH}_2-$ na cadeia.

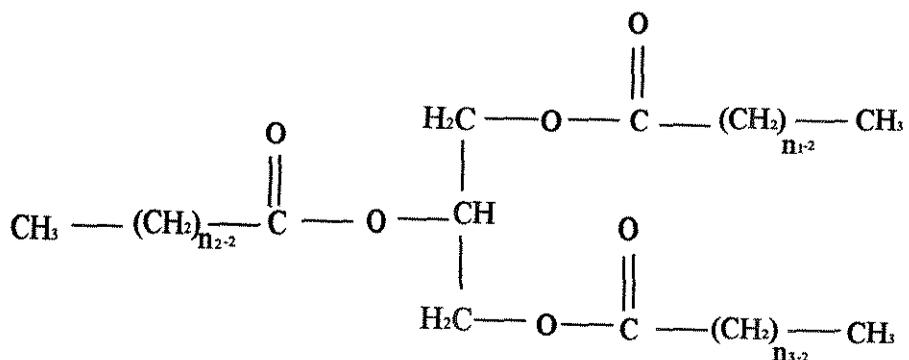


Figura 2.2 Fórmula estrutural de um triglicerídeo saturado genérico.

A Tabela 2.5 apresenta a nomenclatura utilizada para os principais ácidos graxos derivados da gordura vegetal e animal. Os ácidos graxos com n carbonos e i dupla ligação são representados da forma C:n:i.

Tabela 2.5 Principais ácidos graxos das gorduras (Fennema, 1985)

C:n:i	nome	símbolo
C:4:0	butírico	B
C:8:0	caprílico	Oc
C:10:0	capríco	D
C:12:0	laurico	La
C:14:0	mirístico	M
C:16:0	palmítico	P
C:18:0	steárico	St
C:18:1	oleico	O

Os carbonos do glicerol são numerados como mostrado na Figura 2.3.

Triglicerídeos contendo diferentes ácidos graxos possuem um carbono quiral (assimétrico) na posição 2. O termo sn vem do inglês “stereochemical number”.

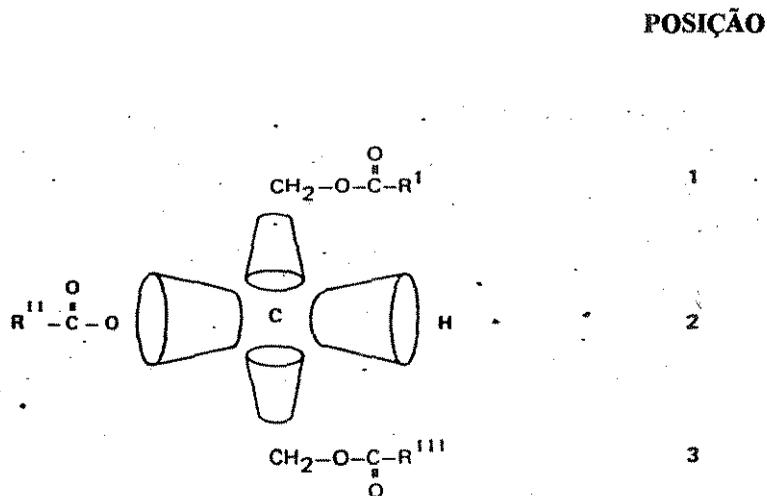


Figura 2.3 Estereoquímica de uma molécula de triglicerídeo (Fennema, 1985).

Com uma série de reações químicas específicas, Pitas et al (1967) determinaram experimentalmente as composições dos ácidos graxos das posições 1, 2 e 3 da gordura do leite. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2.6. Assim pode-se concluir que 11,31% dos triglicerídeos do óleo de manteiga são de quatro carbonos e que 5,01% dos ácidos graxos que ocupam a posição 1 são de quatro carbonos:

Tabela 2.6 Composição da gordura intacta e das posições 1,2 e 3 (Pitas,1967)

Ácido Graxo	Gordura Intacta	Posições		
		1	2	3
C:4:0	11,31	5,01	2,89	43,33
C:6:0	4,75	3,04	4,81	10,83
C:8:0	2,31	0,93	2,28	2,20
C:10:0	4,21	2,53	6,07	3,61
C:12:0	3,93	3,08	5,95	3,51
C:14:0	11,50	10,48	20,44	7,08
C:16:0	27,11	35,89	32,83	10,11
C:16:1	2,03	2,86	2,10	0,94
C:18:0	10,40	14,46	6,43	3,97
C:18:1	21,07	20,56	13,71	14,89
C:18:2	1,36	1,16	2,46	0
soma	100	100	100	100

A determinação experimental da composição de cada triglicerídeo no óleo de manteiga é praticamente inviável devido ao grande número de triglicerídeos. Existem alguns modelos que descrevem a distribuição dos ácidos graxos na molécula de glicerol e que podem ser utilizados como uma estimativa para a composição dos triglicerídeos em um óleo de manteiga.

O modelo da “mais uniforme distribuição” (Fennema, 1985) prevê que os ácidos graxos que compõem a gordura natural tendem a se distribuir de forma mais geral possível entre todas as moléculas de triglicerídeo. Assim, se um ácido S compõe menos de um-terço de todos os ácidos graxos presentes, não deverá aparecer mais de um ácido S em qualquer triglicerídeo.

O modelo da “Distribuição Randômica” (1,2,3 - Random) (Fennema, 1985) assume que os ácidos graxos estão distribuídos aleatoriamente na molécula de triglicerídeo. Não existe assim a preferência da molécula em relação as posições 1, 2 ou 3 e a composição do ácido graxo em todas as três posições devem ser a mesma e equivalente a composição do ácido graxo total na gordura.

O modelo “Randômico Restrito” (Fennema, 1985) prevê que os ácidos graxos são distribuídos aleatoriamente. No entanto, triglicerídeos totalmente saturados em excesso, SSS, podem trocar ácidos graxos com triglicerídeos que possuam dois ou três ácidos graxos insaturados, UUS ou UUU, formando assim triglicerídeos do tipo SSU e SUU.

Segundo o Modelo “1,3-Random-2-Random” (Fennema, 1985) os ácidos graxos estão distribuídos aleatoriamente pela molécula de triglicerídeo; no entanto a probabilidade desta se ligar a posição sn-2 é diferente de esta se ligar as posições sn-1 ou sn-3. Este modelo assume que a composição nas posições 1 e 3 serão idênticas.

O modelo “1-Random-2-Random-3-Random” (Fennema, 1985) prevê que os ácidos graxos estão distribuídos de forma aleatória dentro da molécula de triglicerídeo; no entanto a probabilidade de este se ligar as posições sn-1, sn-2, e sn-3 são diferentes.

2.5 Modelagem Termodinâmica de Sistemas com Fluido Supercrítico.

O equilíbrio na região retrógrada para o sistema binário metano-decano utilizando três equações de estado, Peng-Robinson, Redlich-Kwong-Soave e da cadeia rígida perturbada foi calculado por Dohrn et al. (1991). O sistema binário foi melhor apresentado pela equação de Peng-Robinson. Bons resultados só foram obtidos quando os coeficientes binários foram usados para o ajuste aos dados experimentais. Eles terminam concluindo que o conhecimento científico disponível não é suficiente para se calcular o equilíbrio de fase multi-componente na região retrógrada a não ser que sejam usados dados de equilíbrio multicomponente nesta região para se determinar as constantes binárias. Para se obter este conhecimento será necessário, primeiro, obter dados experimentais confiáveis nas altas pressões para sistemas de componentes bem caracterizados, e segundo estabelecer uma equação de estado melhor aplicável às misturas multicomponentes nas condições retrógradadas.

A solubilidade de triglicerídeos no CO₂ supercrítico foi determinada por Bamberger (1988). Foram apresentados dados de sistemas binários de triglicerídeos/CO₂ para os triglicerídeos tripalmitina(C:48:0), trimiristina (C:42:0) e trilaurina (C:30:0), e para sistemas ternários e quaternário formados por estes triglicerídeos e o CO₂. Foi encontrado que as solubilidades dos triglicerídeos mais pesados são aumentadas na presença de triglicerídeos mais leves, sugerindo que os triglicerídeos mais leves funcionam como co-solventes. Bamberger (1988) utilizou uma equação de estado da teoria do "lattice" para correlacionar os dados dos sistemas binários, utilizando parâmetros de interação binária para se fazer o ajuste aos dados.

A solubilidade de uma mistura de tripalmitina (C:48:0), trioleína (C:48:3) e trilinoleína (C:48:6) em CO₂ supercrítico foi determinada por Nilsson (1993)

Chrastil (1982) reportou a solubilidade dos lipídeos: tributirina, tripalmitina, tristearina, trioleína, e trilinoleína nas temperaturas de 313 a 352 K e pressões de 8 a 25 MPa em CO₂ supercrítico e correlacionou com a densidade do CO₂ supercrítico.

Uma equação para equilíbrio de fases nas altas pressões de misturas contendo polímeros e fluidos voláteis foi desenvolvida por Sako et al. (1989). A equação foi utilizada para se calcular o equilíbrio de fases a alta pressão para o sistema etileno-polietileno.

A equação de van der Waals pode ser usada de forma eficiente para a descrição do equilíbrio líquido-vapor em soluções com polímeros (Kontogeorgis et al., 1994).

No cálculo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas envolvendo polímeros, Harismiadis et al. (1994) concluíram que nas baixas pressões um modelo que utiliza coeficiente de atividade foi o mais eficiente. No entanto nas pressões maiores uma equação de estado deve ser usada. É concluído que o método de se avaliar os parâmetros da equação de estado pode ser pelo menos tão importante quanto a forma funcional da equação de estado sob consideração. Em outras palavras, qualquer equação de estado cúbica pode ser usada para cálculos de equilíbrio de fases em soluções poliméricas, uma vez que os parâmetros para o polímero puro podem ser confiavelmente estimados e regras de misturas adequadas sejam usadas.

O sucesso dos métodos de modelagem de sistemas com fluidos supercríticos que utilizam coeficientes de fugacidade para o cálculo das fugacidades dependem da utilização de uma boa equação de estado e regras adequadas de mistura (Modell e Reid, 1983).

Os modelos mais usados para sistemas sólido-fluido utilizam a **Equação de Estado de Peng-Robinson** ou equações similares (Johnston e Peck, 1989), apresentando uma boa descrição qualitativa de todos os tipos de comportamentos com fluido supercrítico, e, um ajuste quantitativo razoavelmente bom para uma vasta variedade de sistemas (Hong e Modell, 1983).

Nenhuma teoria geral foi ainda desenvolvida para determinar uma regra de mistura apropriada, exceto para a **Equação de Estado Virial**, (Modell e Reid, 1983). Nos últimos anos a capacidade para se modelar equilíbrio multifásico tem avançado significativamente com o desenvolvimento de novos tipos de regras de mistura puramente empíricas (Johnston e Peck, 1989). O parâmetro de interação binária nas equações de estado cúbicas é permitido variar com a temperatura, pressão, densidade e composição, (Mohamed et al., 1987; Mchugh et al., 1983).

Capítulo 3: Métodos Experimentais

3.1 Sistema de Extração Supercrítica

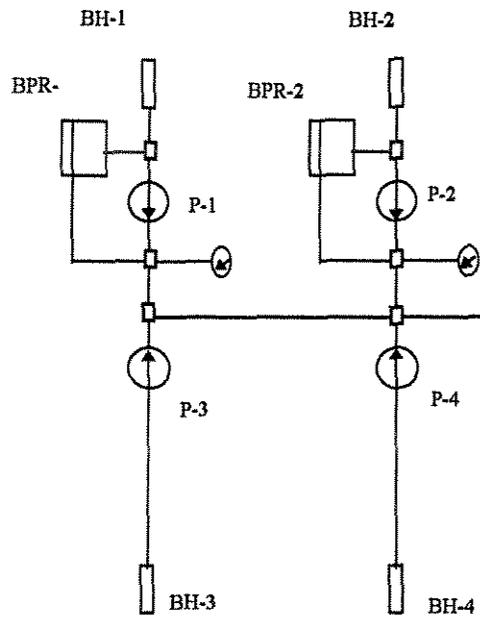
Os experimentos foram realizados utilizando-se um equipamento denominado de Sistema de Extração Supercrítica, projetado pelo grupo de Extração Supercrítica, FEQ/UNICAMP (Kieckbusch e Mohamed, 1993) e construído pela Autoclave Engineers, Inc. no Erie, PA, USA (Figuras 3.1 e 3.2).



Figura 3.1 Sistema de Extração Supercrítica

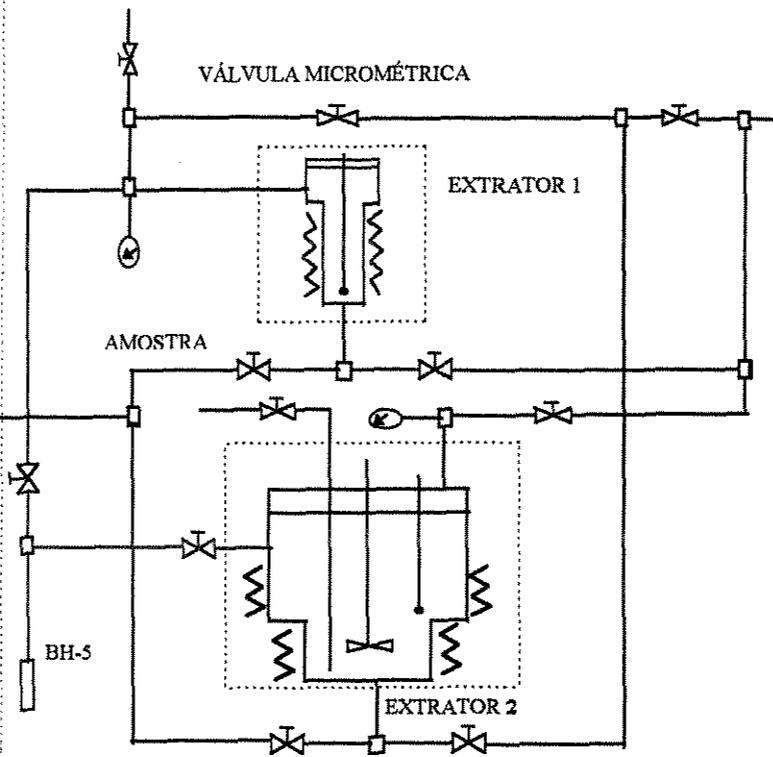
Módulo de Extração

Módulo de Entrada



BH-1 SOLVENTE
 BH-2 SOLVENTE
 BH-3 CO-SOLVENTE
 BH-4 CO-SOLVENTE
 BH-5 VENT

AMOSTRA DA
 FASE CRÍTICA



BOMBA P-1 FLUXO 13-133 ml/HR
 BOMBA P-2 FLUXO 13- 133 ml/HR
 BOMBA P-3 FLUXO 46- 460 ml/ HR
 BOMBA P-4 FLUXO 46- 460ml/HR

Módulo de Saída

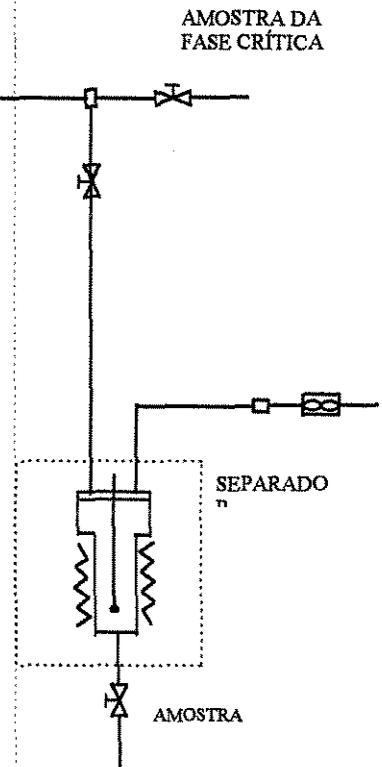


Figura 3.2 Fluxograma do Sistema de Extração Supercrítica

O sistema de extração supercrítica é um equipamento bastante versátil e permite a realização de vários tipos de experimentos, como será visto adiante.

Para facilitar a compreensão, o sistema de extração supercrítico foi dividido em três módulos: de entrada, de extração e de saída.

3.1.1 Módulo de Entrada

O módulo de entrada é constituído basicamente por quatro linhas paralelas que permitem a entrada de CO₂ e co-solventes. Mais a frente estas quatro linhas de entrada se juntam numa só tubulação.

No início de cada linha há uma válvula de retenção (o-ring check valves da Autoclave Engineers), que permite que o fluido passe somente em um sentido, e um filtro de linha (Autoclave Engineers), que impede que algum pedaço de metal, ou outras partículas de qualquer tipo, que venha pela tubulação danifique as bombas.

Cada linha possui uma bomba micrométrica miniPump modelo 396 da Thermo Separation Products, Fremont, CA, USA. São bombas comumente usadas para cromatografia líquida. Funcionam com um deslocamento positivo de um pistão de safira por dentro de uma peça em forma de um T. Quando o pistão entra no T, entrada pela base, pressiona o fluido que entrou por uma das duas pontas colineares. A seguir, o fluido sai pela outra ponta a alta pressão. A vazão da bomba é regulada variando-se a amplitude máxima do deslocamento do pistão da bomba entre 0 e 100%. Deve-se tomar o cuidado de não operar a bomba com o regulador da amplitude máxima do pistão abaixo de 0%. Isto pode causar a quebra do pistão.

As bombas P1 e P2, de modelo 396-89, permitem um fluxo entre 46 e 460 ml/hora e uma pressão de até 427 bar. Embora elas possam trabalhar nas pressões bem altas, não se pode dar partida a uma pressão superior a 1000 psi (69 bar). Foi colocado, então, um sistema de

segurança de forma que, se, por frações de segundos, faltar energia, o motor da bomba não é ligado.

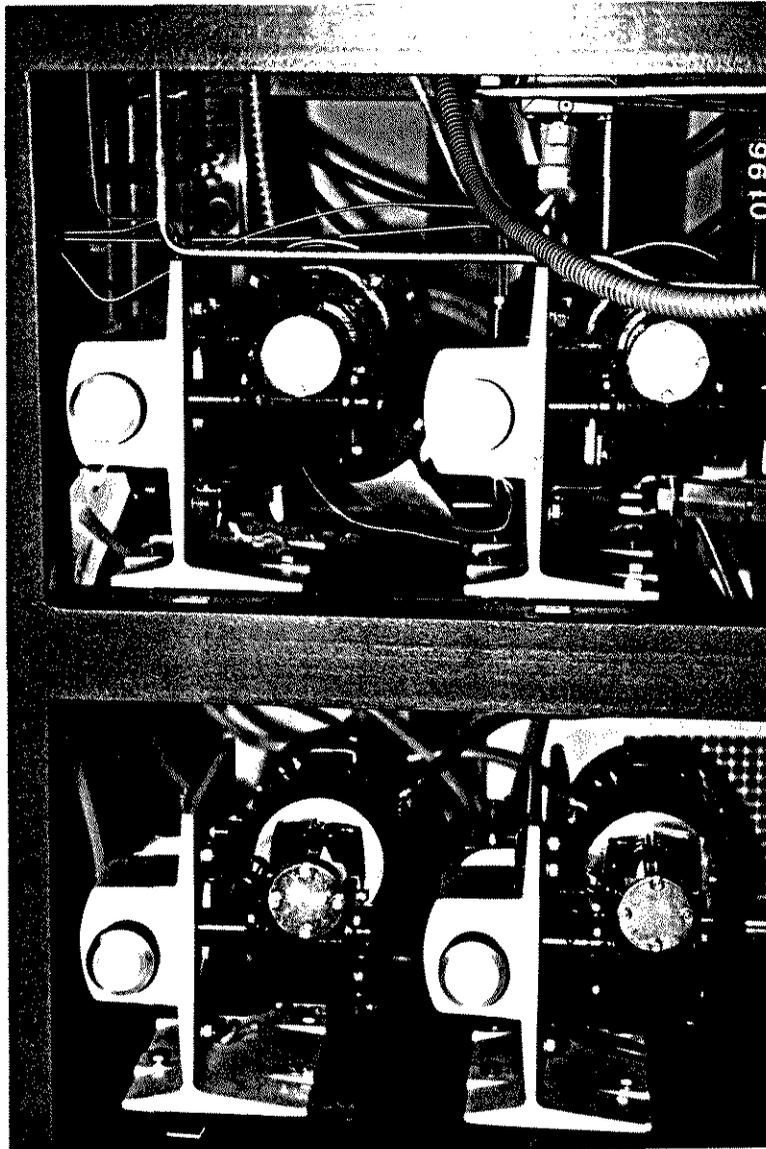


Figura 3.3 Bombas Micrométricas.

As bombas P3 e P4, de modelo 396-31, permitem um fluxo menor, de 16 a 160 ml/hora e uma pressão de até 414 bar, e a partida pode ser dada nas pressões altas, não necessitando do sistema de segurança utilizado para as bombas P1 e P2.

Para que a bomba consiga bombear o CO₂ é necessário que ele esteja na forma líquida. Assim todas as linhas possuem um trocador de calor do tipo casco e tubo antes da entrada da

bomba. Além disso todas as bombas possuem uma cabeça de refrigeração, que consiste de um pequeno trocador de calor que fica acoplado a bomba. Os trocadores de calor e as cabeças das bombas são alimentados por um fluido refrigerante, uma mistura de água e etilenoglicol. O fluido refrigerante é resfriado em um refrigerador da Neslab, com indicação digital da temperatura do fluido refrigerante, modelo CFT-25 que resfria a uma temperatura de até 2 ° C. O refrigerador possui uma bomba que faz a circulação do fluido refrigerante e um manômetro analógico que fornece a pressão na saída da bomba.

Após as bombas P1 e P2 existem dois manômetros, (de faixa de pressão 0 a 10000 psi (689 bar), da Autoclave Engineers), que permitem o conhecimento das pressões nas saídas destas bombas.

As válvulas manuais BPR-1 e BPR-2 ('Back Pressure Regulator') quando abertas permitem que parte do fluxo que sai da bomba retorne a linha, antes das bombas. Assim, permitem que se regule a pressão na saída destas bombas. As bombas P3 e P4 já não possuem manômetros e nem válvulas reguladoras de pressão na saída.

Estas linhas se unem em uma única tubulação que será ligada ao módulo de extração.

3.1.2 Módulo de Extração

O módulo de extração consiste basicamente de um extrator simples e um outro com agitação, uma rede de tubulações, e um conjunto de válvulas, que permite a execução de experimentos variados. A tubulação proveniente do módulo de entrada é subdividida em duas partes. Uma conduz o fluido ao extrator simples, a outra conduz o fluido ao extrator com agitação.

Cada extrator possui dois pontos onde se passa o fluido. Uma entrada na parte inferior e uma saída na parte superior.

A tubulação que sai do extrator simples, é subdividida em duas partes. Uma tubulação que vai até a entrada do extrator com agitação e uma tubulação que vai até o módulo de saída. A tubulação de saída do extrator com agitação, se divide em duas. Uma tubulação ligando até a entrada do extrator sem agitação e uma ligando ao módulo de saída.

Existem válvulas de amostragem na tubulação de saída do extrator simples, na saída do módulo de extração, e dentro do extrator com agitação, de forma a se amostrar a fase líquida.

Nas linhas de saída dos extratores simples e com agitação há dois manômetros de 0 a 10000 psi (689 bar) da Autoclave Engineers.

A linha que liga o módulo de entrada ao extrator simples possui uma válvula de isolamento, e uma válvula de segurança (safety head), com um disco de ruptura que se rompe quando a pressão no extrator simples chegar a 6000 psi (414 bar) na temperatura de 72 °C.

Extrator simples

O extrator simples consiste de um vaso de pressão de 300 ml de volume da Autoclave Engineers, projetado para resistir a pressões de até 5400 psi (372 bar) na temperatura de 650°F (343 °C). Pela sua tampa aparafusada atravessa um termopar que mede a temperatura no seu interior. Acoplado ao seu redor há uma fornalha que fornece calor para o extrator. Um termopar mede a temperatura na fornalha e manda este sinal para um controlador de temperatura da Eurotherm, Reston, Virginia, USA. Existe uma diferença entre a temperatura da fornalha e do extrator que varia com a pressão, temperatura, tipo de amostra que está no extrator e com o fluxo de CO₂.

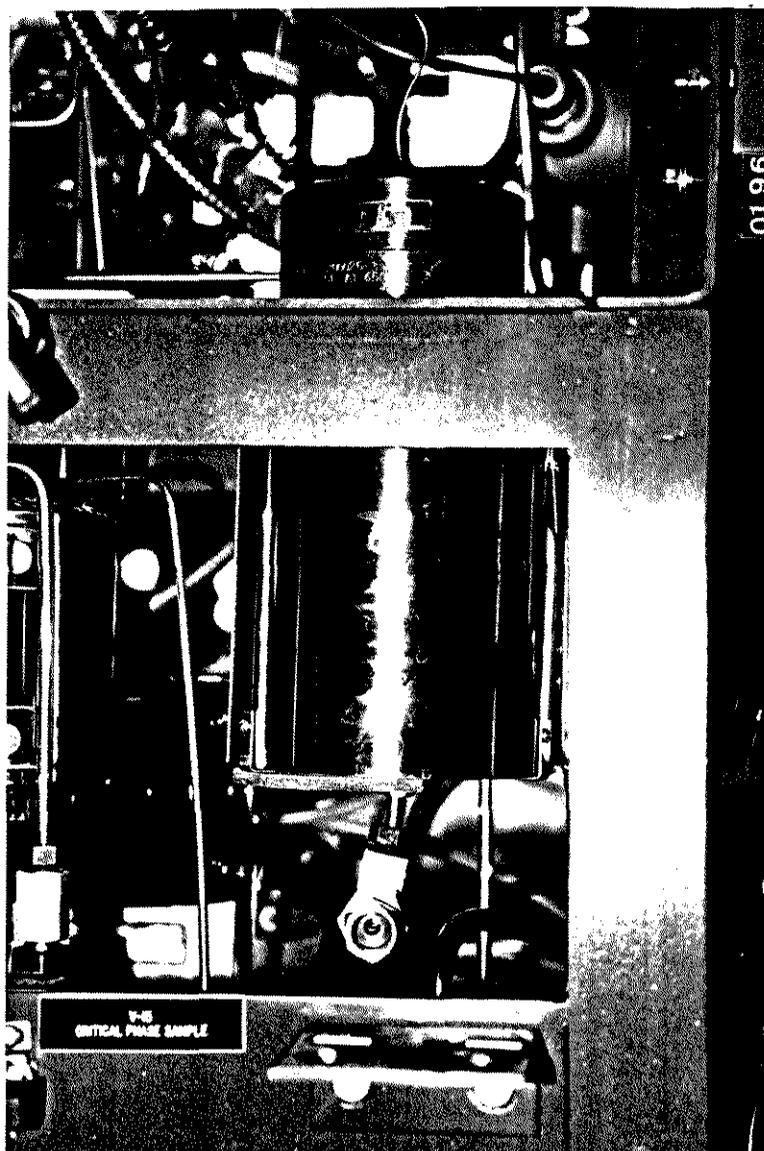


Figura 3.4 Extrator Simples

Extrator Com Agitação

O extrator com agitação possui um volume de 300 ml, foi fabricado pela Autoclave Engineers e resiste a pressões de até 5400 psi (372 bar) na temperatura de 650 °F (343 °C). Possui um sistema de amostragem da fase líquida que consiste de uma tubulação que atravessa a tampa do extrator; em uma das extremidades recolhe o líquido no fundo do extrator e na outra possui uma válvula esférica. Atravessando a tampa está instalado o poço de um termopar. O termopar é soldado na parte inferior deste poço de forma a medir a temperatura

do fluido dentro do extrator. Pela tampa está instalado um trocador de calor, que permite que se faça experimentos a temperaturas abaixo da temperatura do ambiente. A água gelada é conectada na entrada do trocador, e corre por dentro de uma tubulação que fica no meio do extrator e sai pela tampa. Dependendo da temperatura em que se deseja fazer o experimento pode-se usar o próprio refrigerador utilizado para resfriar o CO₂ que entra nas bombas.

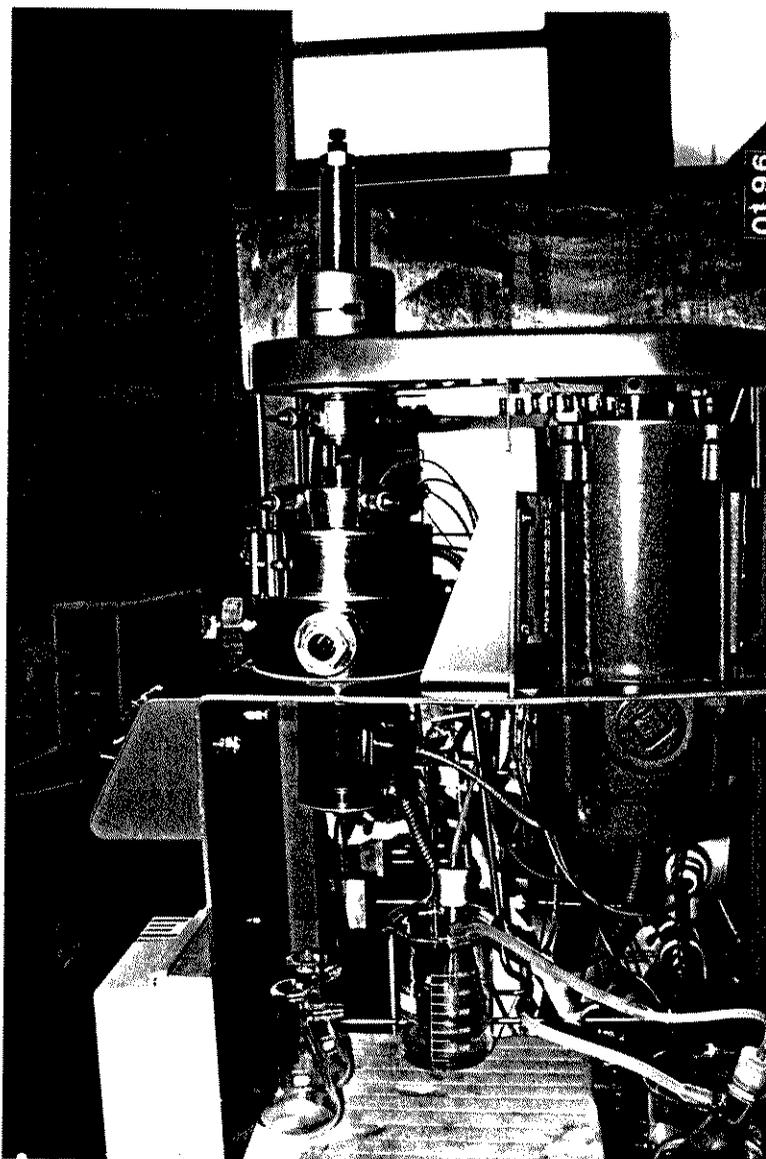


Figura 3.5 Extrator com Agitação

Lateralmente ao extrator há uma válvula de segurança, da Autoclave Engineers, com um disco de ruptura que se rompe a pressão de 6000 psi (414 bar) na temperatura de 72 °F (22° C).

Ao redor do extrator existem duas cintas de aquecimento. Uma aquece a parte superior do extrator e a outra aquece a parte inferior do extrator. Conectado a cada cinta de aquecimento há um termopar que mede a temperatura na parede do extrator, TC-4 e TC-5. Um dos dois termopares é ligado a um controlador de temperatura da Eurotherm, Reston, Virginia, USA. Desta forma o controlador não controla diretamente a temperatura dentro do extrator, e sim a parte da parede onde o termopar utilizado está conectado.

O extrator possui um agitador do tipo MagneDrive II da Autoclave Engineers. Este agitador possui um sistema de refrigeração que impede que o interior do agitador alcance a temperatura de 300 °F (150 °C). A areia magnética de cobalto que esta no interior do agitador se estabiliza a esta temperatura, causando uma perda na eficiência do agitador.

3.1.3 Módulo de Saída

Após passar no módulo de extração, o fluido entra no módulo de saída. Neste módulo o material extraído é separado e o fluxo de CO₂ é computado. A tubulação é dividida em duas partes principais, e, em uma saída para amostragem da fase supercrítica em uma válvula esférica.

A primeira tubulação passa em uma válvula micrométrica, usada para regular a vazão de CO₂ que sai do equipamento. Nesta válvula ocorre a redução de pressão de até 400 bar para próximo da pressão atmosférica. Esta despressurização é acompanhada de uma grande redução na temperatura o que causa o congelamento do CO₂ e conseqüente obstrução da válvula. Para que isto não ocorra é instalado uma fita de aquecimento em volta da válvula e no

trecho de tubulação subsequente a esta. Esta fita está ligada a um controlador de potência enviada a fita.

A segunda tubulação passa por uma válvula reguladora de pressão. Esta última possui válvulas de isolamento que permitem obstruir a linha. A seguir estas linhas se unem em uma só; Neste trecho há uma válvula de segurança com um disco de ruptura que se rompe quando a pressão alcança 3500 psi (241 bar) na temperatura de 72° F (22° C). Esta linha desemboca no separador entrando pela sua tampa superior.

Ligado ao separador há uma tubulação de saída do CO₂. Um manômetro ASHCROFT de 0 a 15 psi (0 a 1,07 bar) é colocado nesta linha, e permite saber a pressão no interior do separador. A seguir encontra-se uma válvula de alívio, que libera o CO₂ caso a pressão exceda 5 psi (0,35 bar).

Medidor de Fluxo

A vazão de CO₂ que sai do equipamento é medida através de três equipamentos que trabalham em conjunto: um FTO TURBINE FLOWMETER FLOW TECHNOLOGY, um FC70A FLOW COMPUTER LINEARIZER e um SIGNAL CONDITIONER, todos produzidos pela EG&G INSTRUMENTS, Phoenix, Arizona, USA.

O equipamento FTO TURBINE FLOWMETER FLOW TECHNOLOGY consiste de uma turbina com aletas que fica dentro de um compartimento cilíndrico. Quando o CO₂ atravessa o compartimento cilíndrico choca-se com as aletas e faz girar a turbina. A velocidade com que a turbina gira é detectada e transformada em um sinal elétrico. A seguir o SIGNAL CONDITIONER e o FC70A FLOW COMPUTER LINEARIZER transformam este sinal em vazão, litros de CO₂ que sai por minuto, e volume total, total de litros que passou no medidor de fluxo. O medidor de fluxo possui um fluxo máximo e mínimo de operação, que são

respectivamente 5 e 0,5 litros/min. Um fluxo muito pequeno não é suficiente para que a turbina rode normalmente, causando erros de medida. Um fluxo alto causa o desgaste rápido das aletas da turbina.

Antes do medidor de fluxo é colocado um filtro de adsorção de carvão para impedir que impurezas adiram nas aletas da turbina do medidor de fluxo. Um entupimento neste filtro é detectado por um aumento acentuado na pressão da linha, indicada pelo manômetro.

Separador

O separador é um vaso de pressão de 500 ml de volume projetado para resistir a pressões de até 2000 psi (140 bar) na temperatura de 450° F (232 °C). Um termopar entra pela tampa e mede a temperatura no seu interior. Acoplado ao redor do separador há um aquecedor de cerâmica e um termopar que mede a temperatura na parede do separador. Este separador está acoplado a um controlador da Eurotherm, Reston, Virginia, USA.

Na parte inferior do separador existe uma saída conectada a uma válvula esférica que permite a amostragem da fase líquida.

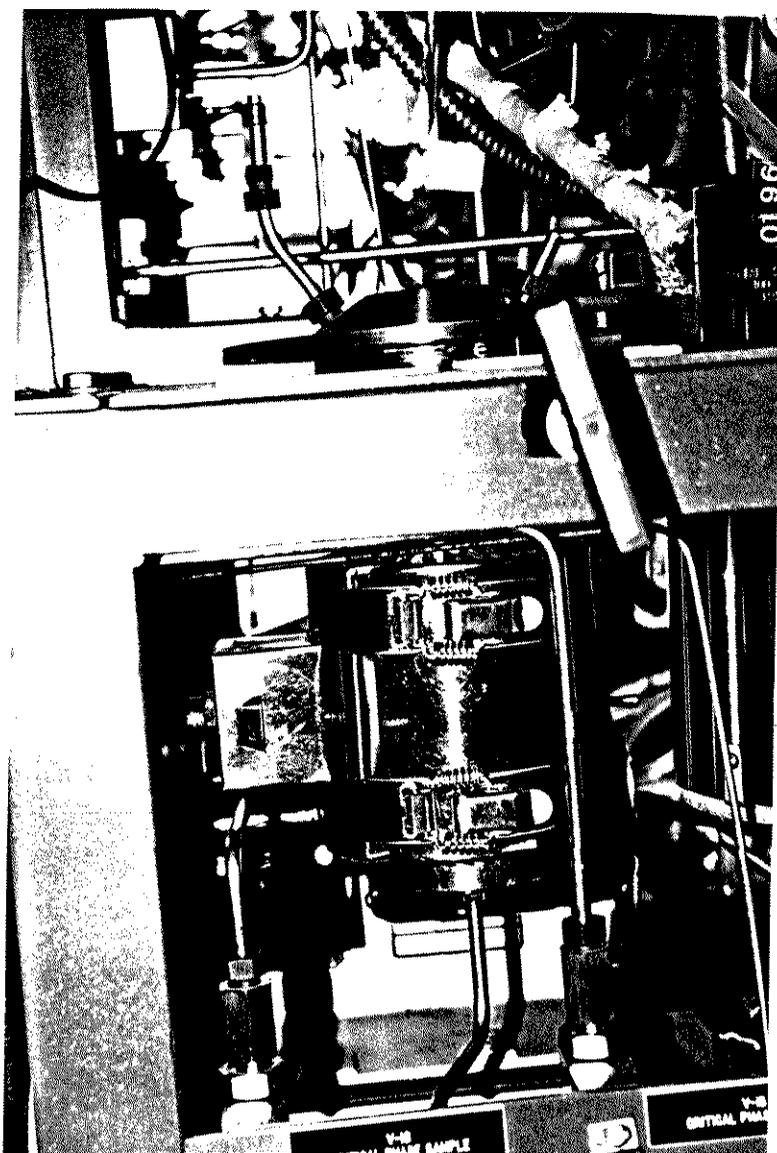


Figura 3.6 Separador

3.2 Operação do Sistema de Extração Supercrítica (SES)

O sistema de extração supercrítica (SES) é um equipamento bastante versátil e permite uma série de tipos de experimentos diferentes, mas para que todo o seu potencial seja utilizado é preciso conhecê-lo bem e saber as formas de operá-lo. Alguns procedimentos básicos estão presentes no Apêndice B. Neste tópico são apresentados algumas discussões sobre o equipamento para que se possa entender melhor a elaboração dos procedimentos de operação. Na Figura 3.7 mostra-se o painel de controle.

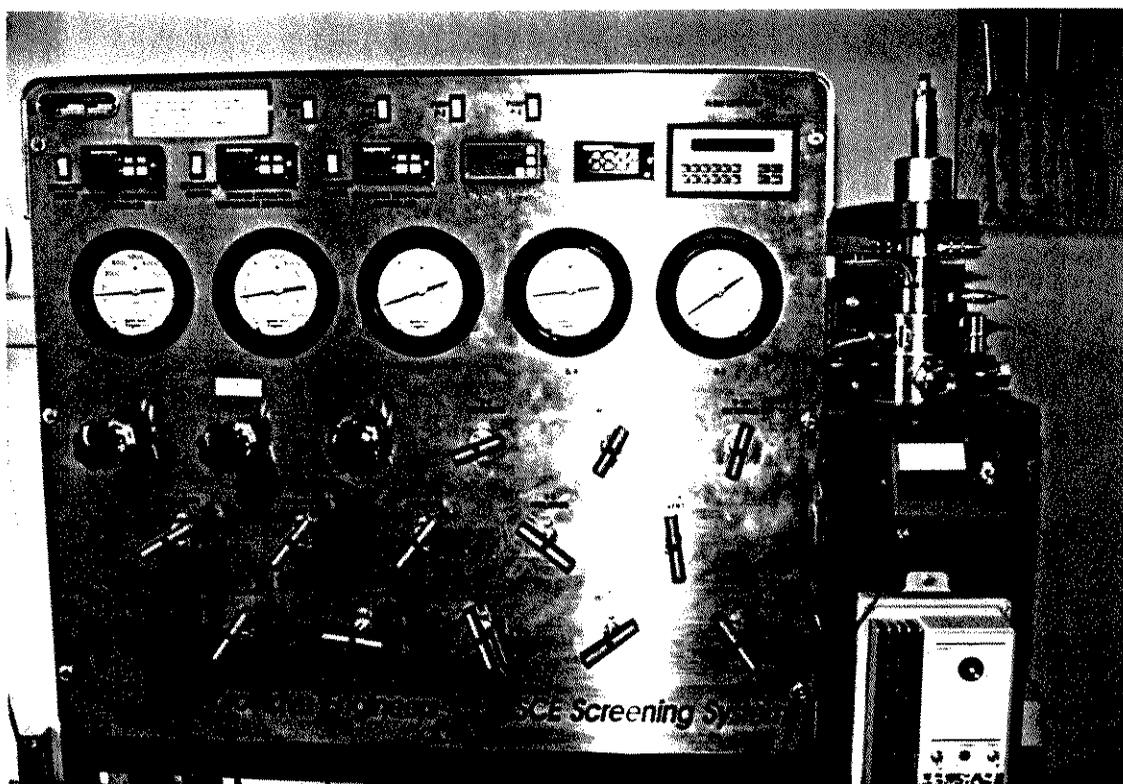


Figura 3.7 Painel de Controle

São cinco os principais tipos de experimentos realizados no SES. Utilizando *(i)* somente o extrator simples, *(ii)* somente o extrator com agitação, *(iii)* o extrator simples em série com o extrator com agitação passando primeiro no extrator simples, *(iv)* passando primeiro no extrator com agitação, e, *(v)* o extrator simples em paralelo com o extrator com agitação.

A principal característica do extrator com agitação é a sua janela, pois permite que se obtenha respostas às perguntas como: Quantas fases estão presentes no sistema? Está ocorrendo arraste do material extraído?

Foi feito uma série de experimentos onde concluiu-se que se deve encher o extrator de CO_2 utilizando-se uma válvula micrométrica, pois esta permite uma entrada lenta. Quando o enchimento é feito por uma válvula de isolamento, o CO_2 entra no extrator com muita violência empurrando o material a ser extraído pela tubulação. O material que fica na tubulação é então arrastado para fora do equipamento, introduzindo um erro no experimento.

Outra atenção deve ser dada aos volumes internos das tubulações do equipamento. O comprimento da tubulação que liga o extrator simples à válvula de saída é de 2 metros. O volume interno desta tubulação é de 30 ml, o equivalente a 10% do volume do extrator. Para se ter uma idéia do quão importante é este volume, se um experimento é realizado na pressão de 300 bar e temperatura de 37 °C, este volume de 30 ml, que está cheio de CO₂ no estado supercrítico, contém 28 gramas de CO₂. Isto significa dizer que ao iniciar um experimento, durante os 15 litros iniciais, estará saindo somente material que estava armazenado na tubulação.

O trecho de tubulação entre as válvulas de saída do extrator simples, e de saída do SES, é de 1 metro de comprimento. Ao se iniciar um experimento, este trecho está carregado com CO₂ puro, que não entrou em contato com o material a ser extraído. Neste caso este CO₂ é expurgado.

3.3 Análise do Teor de Colesterol e triglicerídeos no Óleo de Manteiga e Frações.

O teor de colesterol no óleo de manteiga e nas frações foi analisado utilizando-se utilizou-se um cromatógrafo gasoso da Varian modelo Star 3400 CX com detector de ionização de chama e uma coluna capilar de 30 metros x 0,25 mm DI x 0,1µm de espessura do filme (DB-5). A temperatura inicial do injetor foi de 150°C. A temperatura da coluna foi programada de 150 a 325°C a 20°C/min.

3.3.1 Método AOCS

Dois métodos foram utilizados para a análise do teor de colesterol no óleo de manteiga, o método da American Oil Chemical Society, (Sunfeld, 1992), e um método desenvolvido na UNICAMP (Brunhara, 1996) que envolve o uso de hexano. O método AOCS compreende basicamente três etapas. Numa primeira etapa o óleo de manteiga é saponificado. Desta forma os triglicerídeos são transformados em ácidos graxos e glicerol, que são solúveis em água. A seguir, a parte do óleo de manteiga que não sofre reação com o KOH é extraída com éter, e por fim o éter é evaporado e é feita uma solução do insaponificável em um volume fixo conhecido. A solução é então injetada no cromatógrafo obtendo-se assim a concentração de colesterol no óleo. O éter utilizado nas análises foi da Carlo Erba. A acetona e o hexano utilizados foram da Merck. Os padrões foram feitos com colesterol da Sigma Chemical Co. 99%.

3.3.2 Método AOCS modificado.

O método AOCS modificado (Brunhara, 1996) compreende somente duas etapas. Uma primeira de saponificação e uma segunda onde a parte insaponificável é extraída diretamente com um volume conhecido de hexano. A descrição detalhada deste método é apresentada no

apêndice. Os reagentes, etanol, hexano e hidróxido de potássio utilizados eram da Merck grau PA.

3.3.3 Análise das concentrações das famílias de triglicerídeos

O teor de triglicerídeos no óleo de manteiga e frações foi determinado utilizando-se um cromatógrafo Parkin Elmer Sigma 3B com uma coluna empacotada de aço inox, com 3% de OV-1, de 1/8 polegadas e 0,5 metros, 100-120 mesh, de gás cromosorb Q. Utilizou-se um detector de ionização de chama. O integrador utilizado foi da Perkin-Elmer LCI-100. A temperatura da coluna foi programada com 220 a 340°C (4°C/ min) mais 340°C durante 10 min. A temperatura do injetor e detector eram de 370 e 375°C respectivamente.

As concentrações foram determinadas com a diluição direta de 30 mg do óleo de manteiga em 1 ml de hexano.

Capítulo 4: Experimentos

Experimentos com Óleo de Manteiga e CO₂

Este experimento objetivou a determinação da solubilidade do óleo de manteiga no CO₂ SC e o teor de colesterol na primeira fração recolhida com um volume de 100 litros. O Óleo de Manteiga usado foi doado pela Nestlé Indl. e Coml. Ltda (São José do Rio Pardo, SP). O Dióxido de Carbono utilizado foi o Dióxido de Carbono Superseco 99,9% doado pela Líquid Carbonic. As análises do colesterol foram feitas em duplicata utilizando-se alternadamente o método AOCS e o método com hexano. O extrator era carregado com 120 ml de óleo de manteiga.

Como não deveria ocorrer limitação na transferência de massa, foi realizado um estudo para se verificar se nas vazões de trabalho o equilíbrio era alcançado.

Filippi (1982) estudou a transferência de massa na extração de óleos vegetais com CO₂ supercrítico e concluiu que o equilíbrio era obtido com uma velocidade espacial de 2,0 min⁻¹. A velocidade espacial é definida segundo a expressão abaixo:

$$VE = \frac{Q(\text{CO}_2)}{V_a} \quad (4.1)$$

Onde VE é a velocidade espacial, Q(CO₂) é a vazão de CO₂, e V_a é o volume da amostra.

A uma pressão de 100 bar e temperatura de 310 K com uma amostra de 120 mL de óleo de manteiga seria necessária uma vazão de 112 L/min de CO₂ gasoso para começar a ocorrer

limitação de transferência de massa segundo Filippi. Este valor é bem superior aos 2 L/min utilizados.

Paralelamente foram determinadas as solubilidades do óleo de manteiga com vários valores de vazão e comprovou-se que com uma vazão de 2L/min o equilíbrio era alcançado.

Os experimentos foram realizados nas pressões de 172 bar a 372 bar com intervalos de 35 bar e temperaturas de 40, 55 e 70 °C. Realizou-se também experimentos fixando-se a pressão e temperatura e variando o volume total de CO₂, inicialmente com volumes pequenos, até 400 litros em intervalos de 60 litros, e posteriormente com volumes grandes até 11000 litros com intervalos de 500 litros.

Experimentos com Tricaprilina e CO₂.

A tricapriline possui 24 carbonos sendo um dos triglicerídeos do óleo de manteiga de menor peso molecular. Desta forma dados de sistemas binários da tricapriline são importantes para se conhecer melhor o comportamento dos triglicerídeos de menor peso molecular presente no óleo de manteiga.

A tricapriline utilizada foi da Sigma Chemical Co com 97-98% de pureza. A única análise realizada foi de solubilidade que era obtida pesando-se o Kitassato separador antes e depois do experimento. O extrator era completado com 120 ml de tricapriline de forma que quando este fosse pressurizado fosse possível observar pela janela do extrator as duas fases. No interior do extrator eram colocadas esferas de vidro para que o CO₂ que entrasse no reator fosse melhor distribuído, melhorando a transferência de massa. Observou-se que a vazão ótima para se executar o experimento foi de 0,7 l/min. pois valores maiores prejudicavam a transferência de massa. O fato de se ter de trabalhar com a tricapriline com valores de vazão inferiores aos usados no óleo de manteiga é previsível, uma vez que, como a solubilidade da

tricaprilina é bem superior a do óleo de manteiga, a quantidade de massa a se transferir da fase líquida para as bolhas de CO₂, que sobem o meio, é maior.

Experimentos com Colesterol e CO₂.

De forma a melhor se conhecer o comportamento do colesterol no fracionamento do óleo de manteiga, foram determinadas as solubilidades do colesterol no CO₂ SC a várias pressões e temperaturas.

O Colesterol utilizado foi da Sigma Chemical Co, com 96% de pureza. Como a solubilidade do colesterol no dióxido de carbono é muito baixa, da ordem de 0,0001 grama de colesterol por grama de CO₂ algumas modificações foram necessárias. O separador consistiu de dois kitassatos em série, ambos com banho de gelo e metanol, o segundo kitassato cheio de hexano de forma que o colesterol que fosse arrastado pelo primeiro kitassato seja recolhido no segundo kitassato. Após o experimento a válvula inferior do extrator com agitação é aberta. Com isso o hexano que está no seu interior é deslocado pelo CO₂ e é forçado a sair por baixo do extrator, chegando por fim na válvula micrométrica redutora de pressão e ao kitassato. Desta forma a tubulação é lavada de forma que o colesterol que fica acumulado na tubulação, nas mangueiras e nas válvulas seja incluído no valor computado. A quantidade de hexano é determinada por pesagem e a quantidade de colesterol é determinada conhecendo-se a concentração desta solução de hexano, por cromatografia.

Experimentos com Óleo de Manteiga, Alumina e CO₂.

Objetivando-se a remoção do colesterol do óleo de manteiga, acoplou-se ao processo de extração supercrítica um processo de adsorção com alumina. Os experimentos com alumina compreenderam o uso dos dois extratores. 120 ml de óleo de manteiga e foram colocados no extrator com agitação e 100 gramas de alumina foram colocadas no extrator simples. Ambos

os extratores eram operados a pressão de 276 bar e temperatura de 40°C. O CO₂ passava no extrator com agitação, dissolvia o óleo de manteiga e a seguir era conduzido para o extrator simples, atravessava o leito de alumina e era então recolhido no separador. As frações de óleo de manteiga eram recolhidas no separador em intervalos de 500 litros de CO₂ gasoso até o volume total alcançar 5000 litros. A seguir o teor de colesterol nas amostras era determinado utilizando-se o método AOCS e com hexano.

A alumina utilizada foi a ALCOA CG-20 com as propriedades físicas e químicas apresentadas na Tabela 4.1 e 4.2. Ela era previamente seca a 150°C durante 24 horas.

Tabela 4.1 Propriedades físicas da alumina utilizada.

Tamanho	80 a 200 mesh
área superficial	150 m ² /g
densidade no hélio	3,3 g/cc
fase da alumina mais presente(XRD)	chi e gama
fase da alumina menos presente (XRD)	bochmite
densidade da alumina empacotada	68 lbs/ft ³
densidade da alumina não empacotada	56 lbs/ft ³

Com relação ao tamanho existe uma especificação de que no máximo 2% fica retida na peneira de 80 mesh e no máximo 5% atravessa a peneira de 270 mesh (53 microns).

Tabela 4.2 Propriedades Químicas da Alumina Utilizada.

Al ₂ O ₃	92,1 %peso
SiO ₂	0,01
Fe ₂ O ₃	0,01
Na ₂ O	0,35
LOI (250-1200)	7,5

O termo LOI vem do inglês, Lost On Ignition; aquece-se a alumina a 1200 °C durante um bom tempo e verifica-se após o aquecimento o quanto de massa esta alumina perdeu.

Capítulo 5: Resultados Experimentais

5.1 Sistema Óleo de Manteiga/CO₂

A solubilidade do óleo de manteiga foi determinada a várias pressões, nas temperaturas de 40, 55 e 70 °C e a vários volumes de CO₂. Frações do óleo de manteiga eram recolhidas a cada 90 litros de CO₂. Pela Figura 5.1 pode-se observar que o rendimento com volume obedece a um comportamento linear, na faixa de volume estudado neste experimento.

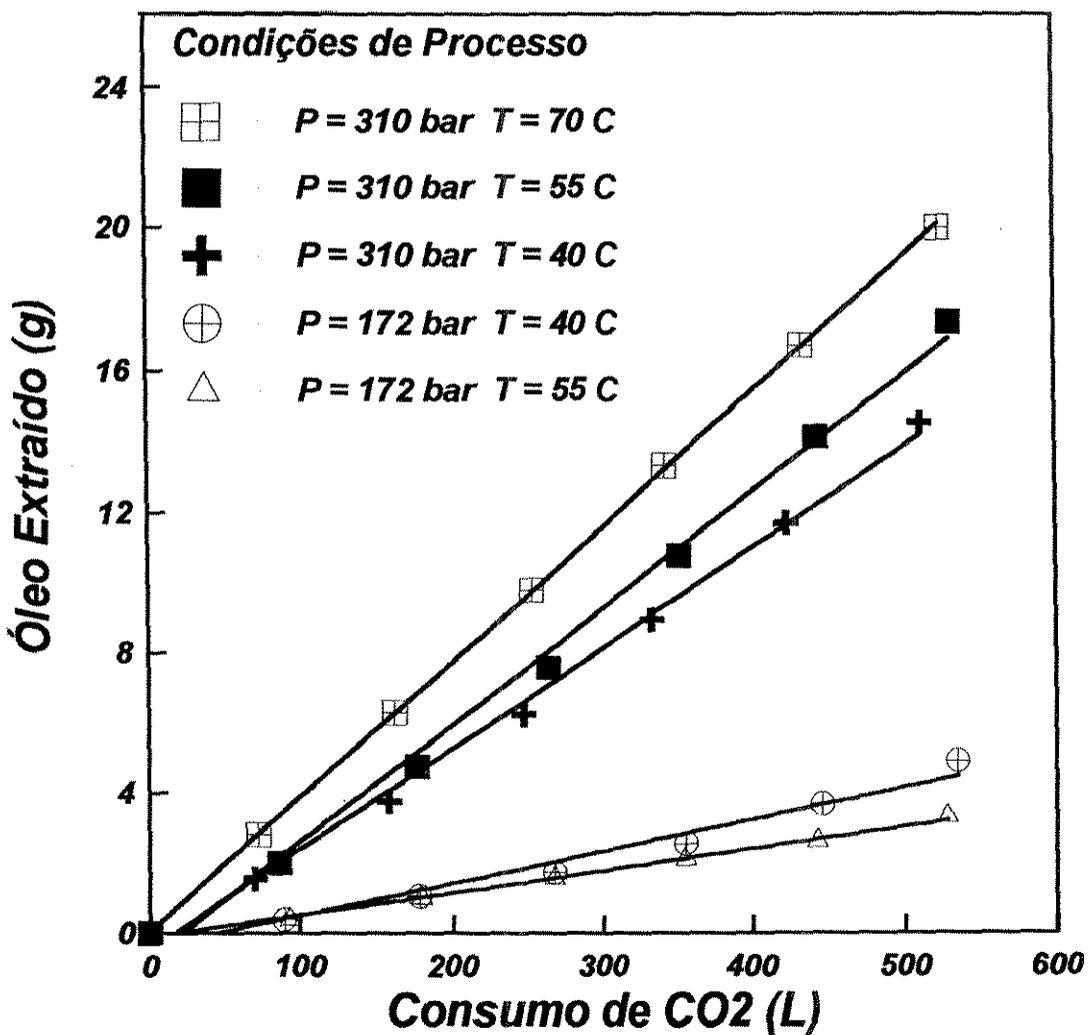


Figura 5.1 Rendimentos da extração do óleo de manteiga com baixos volumes de CO₂.

Na pressão de 310 bar nota-se que aumentando a temperatura aumenta-se a solubilidade do óleo de manteiga. No entanto, na pressão de 172 bar o comportamento é o oposto, aumentando-se a temperatura, diminui-se a solubilidade do óleo de manteiga. Este comportamento é típico quando se trabalha com fluido supercrítico, e, é chamado de comportamento retrógrado.

Os valores de solubilidade do óleo de manteiga no CO₂ supercrítico em função da pressão a um volume de 90 litros de CO₂ estão apresentados na Figura 5.2 (Tabela D.1).

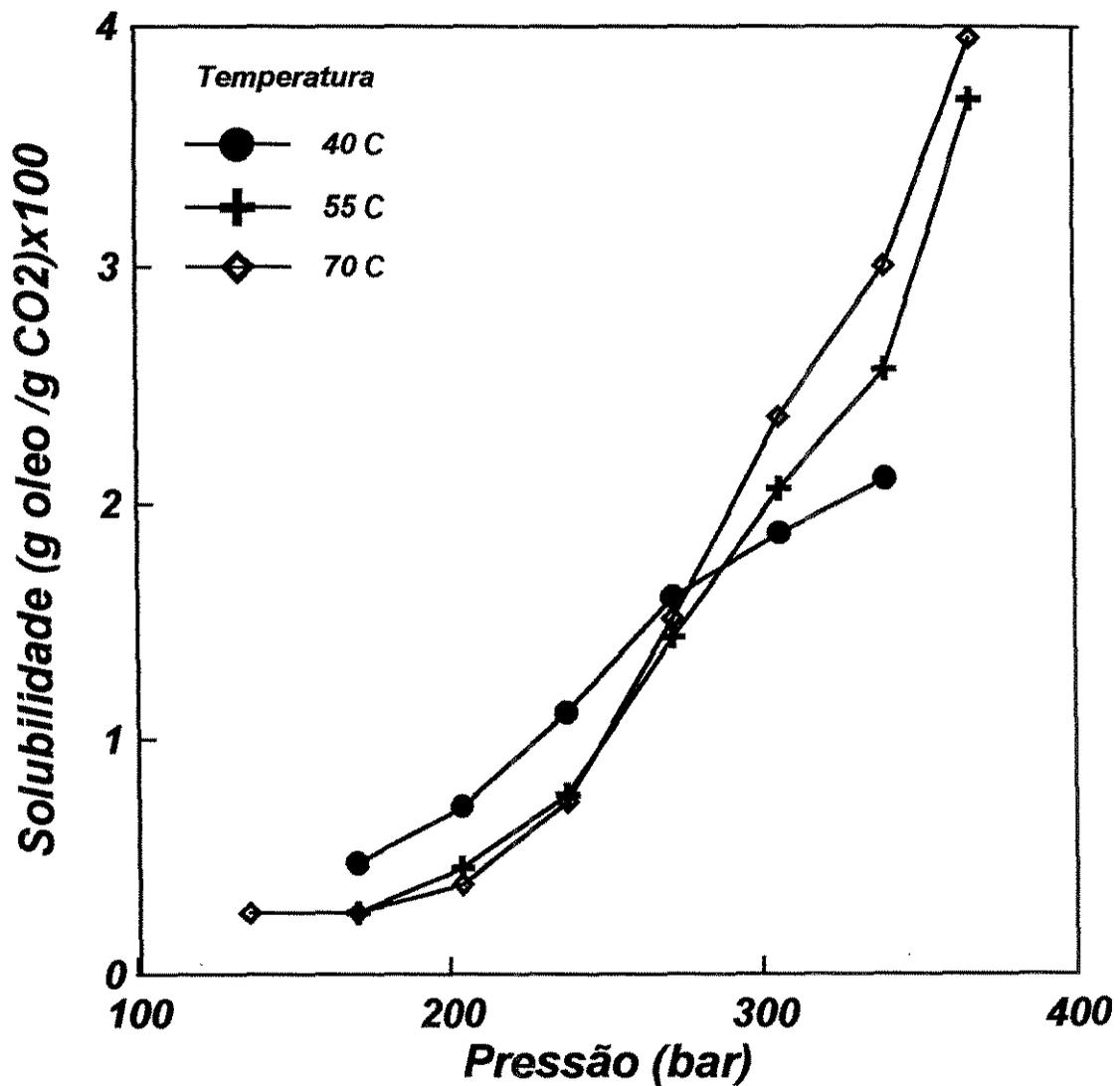


Figura 5.2 Solubilidade do Óleo de Manteiga no CO₂ Supercrítico.

Chen et al. (1992), executaram experimentos nas temperaturas de 35, 40, 50 e 60°C e pressões de 103, 138, 172, 207, 241 e 276 bar e concluíram que a solubilidade do óleo de manteiga nestas faixas de trabalho aumenta com um aumento na pressão e uma redução na temperatura, concordando com os dados experimentais encontrados neste trabalho para esta faixa de pressão.

Os teores de colesterol nas frações também foram determinadas. As quantidades de colesterol extraídas junto com o óleo de manteiga são apresentadas na Figura 5.3.

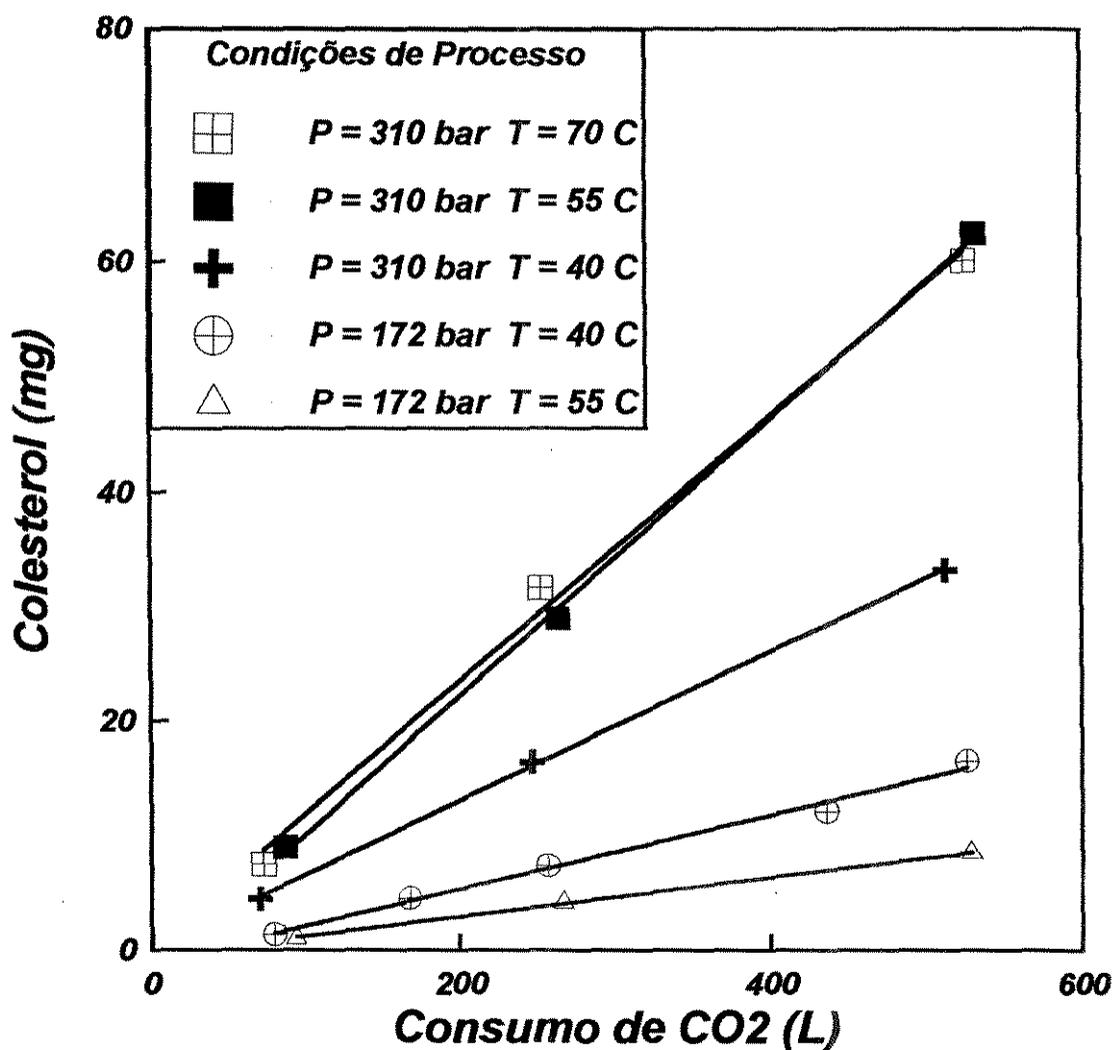


Figura 5.3 Extrações do colesterol com baixos volumes de CO₂.

A quantidade de colesterol extraída apresentou um comportamento linear. Na pressão de 310 bar observa-se que quando aumenta a temperatura de 40°C para 55°C ocorre um aumento do colesterol extraído. No entanto, quando aumenta a temperatura de 55°C para 70°C não se nota praticamente nenhuma diferença. Já a 172 bar aumentando-se a temperatura ocorre a diminuição da quantidade de colesterol extraída, foi encontrado aqui o mesmo comportamento retrógrado observado com o óleo de manteiga.

O teor de colesterol nas frações do óleo de manteiga é apresentado na Figura 5.4 (Tabela D.2).

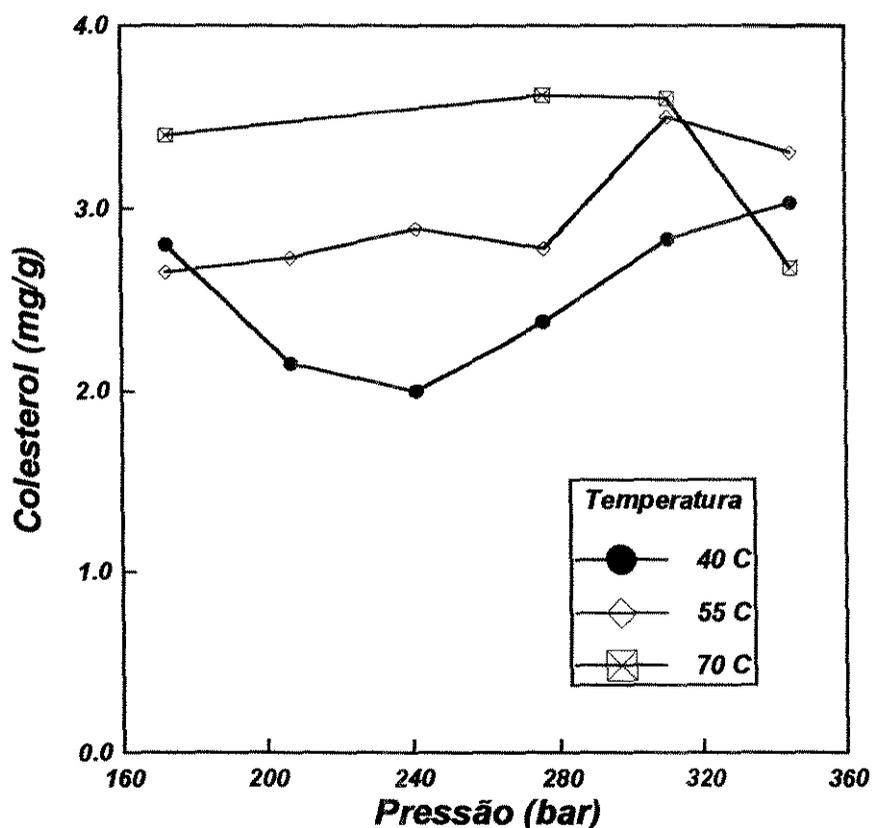


Figura 5.4 Teores de Colesterol nos Extratos do Óleo de Manteiga.

Uma vez que o óleo de manteiga original possui 2,5 mg/g de colesterol nota-se que a seletividade do CO₂ supercrítico é baixa em relação ao colesterol com as três temperaturas

estudadas. Observa-se um aumento no teor de colesterol nas frações quando se aumenta a temperatura.

5.2 Sistema dióxido de carbono e colesterol puro

Com vistas a um maior conhecimento do comportamento do colesterol em uma extração supercrítica, foi executado o experimento de extração com o sistema binário colesterol puro e dióxido de carbono. Os resultados são apresentados na Figura 5.5 (Tabela D.3).

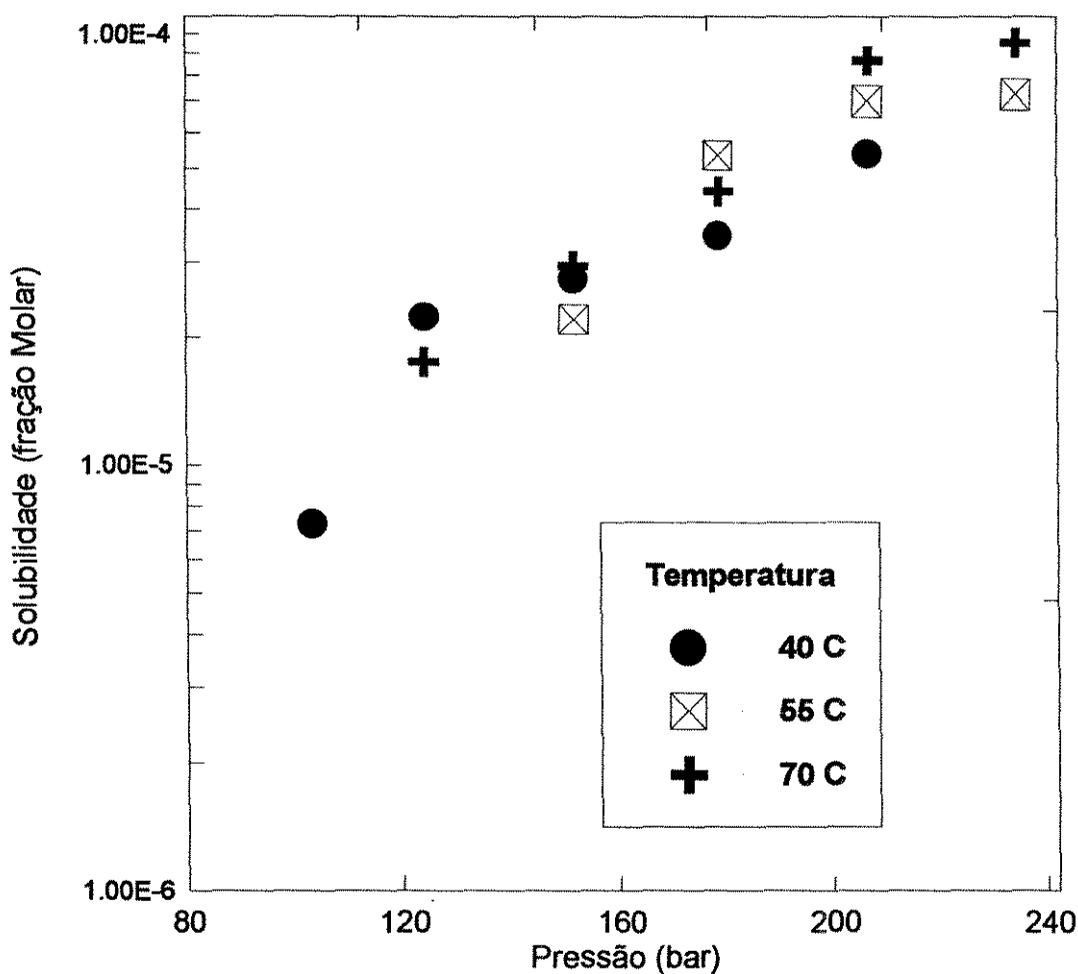


Figura 5.5 Solubilidades do Colesterol no CO₂ Supercrítico.

Os resultados a 40 °C foram comparados com dados da literatura (Figura 5.6 e Tabela D.4), onde observa-se uma grande variação obtida entre um autor e outro. Os dados encontrados pelo presente trabalho se aproximam mais dos resultados obtidos por Yun et al. (1991).

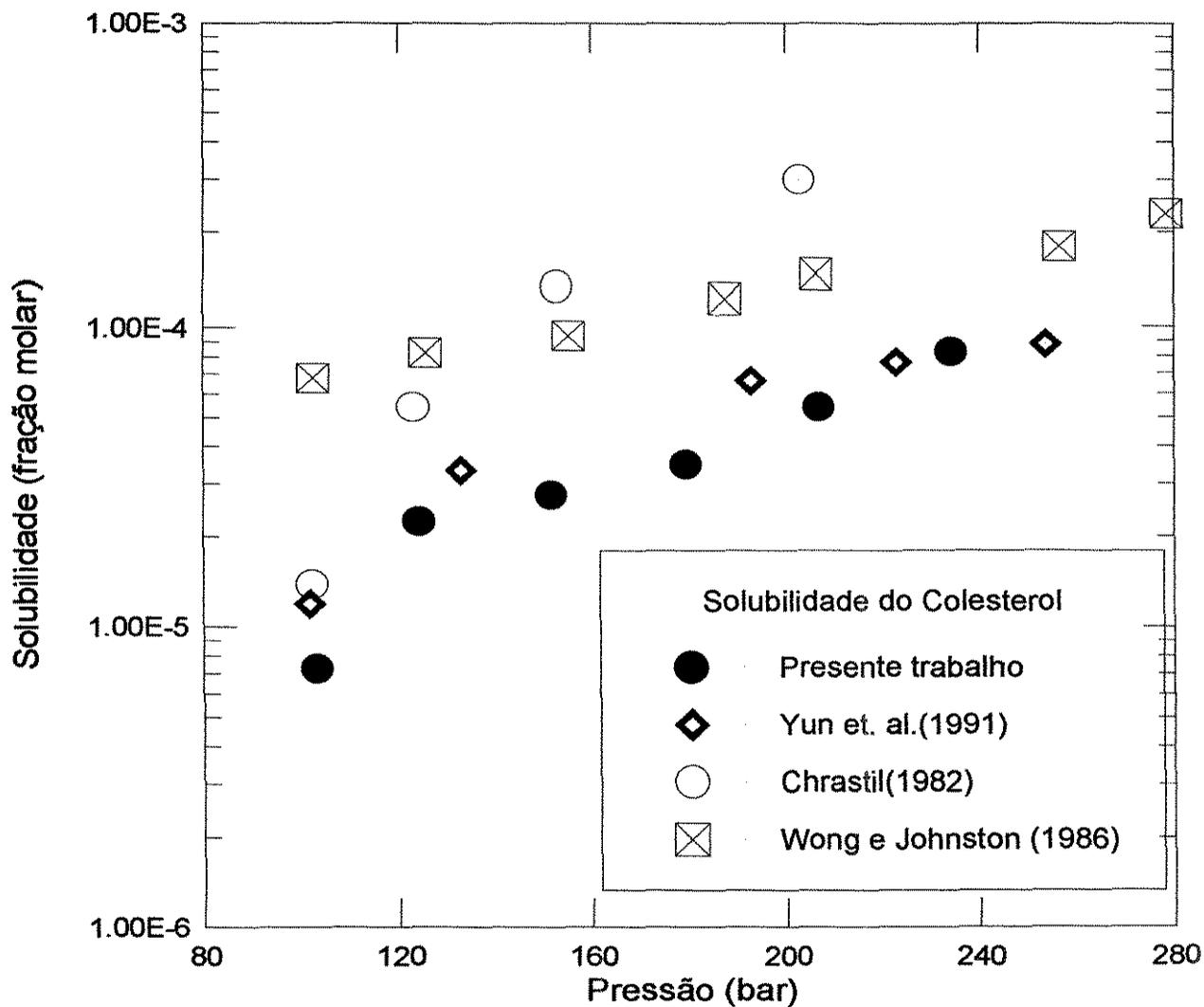


Figura 5.6 Comparação das solubilidades do colesterol segundo vários autores.

Pode-se observar pela Figura 5.5 (Tabela D.3) que embora ocorra uma grande variação da solubilidade com a pressão o mesmo não é observado em relação a temperatura. A Figura 1.4 apresenta um comportamento idêntico para o naftaleno. A solubilidade do naftaleno no dióxido de carbono supercrítico apresenta inclusive valores iguais nas pressões de 80 e 120 bar para as temperaturas de 35 °C e 45 °C.

Possivelmente uma variação maior na temperatura pudesse causar uma variação significativa na solubilidade, no entanto, produtos naturais não permitem que grandes variações de temperatura sejam utilizadas, devido ao risco de degradação térmica.

Coefficientes de Partição

Dado um sistema bifásico composto por um fluido supercrítico e n componentes pesados, o coeficiente de partição de um componente i qualquer desta mistura é dada pela expressão:

$$C_d = \frac{y_i}{x_i} \quad (5.1)$$

O coeficiente de partição do colesterol do óleo de manteiga foi comparado com a solubilidade do colesterol puro no fluido supercrítico, o caso onde x_i é igual a 1 (Figura 5.7). Para o cálculo do coeficiente de partição do colesterol do óleo de manteiga utiliza-se o valor de x_i com base livre de solvente.

Pode-se observar que a solubilidade do colesterol puro no CO₂ supercrítico é ainda inferior ao coeficiente de partição do colesterol no óleo de manteiga, motivo pelo qual possivelmente o processo não consegue remover de forma eficiente o colesterol do óleo de manteiga. Os triglicerídeos estão funcionando como co-solventes, aumentando a solubilidade do colesterol no CO₂ supercrítico.

Nilsson et al. (1993) realizaram experimentos com os sistemas CO₂ supercrítico/tripalmitina e CO₂ supercrítico/tripalmitina/trioleína. A seguir, compararam o coeficiente de partição da tripalmitina na mistura e isoladamente. Foi concluído que a trioleína funcionou como um

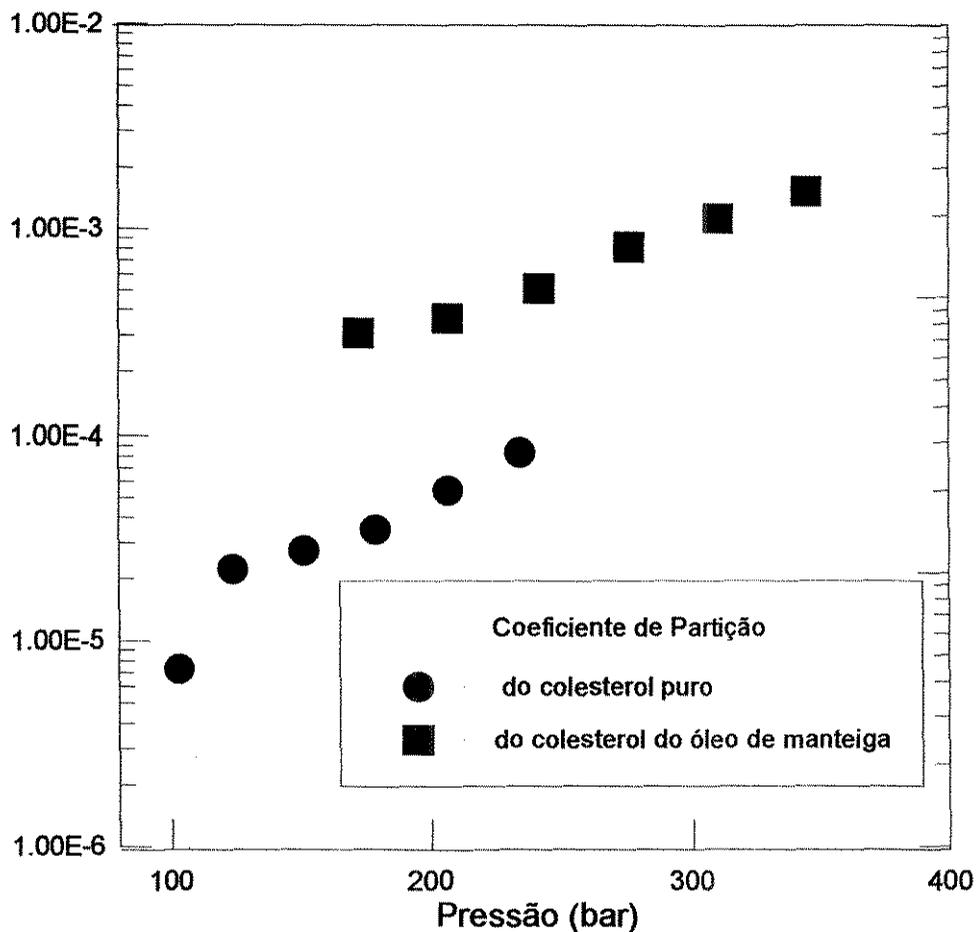


Figura 5.7 Coeficientes de partição do colesterol puro e do óleo de manteiga.

co-solvente elevando em mais de 30 vezes o coeficiente de partição da tripalmitina. Da mesma forma que o presente trabalho calculou-se a fração molar da tripalmitina na fase líquida com base livre de solvente.

Os resultados encontrados por Nilsson et al.(1993) estão de acordo com os resultados obtidos pelo presente trabalho.

Aplicando-se a correlação de Lee e Kesler (1975) para o CO₂ a 276 bar e 40°C obtém-se um parâmetro de solubilidade de 6,94 cal/cm³. Os parâmetros de solubilidade para os triglicerídeos estão na faixa de 9,33 a 9,97 e o parâmetro de solubilidade do colesterol é de 10,10 (Arul, 1988).

Calculando-se o parâmetro de solubilidade da mistura obtém-se assim um valor de 6,977 para a mistura CO₂ /triglicerídeos, que é uma variação muito pequena se comparada com o aumento na solubilidade do colesterol no CO₂ supercrítico na faixa de 10 vezes quando está na presença dos triglicerídeos do óleo de manteiga.

Este resultado indica que o estudo com sistemas ternários de colesterol, dióxido de carbono e co-solventes é necessário para se obter possíveis co-solventes que sejam úteis na remoção do colesterol do óleo de manteiga.

5.3 Fracionamento do óleo de manteiga a 172 e 276 bar e 40 °C

Para se conhecer o rendimento máximo obtido com o fracionamento do óleo de manteiga e o efeito da pressão, fez-se correr dióxido de carbono pelo óleo de manteiga até o momento em que não se observou mais extração do óleo. Este momento ocorreu quando não havia mais óleo no extrator para ambas as pressões. A quantidade de óleo removida em função do volume está apresentada na Figura 5.8.

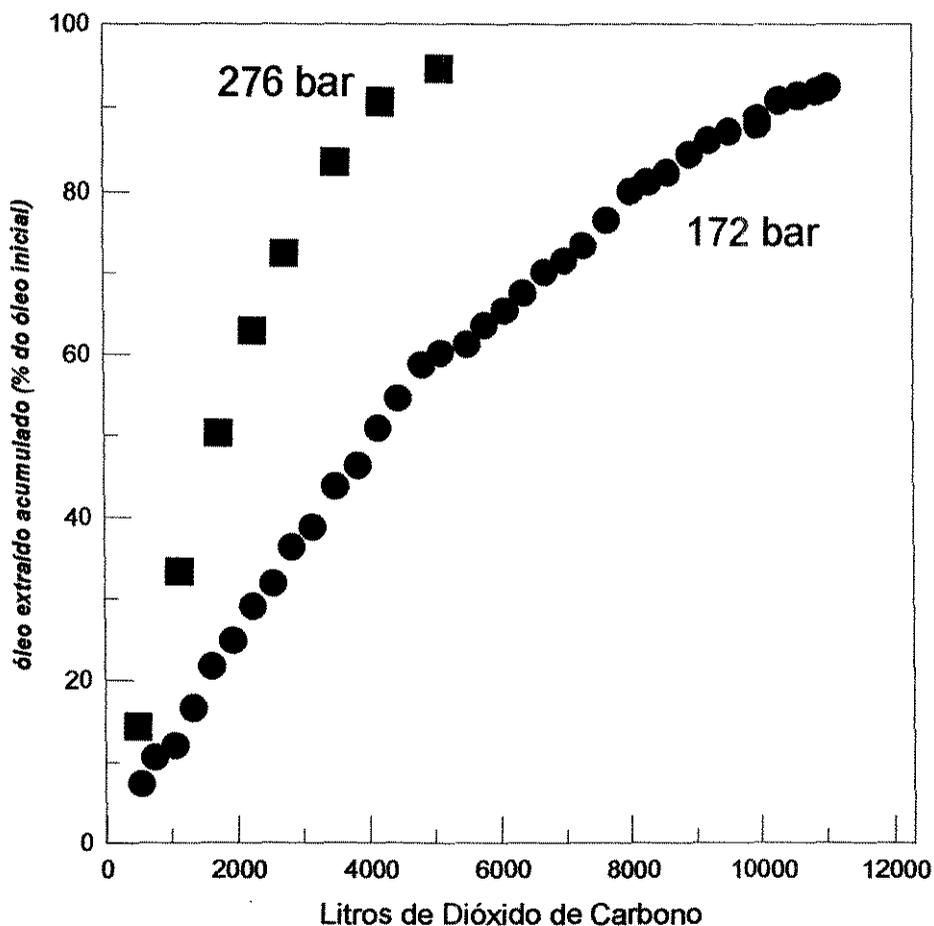


Figura 5.8 Rendimentos das extrações do óleo de manteiga com grandes volumes.

Observa-se que a taxa com que o óleo de manteiga é extraído, ou seja a inclinação da curva, é constante até cerca de 5000 e 2000 litros para os fracionamentos a 172 bar e 276 bar

respectivamente, quando começa a reduzir lentamente. Para ambas as pressões a taxa com que o óleo é extraído deixa de ser constante quando cerca de 50% do óleo inicial já foi extraído.

Shishikura et al. (1986) realizaram um experimento semelhante, a mesma temperatura mas a pressão de 147 bar, que é menor que a pressão de 172 bar utilizada neste trabalho. No experimento de Shishikura et al (1986) foi possível a extração de somente 76 % do óleo de manteiga. Pode-se atribuir esta diferença a dois fatores: a pressão utilizada por eles foi menor, e consequentemente a solubilidade do óleo de manteiga também é menor, e também às diferenças inerentes ao óleo de manteiga utilizado.

A quantidade de colesterol removida é apresentada na Figura 5.9.

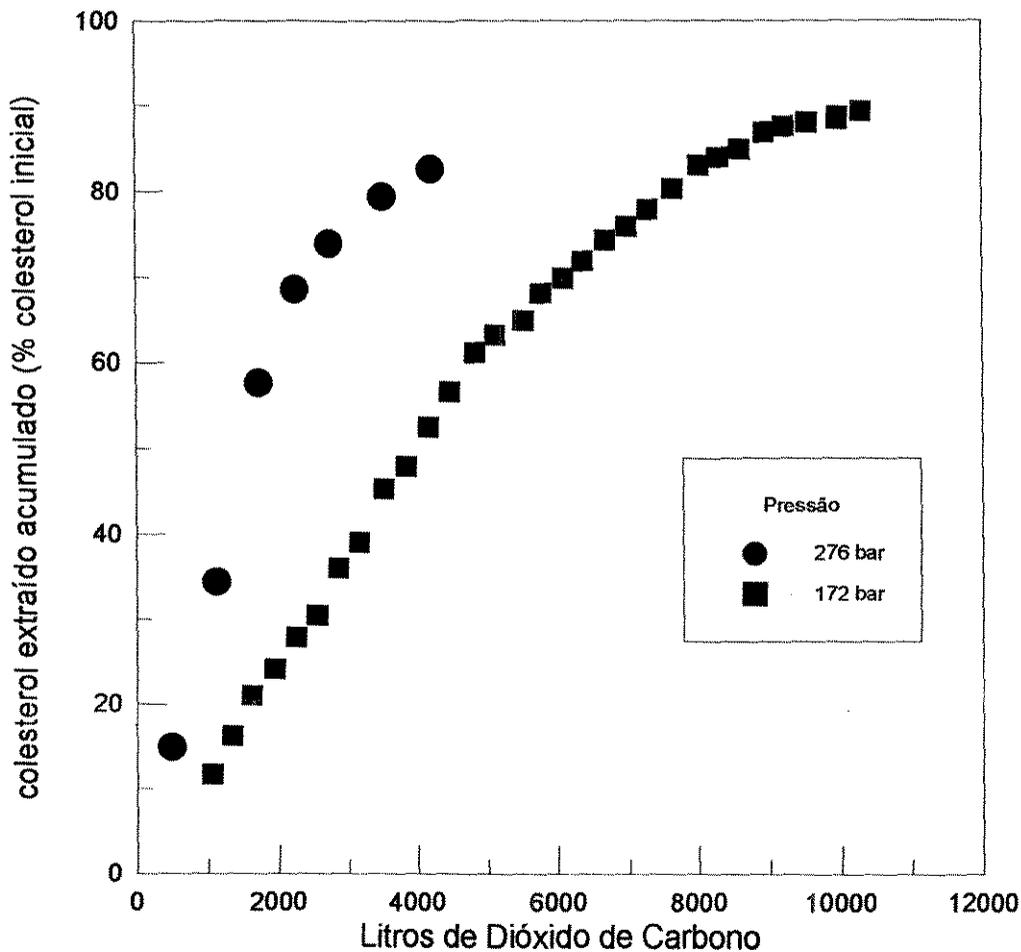


Figura 5.9 Extrações do colesterol do óleo de manteiga com grandes volumes.

Observa-se que a taxa com que o colesterol é extraído é constante até cerca de 3000 e 6000 litros para as pressões de 276 e 172 bar respectivamente. A volumes acumulados de CO₂ maiores que 6000 litros, a taxa começa lentamente a diminuir. Para ambas as pressões a taxa de extração do colesterol começa a diminuir quando cerca de 60% do óleo inicial já foi extraído.

Na Figura 5.10 apresenta-se os teores de colesterol nas frações obtidas. Nota-se que embora as últimas frações possuam até 70% menos colesterol que o óleo inicial, elas correspondem a apenas 10% do óleo inicial.

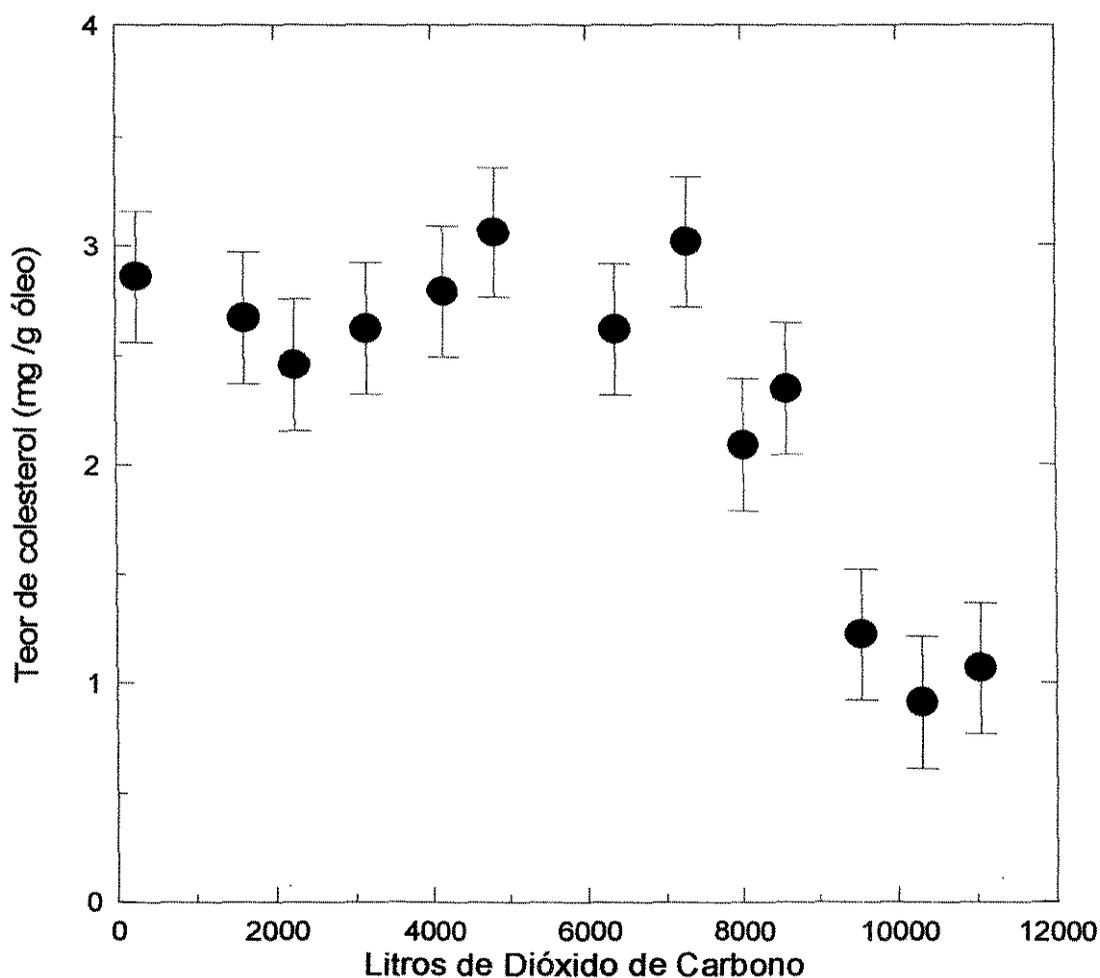


Figura 5.10 Variações nos teores de colesterol das frações obtidas a 172 bar com volumes grandes de CO₂.

Uma outra forma de se analisar o processo é observar como está variando a concentração de colesterol no óleo que está no extrator. Foi feito um balanço de massa onde foi determinado o teor de colesterol no óleo que permanece durante a passagem de CO₂ (Figura 5.11).

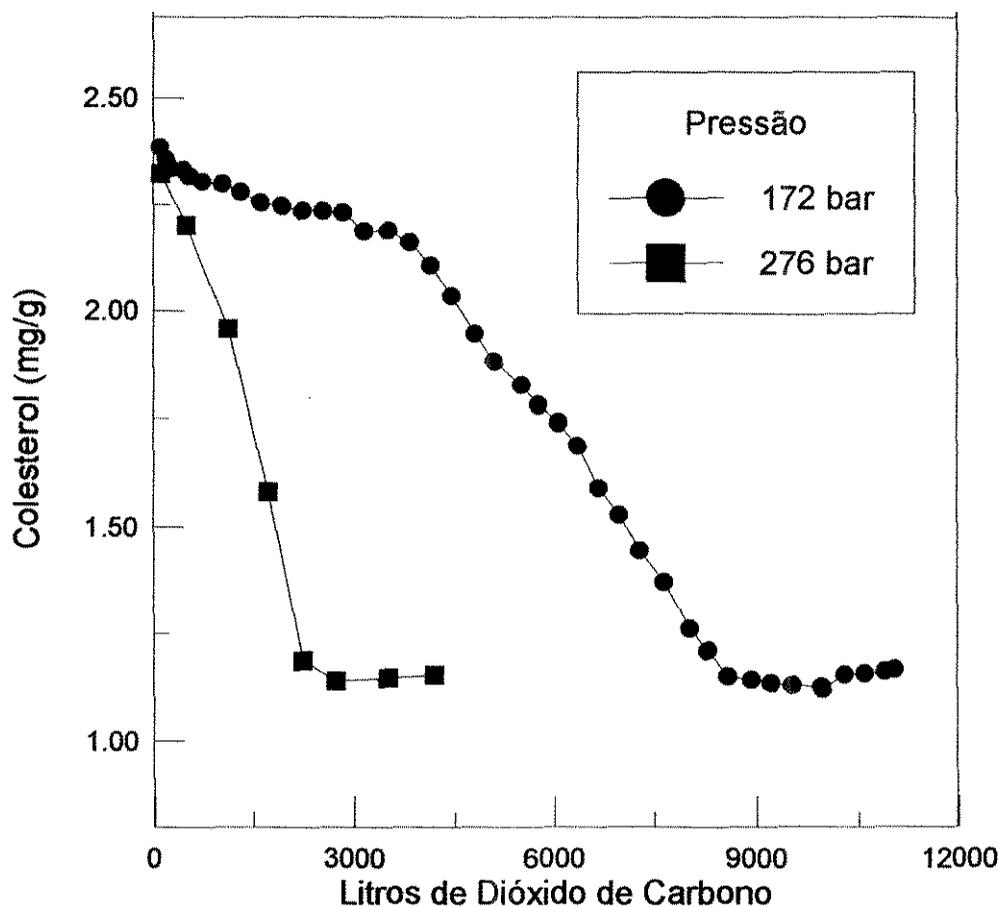


Figura 5.11 Teor de colesterol no refinado à medida que se passa o CO₂

Durante todo o processo observa-se, para ambas as pressões, uma diminuição no teor de colesterol com o aumento no volume de CO₂ com três regiões distintas. Na pressão de 172 bar a primeira região; de 0 até cerca de 3000 litros, caracteriza-se pelo teor de colesterol no refinado cai de forma lenta, a seguir, esta taxa sofre uma aceleração até cerca de 8000 litros onde mais de 70 % do óleo inicial já foi removido. A partir dos 8000 litros o teor de colesterol permanece constante até a total extração do óleo inicial. Na pressão de 276 bar há uma taxa constante até cerca de 1000 litros, sofre uma aceleração até 2000 litros onde volta a cair lentamente.

5.4 Sistema dióxido de carbono e tricaprilina a 40°C e pressões variadas.

A tricaprilina é um triglicerídeo, que possui três ácidos graxos de 8 carbonos, pertencente a família C:24. Apresenta-se na Figura 5.12 e Tabela D.6 a solubilidade da tricaprilina no CO₂ supercrítico a temperatura de 40 °C e pressões de 62 a 131 bar.

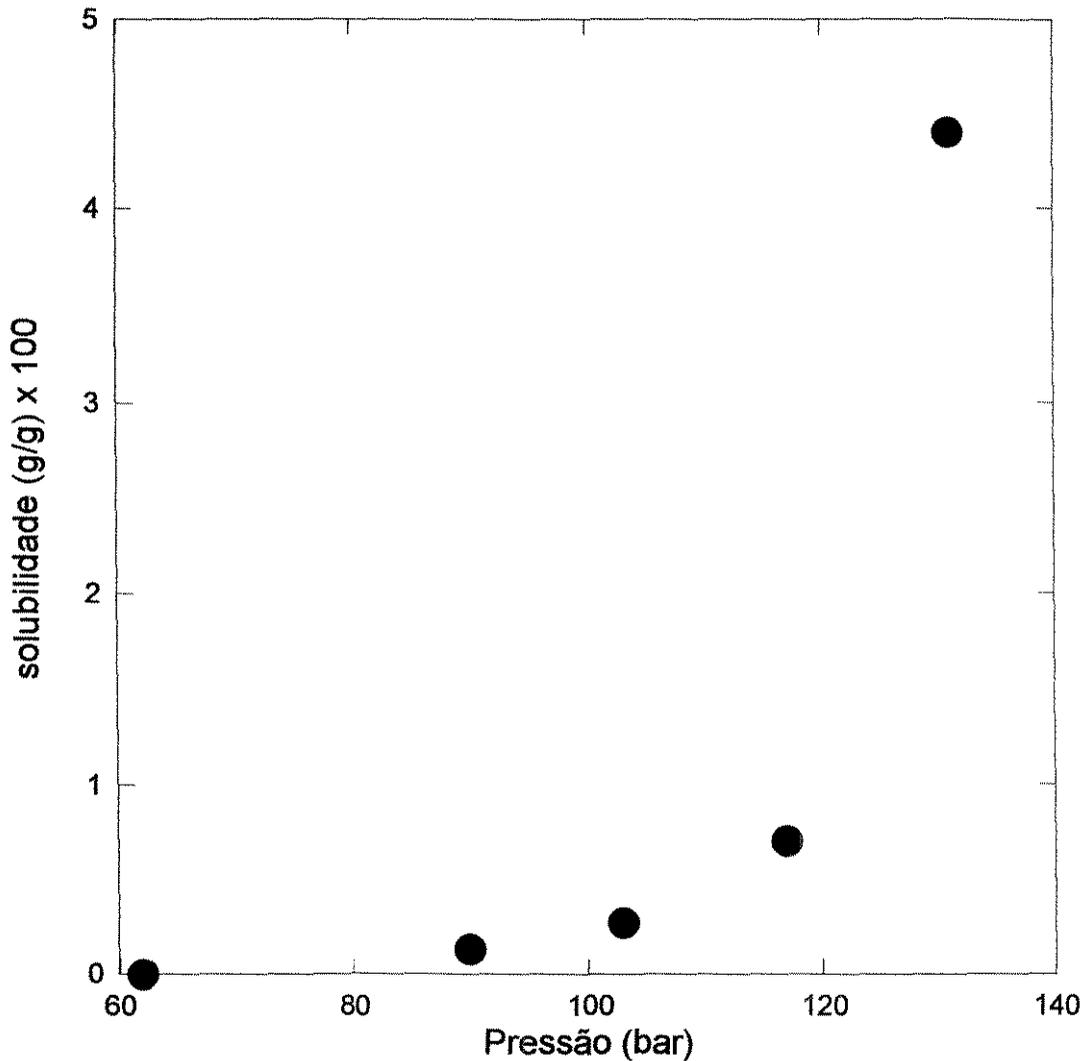


Figura 5.12 Solubilidade da tricaprilina do CO₂ Supercrítico.

A miscibilidade foi observada utilizando-se a janela do extrator com agitação a 40°C e 152 bar. A solubilidade da tricaprilina apresenta-se bem superior a solubilidade do óleo de manteiga.

5.5 Remoção do colesterol nas frações do óleo de manteiga a 276 bar e 40 C com alumina.

A sílica gel foi utilizada com sucesso como adsorvente do colesterol do óleo de manteiga (Shishikura et al., 1986). Naquele processo, o óleo de manteiga foi dissolvido no CO₂ supercrítico e, a seguir este atravessava um leito de sílica gel. No entanto o processo apresentou o problema de grande parte do óleo de manteiga ser retido na sílica gel.

Testou-se neste trabalho o uso da alumina em um processo semelhante ao descrito acima pois a alumina apresenta-se em muitos casos como um adsorvente mais seletivo nos processos onde a adsorção com a sílica é grande (Snyder, 1988). O CO₂ supercrítico dissolvia o óleo de manteiga no extrator com agitação, a 40°C e 276 bar e, a seguir, este atravessava um leito coberto com alumina cromatográfica na mesma pressão e temperatura. Para se avaliar a influência da alumina no fracionamento do óleo de manteiga foi realizado o fracionamento nas mesmas condições de pressão e temperatura, mas sem alumina. O rendimento do processo com e sem o uso de alumina estão apresentados na Figura 5.13 e Tabela D.7.

Embora a alumina fosse bem fina nenhuma perda de pressão foi detectada após o leito de alumina, indicando que o CO₂ supercrítico não teve dificuldade em atravessar o leito.

Observa-se que o rendimento, expresso em termos de percentagem recuperada do óleo inicial, obtido pelo presente processo é próximo ao rendimento obtido sem o uso da alumina.

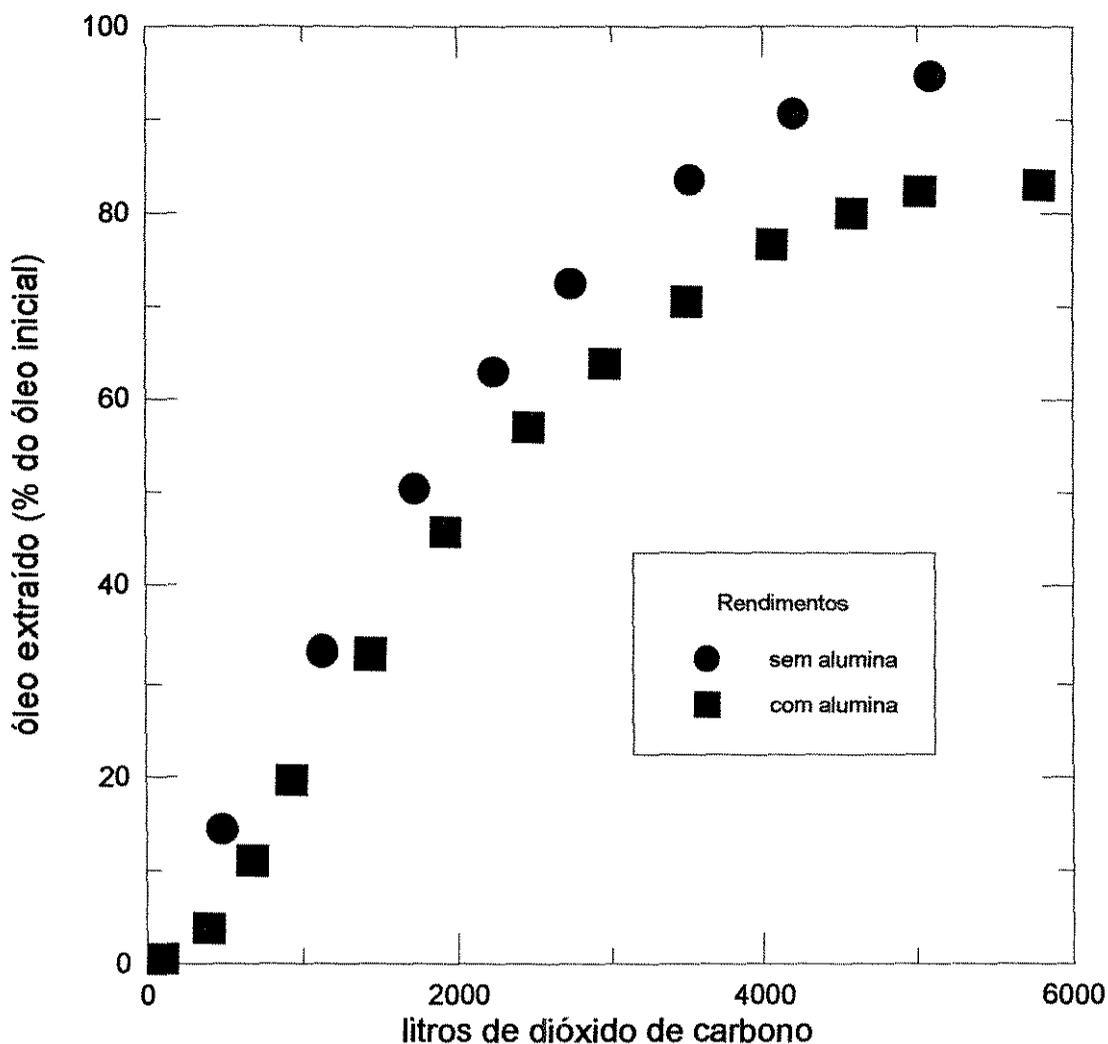


Figura 5.13 Rendimentos das extrações do óleo de manteiga com e sem alumina.

Os teores de colesterol nas frações obtidas com o uso da alumina são apresentados na Figura 5.14 e Tabela D.8 junto com as quantidades de óleo removido do extrator. Pode-se notar que o colesterol no óleo de manteiga foi quase que totalmente removido (0,09mg/g). Quando o volume alcança cerca de 4000 litros, quando praticamente todo o óleo de manteiga já foi removido do primeiro extrator e o dióxido de carbono começa a passar quase que sem extrato pela alumina, inverte-se o processo de adsorção e observa-se um aumento no teor de colesterol. No entanto, observa-se que muito pouco do que ficou adsorvido pela alumina foi possível remover utilizando-se apenas o CO₂ supercrítico.

O aumento no teor do colesterol pode ser atribuído também à saturação do leito fixo de alumina no segundo extrator.

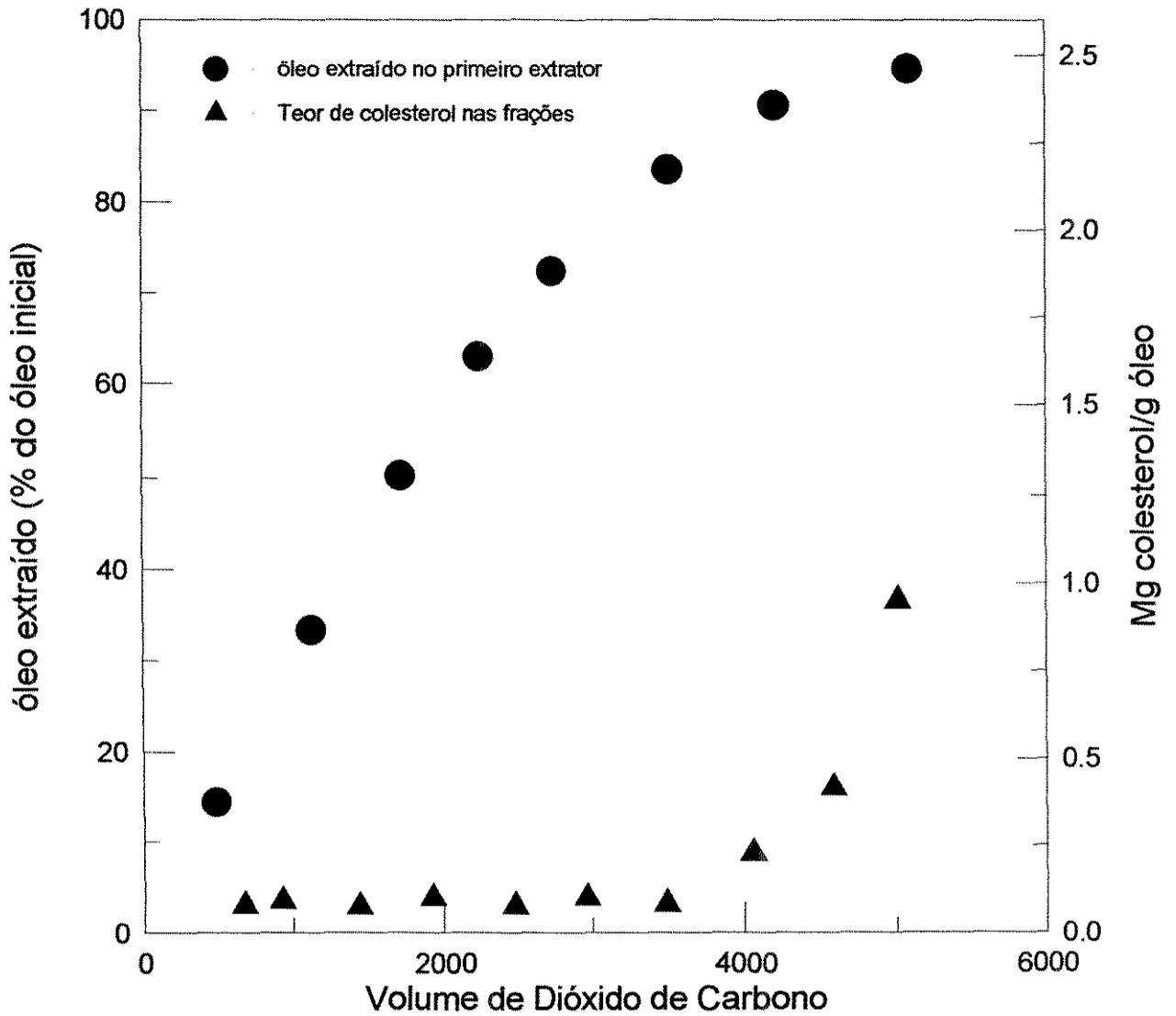


Figura 5.14 Óleo extraído no primeiro extrator e teor de colesterol nas frações.

5.6 Concentração dos triglicerídeos nas frações obtidas a 276 bar e 40 C sem alumina.

As composições das famílias de triglicerídeos nos extratos obtidos sem o uso da alumina estão apresentadas na Tabela 5.1. Calculou-se também a razão entre a concentração de cada triglicerídeo nas frações e a concentração deste triglicerídeos no óleo inicial (Tabela 5.2).

Tabela 5.1 Concentrações (%molar) dos triglicerídeos nas frações obtidas a 40°C e 276 bar.

Família	Frações							
	óleo inicial	1	2	3	4	5	6	7
volume de CO₂		487	1127	1725	2247	2739	3520	4205
C:28	0,22	1,62	0,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C:30	0,22	2,55	0,49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C:32	1,32	5,13	3,11	1,51	0,68	0,28	0,00	0,00
C:34	5,58	12,95	9,89	6,94	3,96	2,08	0,86	0,00
C:36	14,07	25,48	21,67	18,33	12,24	7,90	4,36	0,63
C:38	18,74	27,04	25,19	24,33	18,67	14,14	8,49	2,33
C:40	13,84	15,50	16,32	17,48	15,37	13,21	8,52	3,44
C:42	5,32	4,31	6,53	7,77	8,09	8,17	6,40	3,33
C:44	4,91	1,31	4,04	5,35	6,38	7,23	6,56	4,50
C:46	5,25	0,25	3,43	4,71	7,23	7,86	7,96	6,94
C:48	7,14	1,19	3,73	5,47	7,95	10,66	13,00	12,56
C:50	11,23	2,69	5,34	8,12	10,64	14,62	20,66	24,09
C:52	11,66	0,00	0,00	0,00	8,78	13,87	23,19	42,17

Observa-se que os triglicerídeos mais leves, C:28 a C:36, saem nas primeiras frações em concentrações maiores e vão diminuindo a medida que aumenta-se o volume de CO₂ que atravessa o óleo. O triglicerídeo C:30, por exemplo, possui uma concentração na fração 1 mais de 11 vezes

maior que a sua concentração no óleo inicial; na fração 2 este valor já cai para apenas pouco mais de 2 vezes, e finalmente na terceira fração já não se nota a presença de C:30.

Tabela 5.2 Razões entre as composições dos triglicerídeos nas frações e as composições no óleo inicial.

Família	Frações							
	óleo inicial	1	2	3	4	5	6	7
volume de CO₂		487	1127	1725	2247	2739	3520	4205
C:28	1,0	7,4	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C:30	1,0	11,6	2,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C:32	1,0	3,9	2,3	1,1	0,5	0,2	0,0	0,0
C:34	1,0	2,3	1,8	1,2	0,7	0,4	0,2	0,0
C:36	1,0	1,8	1,5	1,3	0,9	0,6	0,3	0,0
C:38	1,0	1,4	1,3	1,3	1,0	0,8	0,5	0,1
C:40	1,0	1,1	1,2	1,3	1,1	1,0	0,6	0,2
C:42	1,0	0,8	1,2	1,5	1,5	1,5	1,2	0,6
C:44	1,0	0,3	0,8	1,1	1,3	1,5	1,3	0,9
C:46	1,0	0,0	0,7	0,9	1,4	1,5	1,5	1,3
C:48	1,0	0,2	0,5	0,8	1,1	1,5	1,8	1,8
C:50	1,0	0,2	0,5	0,7	0,9	1,3	1,8	2,1
C:52	1,0	0,0	0,0	0,0	0,8	1,2	2,0	3,6

As composições dos triglicerídeos mais pesados, C:46 a C:52, saem nas primeiras frações em concentrações bem baixas e vão aumentando a medida que aumenta-se o volume de CO₂. Não se nota a presença do triglicerídeo C:52 até a 4ª fração, onde mais de 60% do óleo inicial já foi extraído, a sua concentração então se eleva até a última fração, onde alcança valores de quase 4 vezes a sua concentração inicial.

Os triglicerídeos intermediários, C:38 a C:44, Possuem um comportamento intermediário entre os triglicerídeos mais leves e os mais pesados. As suas concentrações inicialmente aumentam-se, chegam a um valor máximo e caem. Um bom exemplo é o triglicerídeo C:40 onde a

sua concentração sobe da fração 1 até a fração 3 alcançando um valor máximo, que equivale a uma concentração 30% superior a concentração inicial, e cai gradativamente a medida que se aumenta o volume de CO₂ que atravessa o equipamento, chegando na fração 7 com uma concentração de apenas 20% do valor inicial. A Tabela 5.3 mostra as frações onde as concentrações dos triglicerídeos são máximas. Os triglicerídeos de baixo peso molecular possuem valor máximo na fração 1. Os triglicerídeos de peso molecular médio possuem valores de máximo variando das frações 2 a 6, e, a fração aumenta a medida que se aumenta o peso molecular. Por fim os triglicerídeos de alto peso molecular possuem valores máximos na última fração.

Tabela 5.3 Frações onde as concentrações dos triglicerídeos são máximas.

Família	Fração de Concentração Máxima
C:28	1
C:30	1
C:32	1
C:34	1
C:36	1
C:38	1
C:40	3
C:42	4
C:44	5
C:46	6
C:48	7
C:50	7
C:52	7

Para entender o comportamento dos triglicerídeos, pode-se dividir o processo em três etapas. Numa primeira etapa os triglicerídeos de baixo peso molecular se dissolvem mais no CO₂ supercrítico e saem do óleo de manteiga. Numa segunda etapa as quantidades destes triglicerídeos se esgotam da solução inicial e as suas concentrações no extrato começam a cair. Os triglicerídeos de peso molecular médio e alto começam a sair, então em quantidade relativa maior pois a suas concentrações no óleo inicial aumentaram. Finalmente em uma terceira etapa os triglicerídeos de

peso molecular médio se esgotam do óleo inicial e as suas concentrações no extrato caem gradativamente. Assim, as concentrações dos triglicerídeos pesados no óleo inicial sobem aumentando as suas concentrações no extrato.

5.7 Composições dos triglicerídeos nas frações obtidas a 276 bar e 40°C com alumina.

As composições dos triglicerídeos nas frações obtidas a 276 bar e 40°C com alumina estão apresentadas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 Concentrações dos triglicerídeos nas frações obtidas com alumina (% molar).

família	frações					
	óleo inicial	1	2	3	4	5
C:28	0,22	4,30	0,13	0,00	0,00	0,00
C:30	0,22	5,59	0,65	0,00	0,00	0,00
C:32	1,32	8,87	3,62	1,13	0,00	0,00
C:34	5,58	17,81	11,89	5,86	1,02	0,00
C:36	14,07	28,16	25,78	16,52	5,68	0,00
C:38	18,74	24,74	29,61	23,49	12,09	0,89
C:40	13,84	9,74	18,36	18,03	12,73	2,12
C:42	5,32	0,12	6,02	8,46	8,41	2,70
C:44	4,91	0,35	2,45	6,00	7,94	4,66
C:46	5,25	0,13	1,11	5,52	9,08	7,65
C:48	7,14	0,06	0,38	6,05	11,93	14,78
C:50	11,23	0,12	0,00	8,94	16,78	27,99
C:52	11,66	0	0	0	14,35	39,21
soma	100	100	100	100	100	100

Na Tabela 5.5 apresentam-se as razões entre as concentrações nas frações extraídas e no óleo inicial. Os triglicerídeos de baixo peso molecular, C:28 a C:36, saem nas primeiras frações em concentrações altas e diminuem a medida que se passa o CO₂ pelo equipamento. O triglicerídeo C:32, por exemplo, está presente na fração 1 com uma concentração 6,7 vezes maior que a concentração original e sua concentração é reduzida até que, na fração 4 já não se nota a sua presença.

As concentrações dos triglicerídeos de peso molecular médio, C:38 a C:46, sobem à medida que se passa o CO₂ pelo equipamento, alcançam um valor máximo, onde a partir daí e até o final da extração suas concentrações caem. O triglicerídeo C:40, por exemplo, tem a concentração elevada para 33% acima do valor inicial na fração 2, e a seguir a sua concentração cai até chegar a 20% do valor inicial na última fração.

Tabela 5.5 Razões entre as concentrações das frações e do óleo inicial.

família	Frações					
	óleo inicial	1	2	3	4	5
Volume de CO₂		402	925	1922	2958	4060
C:28	1	19,6	0,6	0,0	0,0	0,0
C:30	1	25,3	3,0	0,0	0,0	0,0
C:32	1	6,7	2,7	0,9	0,0	0,0
C:34	1	3,2	2,1	1,1	0,2	0,0
C:36	1	2,0	1,83	1,17	0,40	0,0
C:38	1	1,3	1,58	1,25	0,64	0,0
C:40	1	0,7	1,33	1,30	0,92	0,2
C:42	1	0,0	1,13	1,59	1,58	0,5
C:44	1	0,1	0,50	1,22	1,62	0,9
C:46	1	0,0	0,2	1,1	1,7	1,5
C:48	1	0,0	0,1	0,8	1,7	2,1
C:50	1	0,0	0,0	0,8	1,5	2,5
C:52	1	0,0	0,0	0,0	1,2	3,4

As concentrações dos triglicerídeos de alto peso molecular, C:48 a C:52, nas primeiras frações são bem baixas e se elevam à medida que se passa o CO₂ pelo equipamento. As concentrações dos triglicerídeos C:52 só são percebidas na quarta fração quando próximo a 60% do óleo inicial já foi removido.

A Tabela 5.6 apresenta as frações onde as concentrações dos triglicerídeos foram máximas.

Tabela 5.6 Frações onde as concentrações dos triglicerídeos foram máximas

Família	Fração de Concentração Máxima
C:28	1
C:30	1
C:32	1
C:34	1
C:36	1
C:38	2
C:40	2
C:42	3
C:44	4
C:46	4
C:48	5
C:50	5
C:52	5

Diante do que foi discutido sobre os fracionamentos com e sem alumina pode-se concluir que estes apresentaram um comportamento qualitativo bastante similar, mesmo que as frações não correspondam aos mesmos volumes de CO₂ acumulados e frações intermediárias terem sido recolhidas no fracionamento com alumina. Estes resultados sugerem que provavelmente a alumina não cause uma grande modificação nas concentrações dos triglicerídeos das frações do óleo de manteiga.

Capítulo 6: Modelagem Termodinâmica do Fracionamento do Óleo de Manteiga

6.1 Triglicerídeos

Foi visto na Seção 2.3 que os triglicerídeos podem se diferenciar uns dos outros por dois fatores: podem possuir ácidos graxos diferentes, ligados à molécula de triglicerídeo ou podem ter os mesmos ácidos graxos mas distribuídos de formas diferentes nas posições 1,2 ou 3 da molécula de triglicerídeo.

A posição 1 pode ser ocupada por 11 principais ácidos graxos diferentes, o mesmo acontecendo para as posições 2 e 3. Assim o número de triglicerídeos possíveis com estes ácidos graxos são 11^3 ou seja 1331 triglicerídeos diferentes.

Também foram apresentadas as distribuições dos ácidos graxos em cada posição, Tabela 2.6, e, os vários modelos de distribuição dos ácidos graxos na molécula de triglicerídeo. Usando os dados da Tabela 2.6 e o modelo 1-Random-2-Random-3-Random foram calculadas as concentrações de alguns triglicerídeos. Escolheu-se o modelo 1-Random-2-Random-3-Random porque, ao contrário dos outros modelos, este prevê que a concentração de um dado ácido graxo nas posições sn-1, sn-2 e sn-3 são diferentes, concordando com os dados experimentais apresentados na Tabela 2.6. Segundo este modelo a composição de um triglicerídeo que possua um ácido graxo X na posição sn-1, Y na posição sn-2 e Z na posição sn-3 é dada por:

$$\%sn\text{-}XYZ = [\text{mol}\%X\text{ sn-1}] \times [\text{mol}\%Y\text{ sn-2}] \times [\text{mol}\%Z\text{ sn-3}] \times 10^{-4} \quad (6.1)$$

Onde %sn-XYZ é a concentração do triglicerídeo 1X-2Y-3Z no óleo de manteiga (%molar), e [mol%X sn-1], [mol%Y sn-2], e [mol% Z sn-3] são as concentrações, em % molar, de X na posição sn-1, Y na posição sn-2 e Z na posição sn-3, respectivamente.

Usando a relação 6.1, foram computadas as concentrações dos triglicerídeos de maior presença e são apresentadas na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 Principais Triglicerídeos da Gordura do Leite

Triglicerídeos	Mol%
1-P-2-P-3-B	5,11
1-P-2-M-3-B	3,18
1-O-2-M-3-B	2,92
1-P-2-O-3-B	2,13
1-St-2-P-3-B	2,06
1-P-2-P-3-O	1,75
1-M-2-P-3-P	1,49
1-P-2-P-3-H	1,28
1-P-2-P-3-P	1,19
1-P-2-St-3-B	1,00

É evidente que todos os triglicerídeos se apresentam em quantidades bem baixas. Pelos resultados apresentados acima conclui-se que um sistema modelo composto por um ou dois triglicerídeos provavelmente não representará corretamente o óleo de manteiga.

Família de Triglicerídeos.

Perry et al. (1949) mediram as pressões de vapor de vários triglicerídeos e notaram que triglicerídeos de mesmo número de carbonos possuíam pressões de vapor bem próximas umas das outras. Por exemplo, os compostos 1-lauril-2-miristil-3-palmitina, (C:12:0/C:14:0/C:16:0), 1-miristil-2-capril-3-estearina, (C:14:0/ C:10:0/ C:18:0), e, a trimiristina, (C:14:0/C:14:0/C:14:0), são compostos que possuem 42 carbonos. As pressões de vapor para estes compostos são apresentadas na Tabela 6.2:

Tabela 6.2 Pressões de vapor de triglicerídeos com 42 carbonos (Perry et al., 1949)

Triglicerídeos	Temperatura (K) na Pressão de vapor de 50 μ Hg	Temperatura (K) na Pressão de vapor de 1 μ Hg
trimiristina	275	216
1-lauril-2-miristil-3-palmitina	275	216
1-miristil-2-capril-3-stearina	274	215

Os compostos tripalmitina, (C:16:0/C:16:0/C:16:0), e 1-miristil-2-palmitil-3-stearina, (C:14:0/C:16:0/C:18:0), possuem 48 carbonos. Para estes foram encontradas as pressões de vapor apresentadas na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 Pressões de vapor de triglicerídeos com 48 carbonos (Perry et al., 1949)

triglicerídeos	Temperatura (K) na Pressão de vapor de 50 μ Hg	Temperatura (K) na Pressão de vapor de 1 μ Hg
tripalmitina	298	239
1-miristil-2-palmitil-3-stearina	297	239

Este resultado encontrado por Perry et al. (1949) foi fonte inspiradora para se agrupar os triglicerídeos de mesmo número de carbonos e definir o conceito de família de triglicerídeos.

Dado um triglicerídeo representado pela forma da Figura 2.4.2, o peso molecular deste triglicerídeo é dado por:

$$\text{Massa molar} = 134 + 14 \times (n_1 + n_2 + n_3) \text{ (gmol)} \quad (6.2)$$

Pode-se então definir a massa molar da família C:n pela expressão:

$$M(\text{C:n}) = 134 + 14 n \quad \text{gmol} \quad (6.3)$$

Como cada dupla ligação representa 2 átomos de carbono a menos tem-se que a massa molar de um triglicerídeo com i duplas é dado pela expressão:

$$M(\text{C: n:i}) = 134 + 14 n - 2 i \quad \text{gmol} \quad (6.4)$$

É de se esperar que os triglicerídeos de uma mesma família possuam temperaturas de ebulição e pontos críticos semelhantes, uma vez que são pontos da curva de pressão de vapor.

Pelo método de contribuição de grupo de Joback (Reid et al., 1988) um triglicerídeo genérico representado segundo a forma da Figura 6.1 possui as seguintes propriedades críticas:

$$T_c = T_b(0.6907 + 0.0134(n_1 + n_2 + n_3) - 0.00036(n_1 + n_2 + n_3)^2) \quad (6.5)$$

$$P_c = 0.1483 + 0.0096(n_1 + n_2 + n_3)^{-2} \quad (6.6)$$

Pode-se observar que as propriedades não dependem dos valores isolados de n_1 , n_2 ou n_3 , mas somente da soma destes

O fator acêntrico é definido por (Pitzer, 1977):

$$\omega = -\log \text{Pr}(T_r = 0.7) + 1 \quad (6.7)$$

$$\text{Pr} = \frac{P_{\text{vap}}}{P_c} \quad (6.7.a)$$

$$Tr = \frac{T}{Tc} \quad (6.7.b)$$

O fator acêntrico é uma função de três parâmetros, pressão e temperatura críticas e pressão de vapor. Todas estas propriedades são semelhantes para moléculas de uma mesma família. Assim o fator acêntrico também é semelhante entre elas.

O volume molar pode ser calculado a partir de uma equação de estado possuindo-se apenas as propriedades críticas e o fator acêntrico. Assim, o volume molar de dois triglicerídeos de mesma família também são semelhantes.

Plocker et al. (1978) desenvolveram uma correlação para se calcular o parâmetro de interação binária de uma equação de estado entre hidrocarbonetos. Eles notaram que dois hidrocarbonetos de propriedades críticas semelhantes e volumes molares críticos semelhantes possuem parâmetros de interação binária semelhantes com outros compostos. Embora esta observação tenha sido desenvolvida baseando-se em hidrocarbonetos e não em triglicerídeos, isso é uma evidência de que dois triglicerídeos de uma mesma família, que apresentam propriedades críticas e volumes molares semelhantes, devem apresentar parâmetros de interação binária também semelhantes com outras moléculas.

Sendo estabelecido na discussão anterior que dois triglicerídeos de uma mesma família possuem propriedades críticas e parâmetros de interação binária semelhantes, presume-se que possuam um comportamento P-V-T semelhante não só como componente puro, mas também como componentes de uma mistura. O óleo de manteiga que é uma mistura de mais de 1300 triglicerídeos pode ser adequadamente descrita como uma mistura de poucos componentes. Experimentalmente verifica-se a presença considerável de apenas 14 famílias. A Figura 6.1

apresenta um cromatograma do óleo de manteiga obtido por Kaufmann (1982) que reforça esta consideração.

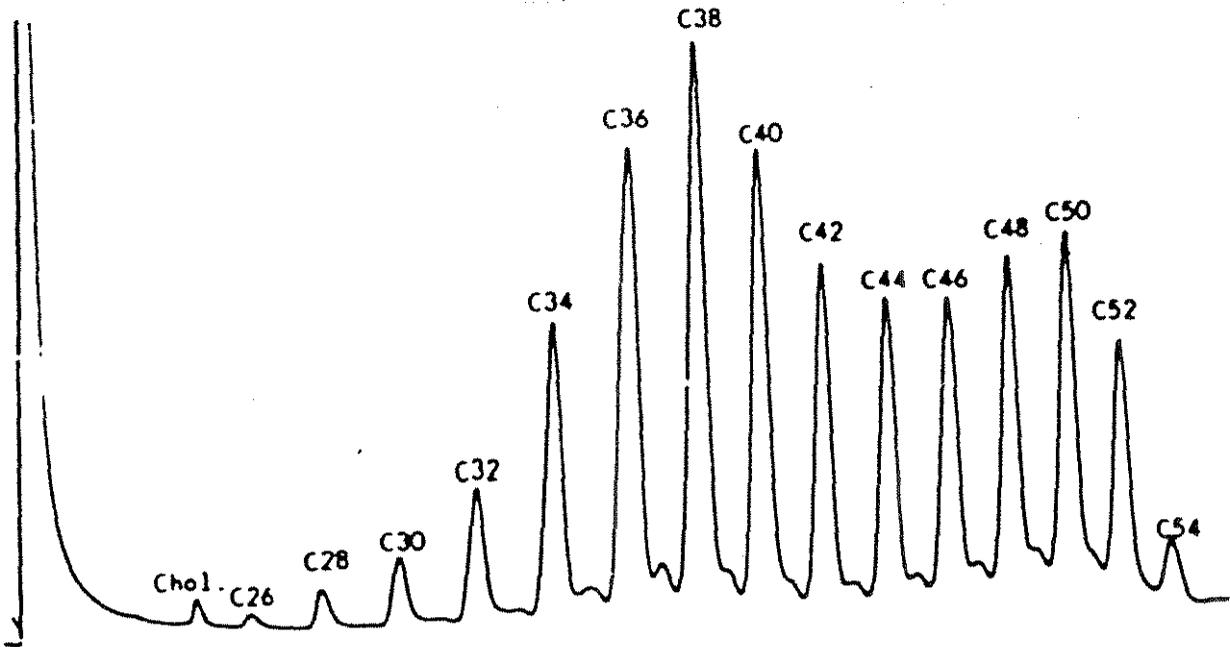


Figura 6.1 Cromatograma do óleo de manteiga obtido por cromatografia gasosa (Kaufmann, 1982)

Pelo cromatograma pode-se concluir que os triglicerídeos de mesmo número de carbonos possuem volatilidades semelhantes. Acredita-se que o presente agrupamento seja válido para o processo de extração supercrítica, pois as volatilidades dos compostos exercem uma forte influência.

Embora os triglicerídeos de mesmo número de carbonos apresentem valores de volatilidade semelhantes, as temperaturas de fusão destes compostos são diferentes. O agrupamento utilizado não é válido se for desejado estudar o fracionamento do óleo de manteiga por recristalização, pois neste caso a volatilidade não tem muita importância e sim a temperatura de fusão.

Acredita-se que o procedimento apresentado aqui é válido para qualquer processo que envolve óleos à base de triglicerídeos, como os óleos vegetais, e, onde a volatilidade exerce uma forte influência.

As famílias de triglicerídeos serão utilizadas juntamente com um modelo termodinâmico para se simular o equilíbrio de fase do sistema óleo de manteiga/ CO_2 .

6.2 Modelo Termodinâmico

Equilíbrio de Fases

Todas as modelagens de equilíbrio de fase partem do fato de que os potenciais químicos, temperaturas e pressões são iguais nas várias fases. No caso de um sistema bifásico líquido/vapor com n componentes tem-se (Modell et al., 1983):

$$T^v = T^L \quad (6.8)$$

$$P^v = P^L \quad (6.9)$$

$$\mu_i^v = \mu_i^L \quad (i=1, \dots, n) \quad (6.10)$$

O cálculo dos potenciais químicos possui algumas dificuldades (Modell et al., 1983). Conforme a composição de um componente de uma mistura se aproxima de zero o seu potencial químico tende a menos infinito, o mesmo ocorrendo quando a pressão do sistema se aproxima de zero. Uma outra dificuldade está no fato só se poder determinar um valor numérico no potencial químico a partir de uma constante arbitrária relacionada à entropia de referência.

A fugacidade de um componente definida pela expressão 6.11 possui maior facilidade no seu cálculo do que o potencial químico, e, a igualdade nas fugacidades de um componente garante a igualdade nos seus potenciais químicos. Por este motivo são calculadas as fugacidades dos componentes de uma mistura, quando se quer calcular o equilíbrio de fases de uma mistura.

$$d\mu_i = RTd \ln f_i \quad (6.11)$$

A fase rica com o fluido supercrítico pode ser modelada como um gás comprimido. Sendo assim, a fugacidade pode ser obtida da seguinte expressão:

$$f_i^v = \phi_i^v y_i P \quad 1 \leq i \leq n \quad (6.12)$$

Onde ϕ_i^V , uma medida de não idealidade da mistura, é o coeficiente de fugacidade que pode ser calculado pela expressão abaixo (Modell e Reid, 1983).

$$RT \ln \phi_i = - \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial N} \right)_{T,V} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z \quad 1 \leq i \leq n \quad (6.13)$$

Para se fazer este cálculo é necessária uma equação de estado da mistura para descrever o comportamento PVT.

Se a outra fase for líquida, pode-se calcular a fugacidade dos componentes nesta fase da mesma forma.

$$f_i^L = \phi_i^L y_i P \quad 1 \leq i \leq n \quad (6.14)$$

Igualando as fugacidades nas duas fases, obtemos a distribuição de um componente nas fases líquidas e supercríticas:

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad 1 \leq i \leq n \quad (6.15)$$

Neste trabalho escolheu-se utilizar a equação de Peng-Robinson (1986) para representar o comportamento de fase do sistema CO₂ supercrítico/ óleo de manteiga devido à sua simplicidade e comprovada validade a altas pressões.

Equação de Peng e Robinson (1976)

A Equação de Estado de Peng-Robinson para componente puro é dada pela expressão abaixo:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(\omega, T)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (6.16)$$

Onde,

$$a(\omega, T_r) = a(T_c)\alpha(\omega, T_r) \quad (6.17)$$

$$a(T_c) = \frac{0,45724R^2T_c^2}{P_c} \quad (6.18)$$

$$\alpha(\omega, T_r) = \left[1 + k(1 - T_r^{1/2})\right]^2 \quad (6.19)$$

$$k = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (6.20)$$

$$b = \frac{0,07780RT_c}{P_c} \quad (6.21)$$

Ela tem a mesma forma para mistura, trocando-se os parâmetros do componente puro pelos parâmetros da mistura.

Os parâmetros de mistura são calculados em função da sua composição segundo a expressão:

$$a_m = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad (6.22)$$

$$a_{ij} = (1 - \delta_{ij})(a_i a_j)^{1/2} \quad i \neq j \quad (6.23)$$

$$a_{ii} = a_i \quad i = j \quad (6.24)$$

$$b_m = \sum_i \sum_j y_i y_j b_{ij} \quad (6.25)$$

$$b_{ij} = (1 + N_{ij}) \left(\frac{b_i + b_j}{2} \right) \quad i \neq j \quad (6.26)$$

$$b_{ii} = b_i \quad i = j \quad (6.27)$$

Onde o parâmetro δ_{ij} é chamado índice de interação binária e N_{ij} é um parâmetro de ajuste de tamanho. Na sua forma original Peng e Robinson (1976) geralmente estabelesem N_{ij} igual a zero (Mchugh e Krukonis. 1986), gerando a forma:

$$b_m = \sum_i y_i b_i \quad (6.28)$$

Resolvendo a equação (6.13) para a **Equação de Estado de Peng-Robinson para Misturas**, obtém-se, para o coeficiente de fugacidade, a expressão:

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b_m} (Z - 1) - \ln(Z - B) + \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2\sum_k y_k a_{ik}}{a_m} - \frac{b_i}{b_m} \right) \ln \frac{Z + B(1 - \sqrt{2})}{Z + B(1 + \sqrt{2})} \quad (6.29)$$

$$A = \frac{a_m P}{(RT)^2} \quad (6.29- a)$$

$$B = \frac{b_m P}{RT} \quad (6.29- b)$$

A compressibilidade, Z que é definida pela expressão:

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (6.30)$$

Pode-se calcular Z resolvendo-se a equação de terceiro grau obtida da equação (6.16):

$$Z^3 + (B-1)Z^2 + (-3B^2 - 2B + A)Z + B^3 + B^2 - AB = 0 \quad (6.31)$$

6.3 Cálculo do equilíbrio de fases do sistema óleo de manteiga/ CO₂

Resumindo o que foi colocado neste capítulo, numa primeira etapa foi feito um estudo sobre o óleo de manteiga. Neste estudo elaborou-se um procedimento para o cálculo da composição de 1331 triglicerídeos diferentes que compõem um óleo de manteiga. Calculou-se também a composição dos principais triglicerídeos presentes no óleo de manteiga. Uma primeira conclusão que se pôde tirar foi a que todos os triglicerídeos estavam presentes em quantidades muito pequenas no óleo de manteiga.

A seguir, foi verificado, a partir das observações das pressões de vapor desses triglicerídeos, que os triglicerídeos de mesmo número de carbono possuem comportamentos PVT semelhantes. Isto significa que é possível agrupar até cinquenta triglicerídeos e representá-los por um comportamento PVT único.

Caracterização dos triglicerídeos do óleo de manteiga: Propriedades Críticas

Para que se possa utilizar a equação de estado de Peng-Robinson, é necessária a determinação das propriedades críticas de todos os componentes da mistura. Os triglicerídeos são compostos de alto peso molecular. Praticamente todos os triglicerídeos presentes no óleo de manteiga estão na faixa de 27 a 55 carbonos por molécula. No entanto, a literatura fornece apenas dados experimentais de propriedades críticas de compostos de até 20 carbonos (Reid et al., 1988). Os métodos de estimativa porém, são baseados nos dados experimentais já existentes. Uma vez que não existem dados experimentais de propriedades críticas de compostos de alto peso molecular, fica, então, a pergunta: Será que estes métodos prevêm corretamente as Propriedades Críticas dos triglicerídeos do óleo de manteiga?

Dos métodos mais utilizados para se estimar as propriedades críticas de compostos complexos inclui-se o método de contribuição de grupo de Joback e as correlações de Twu.

Twu (1983) se ateve a este problema e desenvolveu correlações para determinação de propriedades críticas com uma preocupação de que estas correlações fossem extrapoláveis para compostos de alto peso molecular, e que fossem consistentes em si mesmo.

Neste trabalho foram realizadas as determinações das propriedades críticas de triglicerídeos utilizando o método de contribuição de grupos de Joback e a correlação de Twu. Os valores encontrados foram utilizados na previsão de pressão de vapor utilizando a equação de estado de Peng-Robinson. A seguir, usou-se o método de Twu, que mostrou-se superior ao método de Joback, como um valor de referência para o desenvolvimento de novas correlações, específicas para triglicerídeos. Os resultados para pressão de vapor utilizando os dois métodos são apresentados no Apêndice A.

Uma vez que foram determinadas as propriedades críticas dos triglicerídeos da qual possuía-se dados de pressão de vapor, seguiu-se para determinar as propriedades críticas das famílias de triglicerídeos sobre a qual a única informação que dispõe-se é do número de carbonos destas famílias. As Figuras 6.2, 6.3 e 6.4 apresentam as temperaturas e pressões críticas e fatores acêntricos em função do número de carbono, para os triglicerídeos obtidos pelas correlações de Twu. Os pontos correspondem aos valores calculados dos triglicerídeos onde se dispunha de dados de pressão de vapor. As linhas contínuas correspondem às equações utilizadas para se correlacionar estes dados.

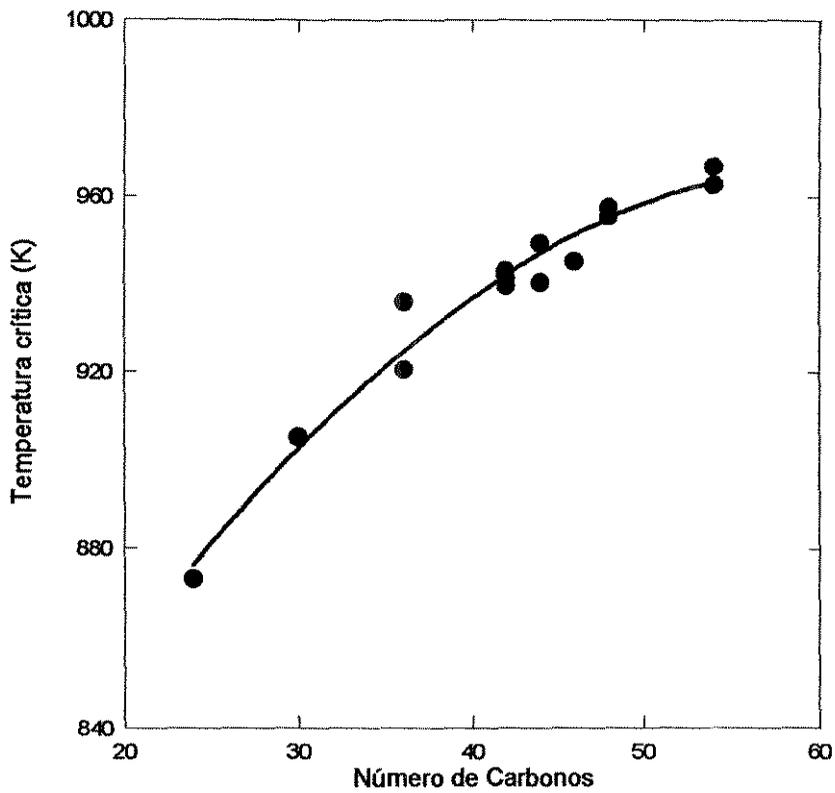


Figura 6.2 Temperaturas críticas dos triglicérides pela correlação de Twu

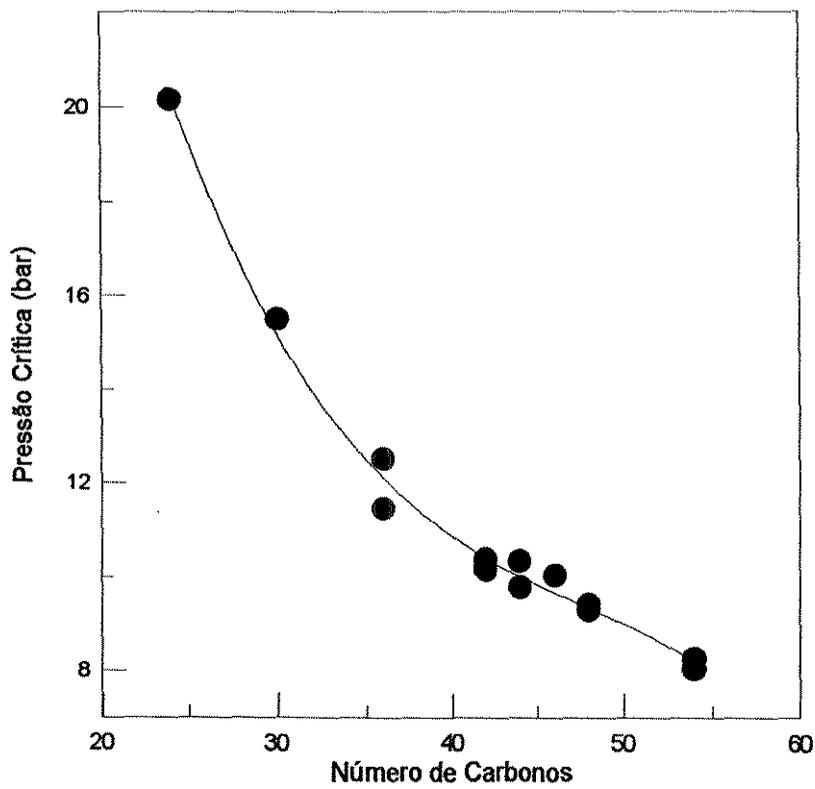


Figura 6.3 Pressões críticas dos triglicérides pela correlação de Twu

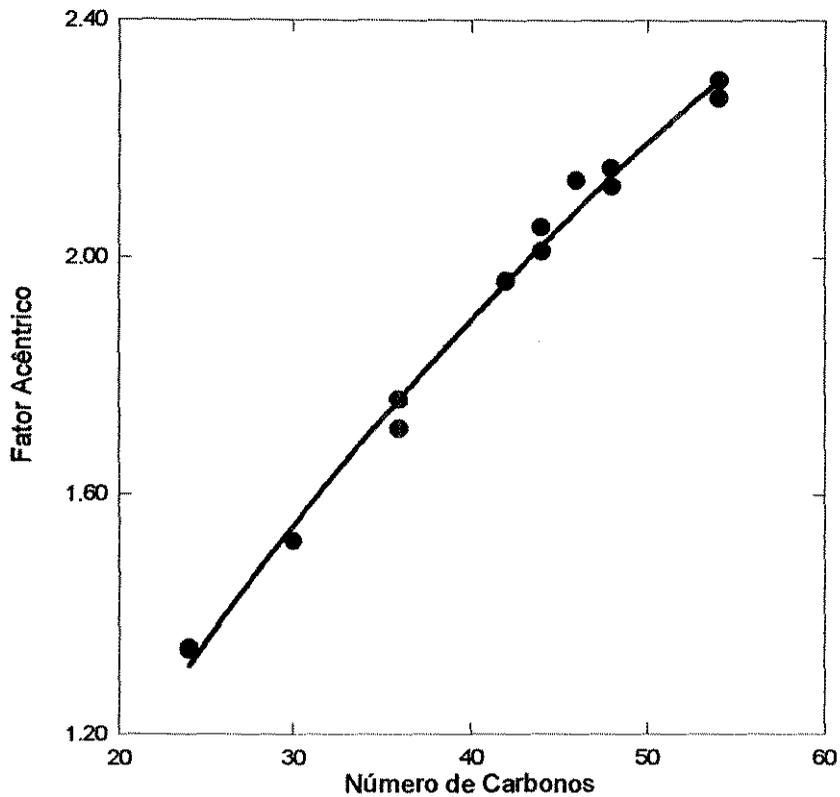


Figura 6.4 Fatores Acêntricos dos Triglicerídeos.

A temperatura crítica e o fator acêntrico se ajustaram bem a uma equação de segundo grau. Já para a pressão crítica foi usada uma equação de terceiro grau. Assim tem-se as seguintes correlações para as propriedades críticas dos triglicerídeos:

$$T_c = -0,0634353N_c^2 + 7,85284N_c + 724,194 \quad (6.32)$$

$$P_c = -5,53816 \times 10^{-5} N_c^3 + 0,07865N_c^2 - 3,88564N_c + 75,8785 \quad (6.33)$$

$$\omega = -2,43688 \times 10^{-4} N_c^2 + 0,05188N_c + 0,208166 \quad (6.34)$$

Utilizando as correlações obtidas, pode-se então determinar as propriedades críticas e o fator acêntrico das famílias.

Caracterização Avançada dos Triglicerídeos e Determinação do Equilíbrio CO₂/ Óleo de Manteiga.

Arul e colaboradores (1994) realizaram uma série de experimentos com óleos de manteiga. A solubilidade do óleo de manteiga no CO₂ supercrítico e as composições das famílias nos primeiros extratos são relatados nas Tabelas 6.2.4 e 6.2.5.

Tabela 6.4 Solubilidade do óleo de manteiga no CO₂ Supercrítico (Arul et al., 1994)

Extrato	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Solubilidade (g óleo/g CO ₂)x100
1	50	12,0	0,4
2	80	19,5	0,6
3	50	16,0	3,9
4	50	20,0	12,1
5	50	33,0	20,9

Tabela 6.5 Composições das frações do óleo de manteiga (Arul et al., 1994).

Família	óleo inicial	composição do óleo de manteiga extraído a				
		12 MPa e 50°C	19,5MPa e 80°C	16MPa e 50°C	20 MPa 50°C	33MPa e 50°C
26	0,30	8,19	5,06	3,16	1,69	0,70
28	0,51	10,23	8,07	6,58	3,47	1,83
30	1,83	11,22	10,06	9,88	5,96	3,51
32	4,15	12,72	13,50	12,27	9,47	5,94
34	7,94	12,72	15,18	14,09	12,37	9,55
36	11,66	13,78	16,73	15,55	16,27	15,02
38	14,62	12,88	14,69	15,29	17,75	17,75
40	11,91	6,76	7,67	9,14	12,43	14,90
42	7,73	3,53	3,40	4,75	6,37	7,27
44	6,72	2,21	1,82	2,73	3,89	5,36
46	6,10	1,75	1,14	2,04	2,90	4,30
48	7,31	1,50	0,91	1,69	2,43	4,56
50	9,04	1,19	0,68	1,50	2,49	4,73
52	7,82	1,09	0,60	1,09	1,87	3,13
54	3,76	0,66	0,33	0,47	0,74	1,50

Utilizando os dados de concentração dos triglicerídeos com os dados de solubilidade do óleo de manteiga, pôde-se calcular a solubilidade de cada triglicerídeo no CO₂ supercrítico. Os resultados estão apresentados na Tabela 6.6:

Tabela 6.6 Solubilidades dos triglicerídeos no CO₂ SC (fração molar).

Família	Solubilidade a				
	12 MPa e 50 °C	19,5MPa e 80°C	16MPa e 50 °C	20 MPa e 50°C	33MPa e 50°C
26	2,31E-06	1,11E-09	8,51E-06	1,36E-05	9,37E-06
28	2,89E-06	1,77E-09	1,77E-09	2,80E-05	2,45E-05
30	3,17E-06	2,21E-09	2,66E-05	4,81E-05	4,71E-05
32	3,60E-06	2,96E-09	3,30E-05	7,65E-05	7,96E-05
34	3,60E-06	3,33E-09	3,79E-05	9,99E-05	1,28E-04
36	3,89E-06	3,67E-09	4,18E-05	1,31E-04	2,01E-04
38	3,64E-06	3,23E-09	4,11E-05	1,43E-04	2,38E-04
40	1,91E-06	1,68E-09	2,46E-05	1,00E-04	2,00E-04
42	9,98E-07	7,46E-10	1,28E-05	5,14E-05	9,75E-05
44	6,25E-07	4,00E-10	7,35E-06	3,14E-05	7,19E-05
46	4,94E-07	2,51E-10	5,48E-06	2,34E-05	5,76E-05
48	4,23E-07	2,00E-10	4,54E-06	1,96E-05	6,12E-05
50	3,35E-07	1,49E-10	4,04E-06	2,01E-05	6,34E-05
52	3,08E-07	1,32E-10	2,93E-06	1,51E-05	4,19E-05
54	1,88E-07	7,31E-11	1,27E-06	5,98E-06	2,01E-05

Cálculo do equilíbrio fluido/líquido do sistema óleo de manteiga/CO₂ a 120 bar e 40°C.

O número de variáveis independentes necessárias para se descrever um sistema é dado por (Modell e Reid, 1985)

$$L = n + 2 - \pi \quad (6.35)$$

onde, n é o número de componentes do sistema e π é o número de fases.

L é denominado de grau de liberdade do sistema. Em um sistema de duas fases π é igual a 2 e o grau de liberdade é dado então por:

$$L = n \quad (6.36)$$

Ou seja, conhecendo-se quaisquer n variáveis independentes intensivas de um sistema, todas as outras variáveis desse sistema podem ser determinadas.

No caso do óleo de manteiga n é o número de famílias, 14. Pelos experimentos de Arul (1994) as seguintes variáveis são conhecidas:

Tabela 6.7 Variáveis conhecidas no experimento de Arul.

variável	símbolo	quantidade
Temperatura	T	1
Pressão	P	1
Composição do óleo de manteiga na fase líquida	D(2),..., D(14)	13
Composição da fase supercrítica	Y(1),...,Y(n-1)	14
Total de informações conhecidas		30

As variáveis escolhidas para se calcular o equilíbrio líquido/vapor do sistema óleo de manteiga/CO₂ foram: a temperatura, T, a pressão, P, e as composições do óleo de manteiga, D(2) a D(14), totalizando 15 variáveis linearmente independentes, suficientes para descrever o sistema. Foram utilizados os dados obtidos por Arul na pressão de 120 bar e 50°C.

Para o cálculo do equilíbrio líquido/vapor foi utilizado um programa elaborado por Pires (1995), e, a seguir, adaptado para as necessidades do cálculo. Inicialmente foram utilizadas as propriedades críticas obtidas por Twu. O erro foi calculado comparando-se as frações molares na fase fluida calculadas e experimentais. Verificou-se que era necessário um ajuste, ou nas propriedades críticas ou com parâmetros de interação binária.

Os experimentos para a determinação experimental de propriedades críticas fornecem um erro de até 10% segundo Gani e Fredenslund(1987). A extrapolação de uma correlação experimental destas propriedades críticas causará, com certeza, um erro ainda maior. Baseado nisso, buscou-se fazer um ajuste das propriedades críticas.

Para se determinar a propriedade crítica que deveria ser ajustada procedeu-se pela análise de sensibilidade sugerida por Gani e Fredenslund (1987).

Os parâmetros, candidatos a serem ajustados, são as temperaturas críticas, pressões críticas e fatores acêntricos das 14 famílias, $T_c(C:n)$, $P_c(C:n)$ e $w(C:n)$. Uma variação em cada um destes 52 parâmetros causará uma variação na composição de cada família na fase supercrítica, $y(C:n)$. A análise de sensibilidade consiste em ver como cada fração molar, $y(C:n)$, é sensível a uma variação em cada um dos 48 parâmetros, $T_c(C:n)$, $P_c(C:n)$ e $w(C:n)$.

A matriz de 14x48 encontra-se no Apêndice C. Da análise de sensibilidade pôde-se obter as seguintes conclusões:

- 1- Um pequeno ajuste na temperatura crítica de uma dada família causa uma grande variação na composição desta família e uma pequena variação na composição das outras famílias.
- 2 - Um pequeno ajuste na pressão crítica de uma dada família causa uma grande variação na composição desta família e uma pequena variação na composição das outras famílias.
- 3- Um pequeno ajuste no fator acêntrico de uma dada família causa uma pequena variação nas composições das famílias.
- 4 - Para uma dada família, uma variação de sua temperatura crítica causa uma variação maior na sua composição que uma variação na sua pressão crítica.

5 - Para uma dada família, uma variação de sua temperatura crítica causa uma variação menor na composição das outras famílias que uma variação na sua pressão crítica.

Para a realização do ajuste foi usado um programa de regressão que permite trabalhar com até 25 parâmetros a serem ajustados. Verificou-se que o ajuste era muito mais preciso quando, ao invés de se ajustar 15 parâmetros ao mesmo tempo, ajustava-se os 15 mas um a cada vez. O erro utilizado para o ajuste era calculado segundo a expressão abaixo:

$$\text{erro}(\%) = \left| \frac{y(\text{exp}) - y(\text{calc})}{y(\text{exp})} \right| \times 100 \quad (6.37)$$

Conclui-se, a partir daí, que as temperaturas críticas das famílias são as propriedades mais indicadas, pois permitem que se minimize o erro das composições na fase supercrítica, uma a cada vez, obtendo-se assim uma precisão bem alta.

O algoritmo de cálculo está mostrado na Figura 6.5.

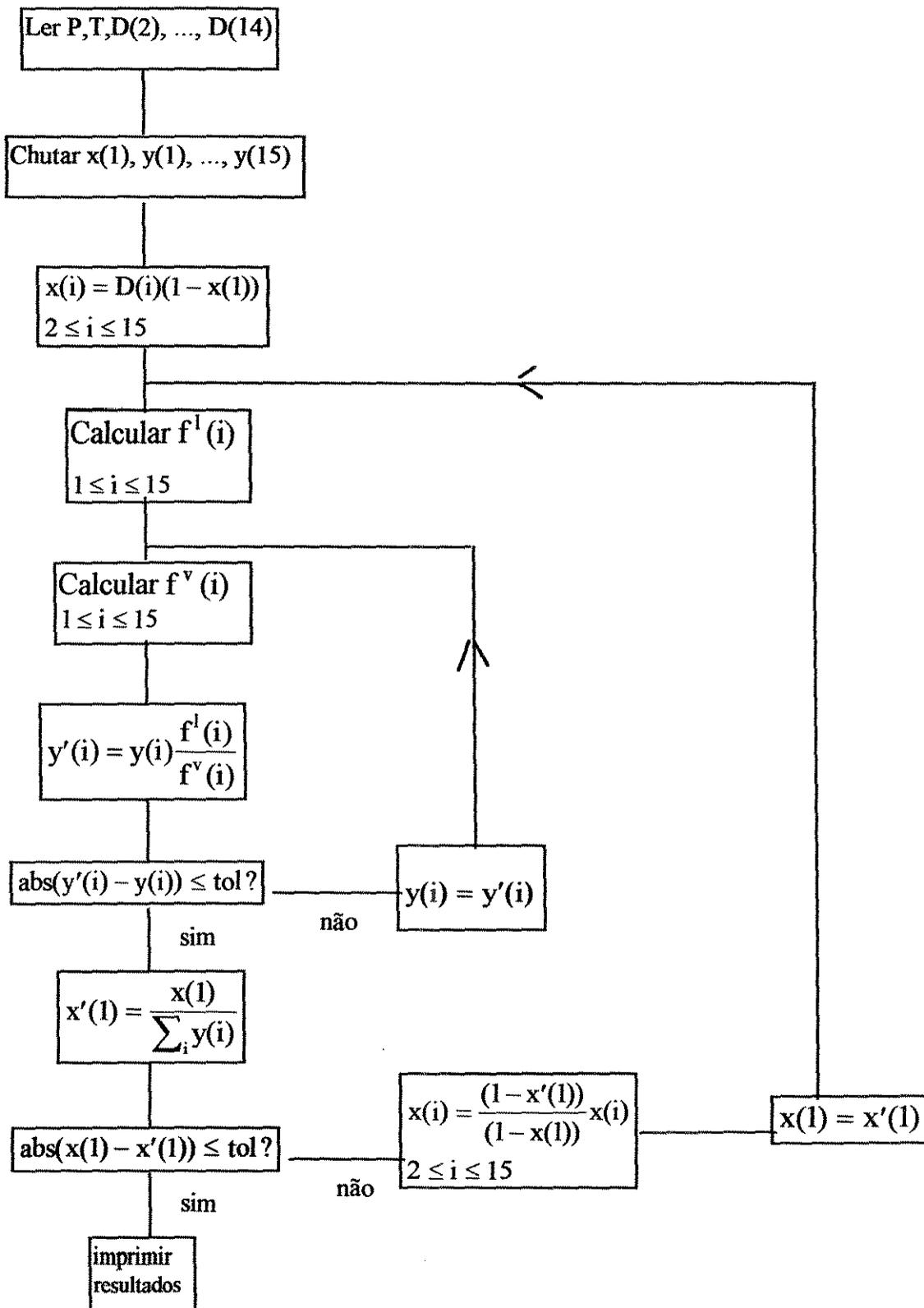


Figura 6.5 Algoritmo do Cálculo de Equilíbrio Líquido/Vapor.

Os ajustes nas temperaturas críticas de Twu estão apresentados na Tabela 6.8. Com exceção dos componentes C26 e C28, todas as outras famílias tiveram ajustes dentro da faixa de 10%. O desvio entre as composições experimentais e teóricas ficou na faixa de 1%.

Tabela 6.8 Ajustes na Temperatura Crítica

Família	Ajuste
C26	0,8500
C:28	0,8751
C:30	0,9122
C:32	0,9461
C:34	0,9769
C:36	0,9883
C:38	1,0002
C:40	1,0205
C42	1,0252
C:44	1,0419
C:46	1,0456
C:48	1,0590
C:50	1,0806
C:52	1,0859
C:54	1,0894

Os resultados obtidos pelo seguinte método de cálculo reproduziram os dados obtidos pelo cálculo de bolha.

As temperaturas críticas obtidas estão plotadas na Figura 6.6. Pode-se notar que elas obedecem a uma coerência teórica uma vez que o valor destas está sempre crescente.

Com base nas informações acima pode-se concluir que os valores para as temperaturas críticas das famílias estão satisfatórios.

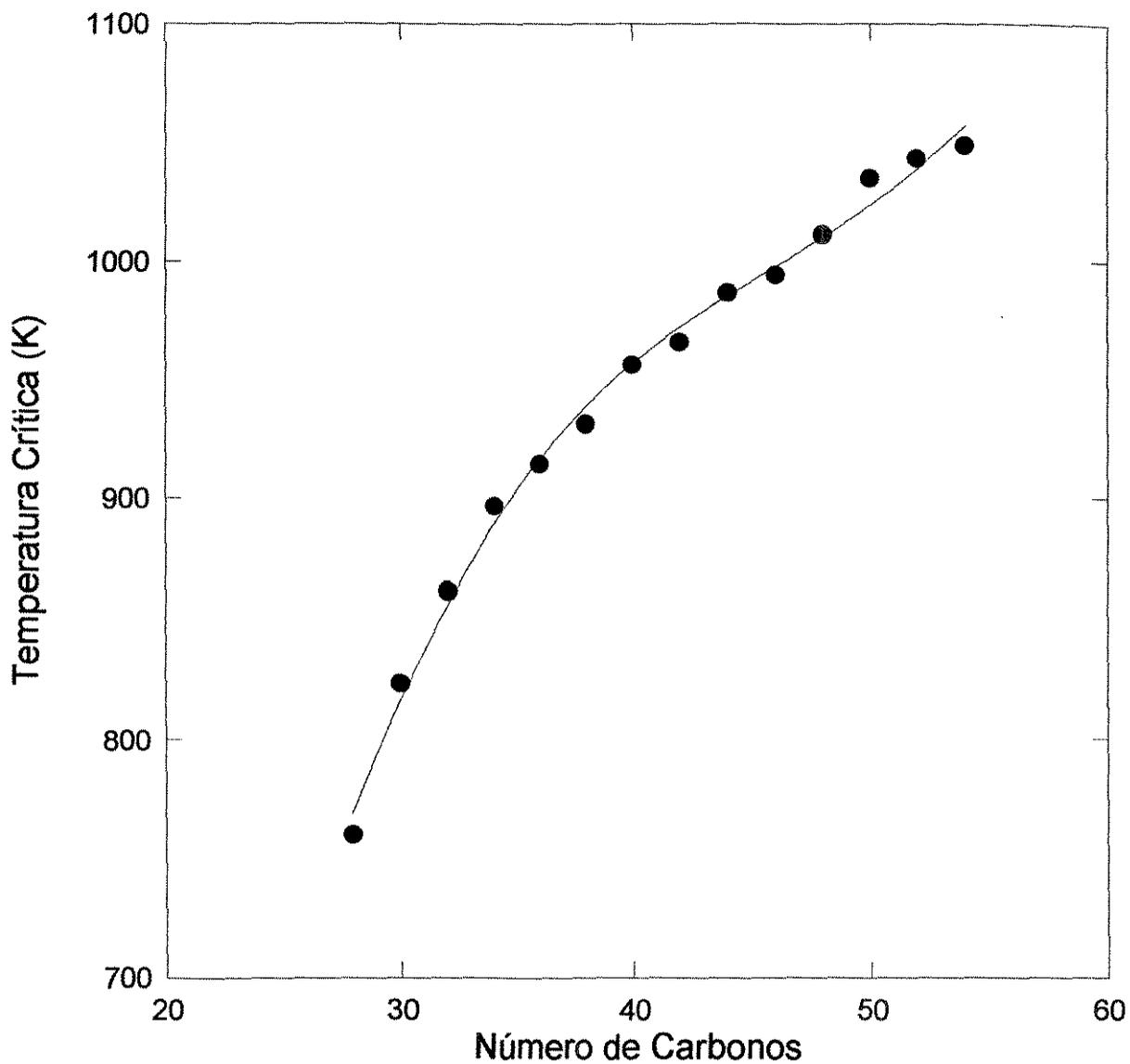


Figura 6.6 Temperaturas Críticas Ajustadas dos triglicerídeos.

As propriedades críticas foram correlacionadas com o número de carbonos das famílias.

Pelas novas correlações têm-se:

$$T_c(K) = 0.0204456N_c^3 - 2.82004N_c^2 + 135.778N_c - 1270.72 \quad (6.38)$$

$$P_c(\text{bar}) = -5,53816 \times 10^{-5} N_c^3 + 0,07865 N_c^2 - 3,88564 N_c + 75,8785 \quad (6.39)$$

$$\omega = -2,43668 \times 10^{-4} N_c^2 + 0,05188 N_c + 0,208166 \quad (6.40)$$

Extrapolação

A seguir as correlações obtidas foram utilizadas para prever o equilíbrio a 160, 200 e 330 bar e temperatura de 50°C. Os erros calculados em relação aos dados experimentais segundo a expressão 6.37, estão apresentados na Tabela 6.9:

Tabela 6.9 Erros da extrapolação dos resultados ajustados.

FAMÍLIA	160 bar ERRO (%)	200 bar ERRO (%)	80 °C e 195 bar ERRO (%)	330 bar ERRO (%)
C26	32	65	-88	trivial
C28	16	83	-77	trivial
C30	43	169	-34	trivial
C32	81	216	10	trivial
C34	116	290	88	trivial
C36	151	312	150	trivial
C38	183	348	256	trivial
C40	213	372	458	trivial
C42	256	473	715	trivial
C44	368	667	1222	trivial
C46	443	819	1812	trivial
C48	568	1116	2776	trivial
C50	645	1215	4673	trivial
C52	889	1543	4561	trivial
C54	1270	2217	3947	trivial

Analisando os dados da Tabela acima concluiu-se que são necessários ainda ajustes com os parâmetros de interação binária. Este fato é bem mais acentuado nos triglicerídeos de maior peso molecular.

Determinação dos parâmetros de interação binária

Os dados foram ajustados utilizando-se parâmetros de interação binária entre os triglicerídeos e o dióxido de carbono e desta forma os parâmetros de interação binária entre os triglicerídeos é zero. Utilizando as propriedades críticas anteriormente determinadas para a pressão de 120 bar e temperatura de 50 °C ajustou-se os parâmetros de interação binária para a pressão de 160 bar e 50 °C, 200 bar e 50°C e 330 bar e 50°C. Concluiu-se que a cada condição de operação é necessário a determinação de um novo parâmetro de interação. Para facilitar esta estimativa, os dados obtidos na regressão foram correlacionados com o número de carbonos e com a pressão, onde se obteve a expressão:

$$k_{ij} = (1,69677 \times 10^{-5} N_c^2 - 5,14804 \times 10^{-4} N_c + 0,0239713) \times (-3,16174 + 0,03265 P - 5,10693 \times 10^{-5} P^2) \quad (6.41)$$

Para a expressão acima as pressões estão em bar. O termo que é função do número de carbonos apresenta valores que ficam na faixa de 0,02 a 0,04. O termo que é função de P possui valores na faixa de 0 a 1,2. Desta forma os parâmetros de interação binária finais ficam na faixa de 0 a 0,05. Mesmo parecendo valores baixos o cálculo é bastante sensível a estes valores de parâmetros de interação binária.

Mohamed (1987) propôs o parâmetro de interação binária variar com a pressão em sistemas binários segundo a expressão linear:

$$k_{ij} = \alpha_{ij} + \beta_{ij} P \quad (6.42)$$

No entanto para sistemas multicomponentes parece ser necessário mais um termo proporcional ao quadrado da pressão.

Um rigor matemático maior exigiria que uma expressão para o coeficiente de fugacidade, diferente da expressão 6.29 fosse obtida reavaliando-se a expressão 6.13. No entanto, devido à complexidade matemática causada pelo termo proporcional ao quadrado da pressão, esta nova expressão não foi utilizada. A Figura 6.7 apresentam-se as concentrações de triglicerídeos no óleo de Arul e nas Figuras 6.8 a 6.11 apresentam-se os dados experimentais e calculados de fração molar dos triglicerídeos na fase supercrítica. O melhor ajuste foi obtido a 120 bar, no entanto ajustes satisfatórios foram obtidos para todas as frações.

A seguir, aplicou-se as equações de propriedades críticas e parâmetros de interação binária, obtidas com os dados de Arul, para o cálculo do equilíbrio do sistema óleo de manteiga/CO₂ no experimento realizado neste trabalho a 276 bar e 40°C. As composições dos triglicerídeos do óleo de manteiga utilizado no presente experimento estão apresentadas na Figura 6.12. As frações molares calculadas e experimentais são mostradas na Figura 6.13. Com exceção dos triglicerídeos de alto peso molecular o equilíbrio foi satisfatoriamente previsto. Uma vez que as equações foram obtidas utilizando-se dados a 50°C e o experimento realizado foi a 40°C, possivelmente com uma correção do parâmetro de interação binária com a temperatura um ajuste ainda melhor dos dados será obtido.

No Capítulo V, Resultados Experimentais, foi concluído que a alumina causa uma pequena influência no fracionamento do óleo de manteiga com CO₂ supercrítico. Sendo assim, o modelo pode ser utilizado para se prever as composições das frações obtidas com o uso da alumina.

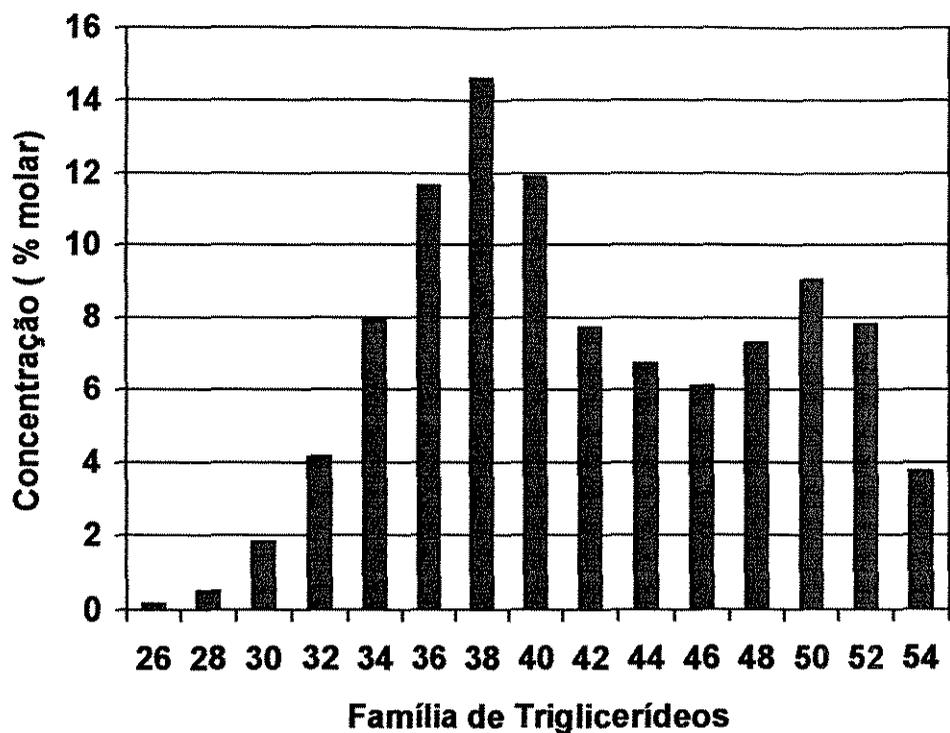


Figura 6.7 Composição do óleo de manteiga de Arul

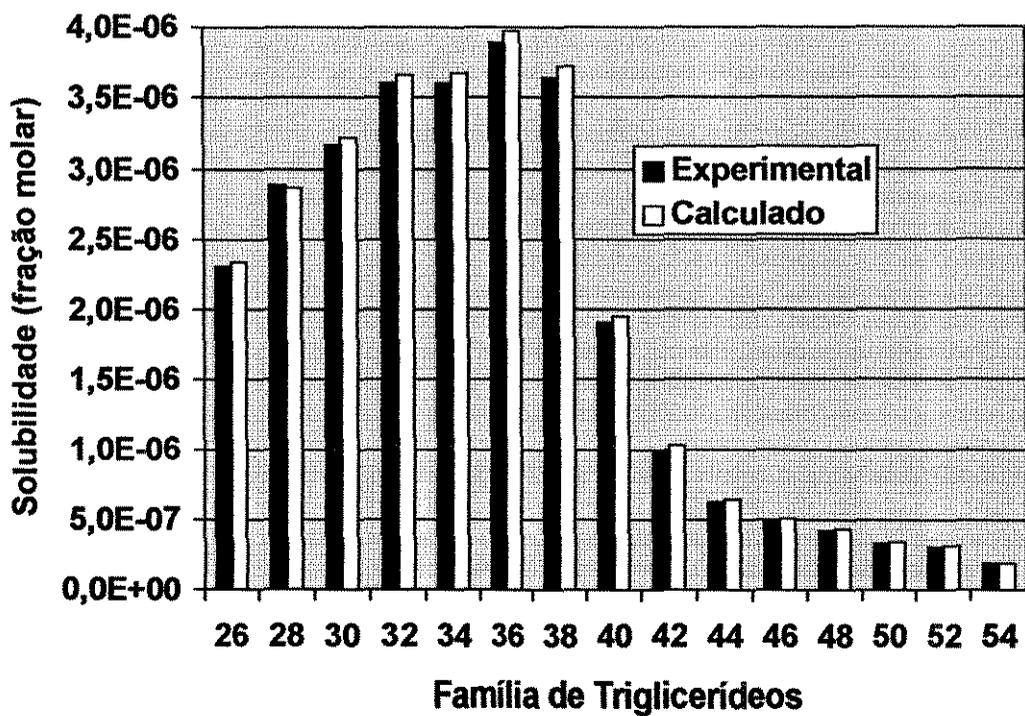


Figura 6.8 Solubilidade dos triglicerídeos a 120 bar e 50°C.

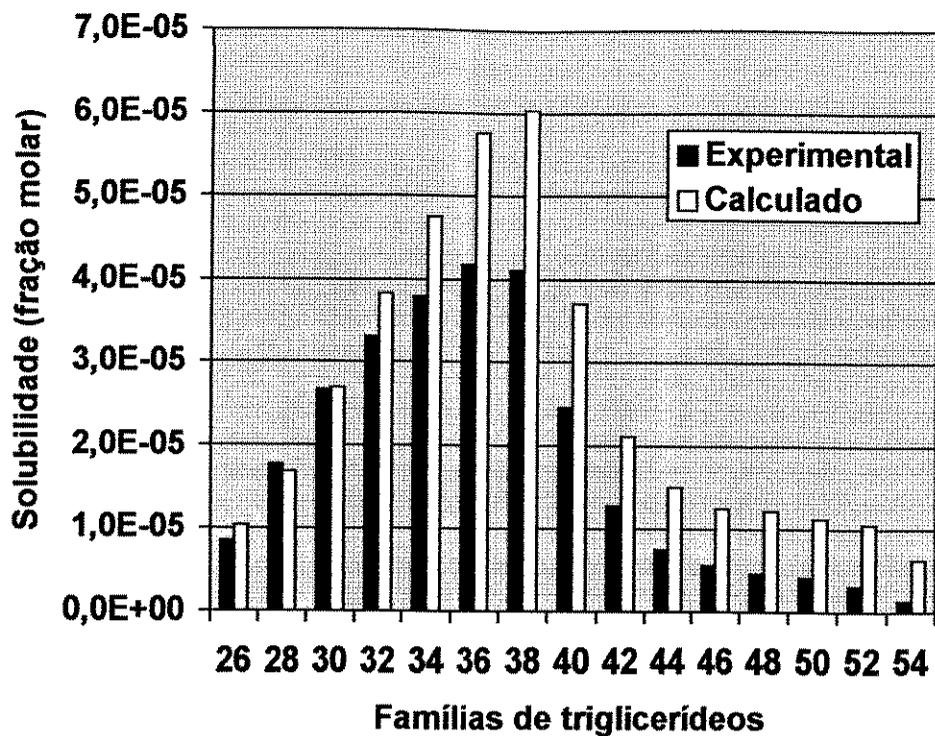


Figura 6.9 Solubilidade dos triglicerídeos a 160 bar e 50°C

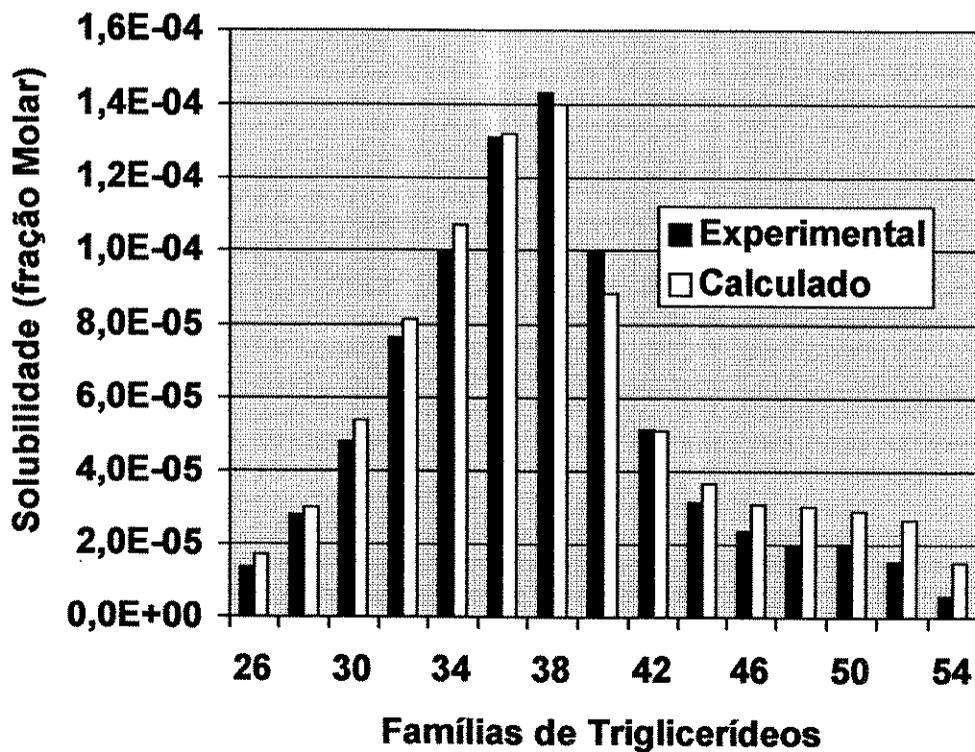


Figura 6.10 Solubilidade dos triglicerídeos a 200 bar e 50°C

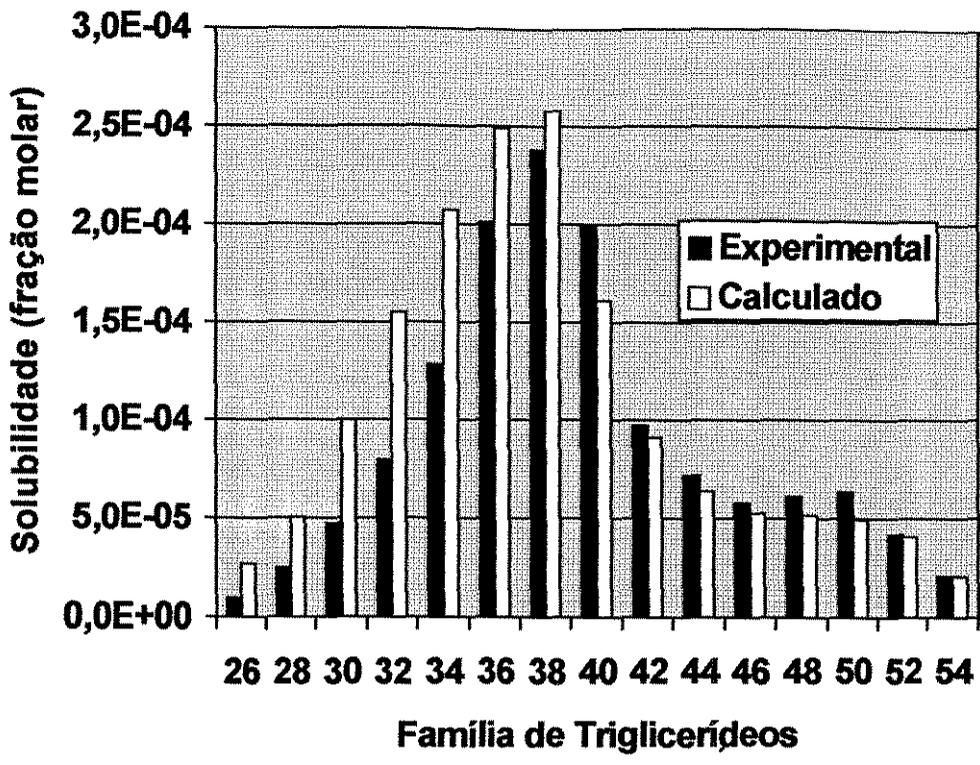


Figura 6.11 Solubilidade dos Triglicerídeos a 330 bar e 50°C.

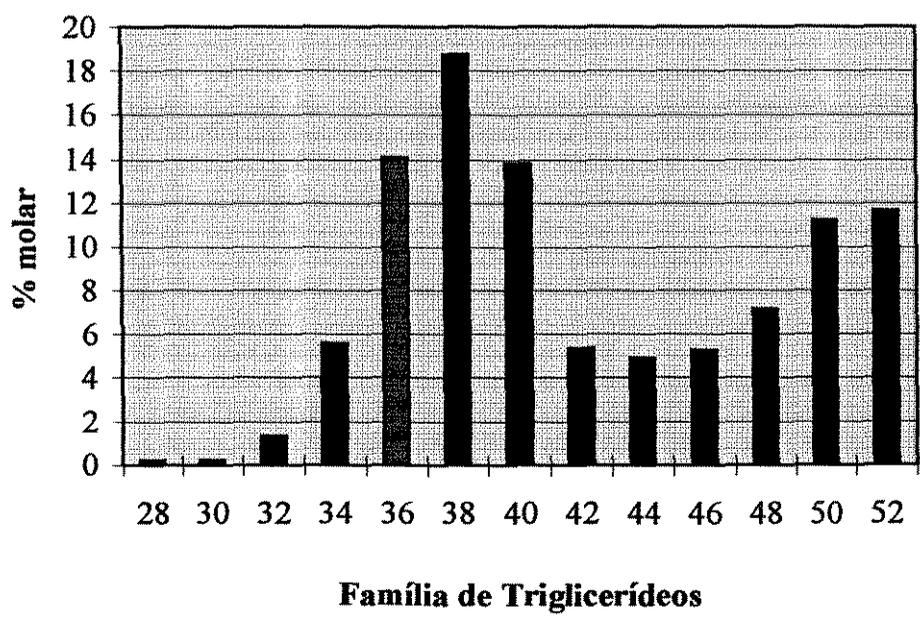


Figura 6.12 Composição do óleo de manteiga do presente trabalho.

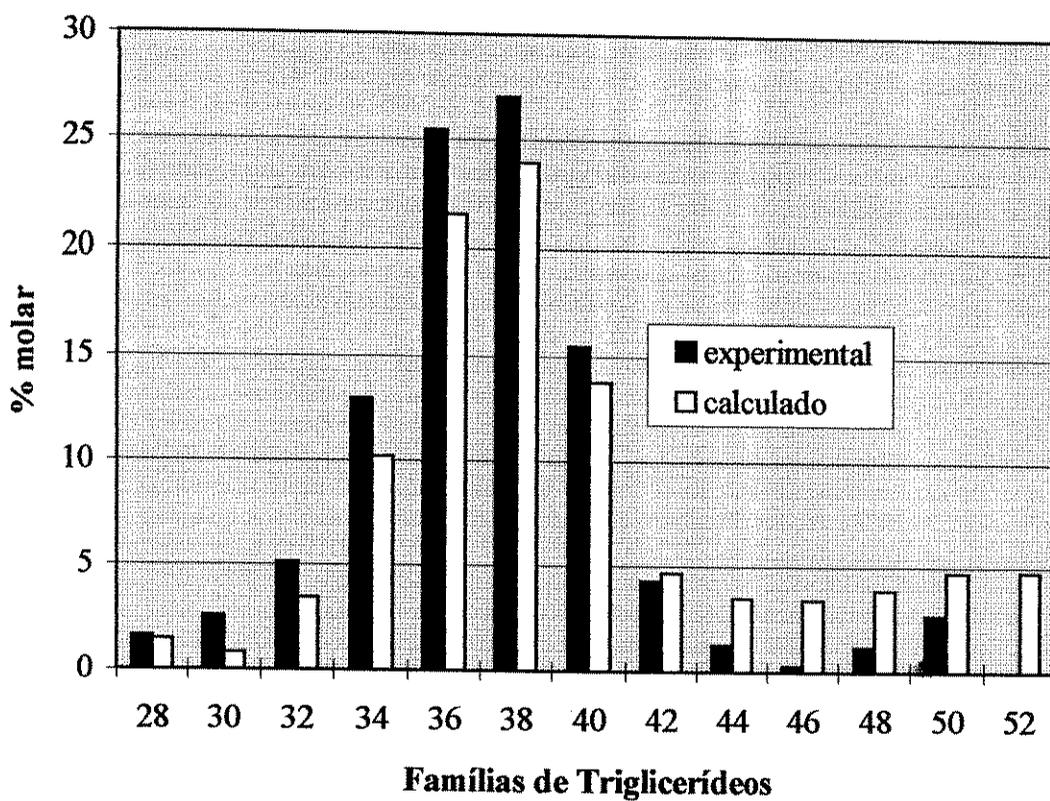


Figura 6.13 Solubilidade dos triglicerídeos a 276 bar e 40 C

Capítulo 7: Conclusões E Recomendações

7.1 Conclusões

Dos resultados obtidos neste trabalho, concluiu-se:

- O óleo de manteiga é extraído pelo CO₂ supercrítico, inicialmente, a uma taxa constante decrescendo com o aumento do volume de CO₂.
- O colesterol é removido do óleo de manteiga a uma taxa constante com pequenos volumes de CO₂ e vai decrescendo quando a extração se aproxima do final.
- Extraído-se o óleo de manteiga com o CO₂ a 276 bar e 40°C foi possível obter frações com composições dos triglicerídeos diferentes da composição inicial do óleo de manteiga. As primeiras frações apresentaram uma concentração maior dos triglicerídeos de menor peso molecular, ficando as últimas frações com maior concentração de triglicerídeos de maior peso molecular. As frações apresentaram um teor de colesterol próximo ao teor de colesterol no óleo inicial.
- Extraído-se o óleo de manteiga com o CO₂ a 276 bar e 40°C, e, a seguir, atravessando o CO₂ supercrítico por um leito com alumina cromatográfica, foi possível fracionar o óleo de manteiga em frações de composições de triglicerídeos diferentes e ao mesmo tempo remover praticamente todo o colesterol das frações do óleo de manteiga, de 2,5 mg/g para 0,1 mg/g. Desta forma a alumina apresentou uma alta seletividade em relação ao colesterol.
- O conceito de família de triglicerídeos mostrou-se uma forte ferramenta para a modelagem e simulação do processo de fracionamento do óleo de manteiga com CO₂ supercrítico. Com este foi possível representar mais de 1300 triglicerídeos presentes no óleo de manteiga por somente 14 famílias de triglicerídeos, cujas propriedades críticas necessárias para a modelagem podem ser obtidas a partir de dados experimentais e de correlações disponíveis.

- Com o cálculo do equilíbrio de fase do sistema óleo de manteiga/CO₂ foi possível correlacionar dados da literatura de fração molar dos triglicerídeos no CO₂ supercrítico. A seguir utilizou-se o modelo para prever as frações molares dos triglicerídeos no experimento realizado a 276 bar e 40°C. Com exceção dos triglicerídeos de alto peso molecular o modelo conseguiu prever de maneira satisfatória as frações molares dos triglicerídeos na fase supercrítica.

- Explorando o fato de a alumina causar pouca alteração no fracionamento do óleo de manteiga, utilizou-se o modelo para prever a composição dos triglicerídeos na primeira fração obtida a 276 bar e 40°C com o uso da alumina. Com exceção dos triglicerídeos de alto peso molecular, o modelo conseguiu prever satisfatoriamente a composição da primeira fração com CO₂ supercrítico.

7.2 Recomendações

Para trabalhos futuros recomenda-se:

- Estudar o mecanismo molecular para o fenômeno do aumento do coeficiente de partição do colesterol no CO₂ SC com a presença de triglicerídeos.

- Estudar o equilíbrio CO₂ supercrítico/creme do leite e CO₂ supercrítico/manteiga, que consiste em se usar a própria água do creme como co-solvente.

- Realizar estudos cinéticos e termodinâmicos de adsorção do colesterol puro na alumina na presença de um fluido supercrítico. O estudo permitirá uma compreensão melhor do processo e das variáveis que controlam tal processo.

- Realizar estudos experimentais e a simulação de todo o fracionamento do óleo de manteiga, incorporando no cálculo do equilíbrio substâncias como o β caroteno e as δ lactonas, responsáveis pelo aroma do óleo de manteiga.

- Testar as correlações de propriedades críticas e parâmetros de interação binária desenvolvidas para o cálculo do equilíbrio de fase de sistemas envolvendo óleos vegetais como o óleo de palma ou de soja e o CO_2 .

Apêndice A : Propriedades Críticas

A.1 Método de contribuição de Grupo de Joback

Para se estimar as propriedades críticas pelo método de contribuição de grupo de Joback é necessário o conhecimento da estrutura molecular do componente e a temperatura de ebulição (Reid and Prauznitz, 1988). Divide-se a molécula em grupos, cada grupo possui um valor de ΔT e ΔP . A soma de todos os ΔT e ΔP dos grupos são utilizados na expressão abaixo:

$$T_c = T_b(0,584 + 0,965 \sum \Delta T - (\sum \Delta T)^2)^{-1} \quad (\text{A.1-1})$$

$$P_c = (0,0113 + 0,0032 n_a - \sum \Delta P)^2 \quad (\text{A.1-2})$$

Um triglicerídeo genérico da forma da figura 6.1.1 pode ser dividido nos seguintes grupos:

Tabela A.1.1 Grupos de um triglicerídeo genérico

Grupos Presentes	Quantidade	ΔT	ΔP
-CH ₃	3	0,0423	-0,0036
-CH ₂ -(\bar{n} anel)	$n_1 + n_2 + n_3 - 4$	$0,0504 \times$ $(n_1 + n_2 + n_3 - 4)$	0
>CH-(\bar{n} anel)	1	0,0164	0,0020
-C(=O)-O-	3	0,1443	0,0015

Desta forma as propriedades críticas têm a expressão abaixo:

$$T_c = T_b(0,6907 + 0,0134(n_1 + n_2 + n_3) - 0,00036(n_1 + n_2 + n_3)^2) \quad (\text{A.1-3})$$

$$P_c = 0,1483 + 0,0096(n_1 + n_2 + n_3)^{-2} \quad (\text{A.1-4})$$

Para o colesterol os grupos obtidos são:

Tabela A.1.2 Grupos Presentes na Molécula do Colesterol

Grupos Presentes	Quantidade	ΔT	ΔP
-CH ₃	5	0,0705	-0,0060
-CH ₂ -(ñ anel)	3	0,0567	0
>CH-(ñ anel)	2	0,0328	0,0040
-CH ₂ -(anel)	8	0,0800	0,0200
>CH-(anel)	5	0,0610	0,0020
=CH-(anel)	1	0,0082	0,0011
=C<(anel)	1	0,0143	0,0008
>C<(anel)	2	0,0084	0,0122
-OH(álcool)	1	0,0741	0,0112
TOTAL		0,406	0,0453

A temperatura de ebulição do colesterol é de 360°C (Stahl, 1978). Assim, a temperatura e pressão críticas para o colesterol por joback são :

$$T_c (\text{Joback}) = 780,75 \text{ K} \quad (\text{A.1.5})$$

$$P_c (\text{Joback}) = 10,78 \text{ bar} \quad (\text{A.1.6})$$

A.2 Método de Twu

Twu desenvolveu equações para correlacionam dados experimentais e predizem dados de propriedades críticas que não são obtidos experimentalmente. O desenvolvimento das correlações tiveram duas etapas, inicialmente foram desenvolvidas correlações baseando-se somente nas propriedades críticas de n-alcenos, e a seguir utilizando a teoria da perturbação desenvolveu-se uma correção para compostos que não são n-alcenos.

Os dados de pressão críticas acima de 20 carbonos não eram disponíveis, desta forma foi necessário a extrapolação da correlação de pressão crítica. Foram utilizados dados de pressão de vapor e uma equação generalizada de pressão de vapor reduzida de Frost-Kalkwarf, 1953 para se manter a consistência interna entre T_c e P_c de referência.

$$T_c^o = T_b \left(0,533272 + 0,191017 \times 10^{-3} T_b + 0,779681 \times 10^{-7} T_b^2 - 0,284376 \times 10^{-10} T_b^3 + \frac{0,959468 \times 10^{28}}{T_b^{13}} \right)^{-1} \quad (\text{A.2-1})$$

$$\alpha = 1 - \frac{T_b}{T_c^o} \quad (\text{A.2-2})$$

$$P_c^o = (3,83354 + 1,19629\alpha^{1/2} + 34,8888\alpha + 36,1952\alpha^2 + 104,193\alpha^4)^2 \quad (\text{A.2-3})$$

$$SG^o = 0,843593 - 0,128624\alpha - 3,36159\alpha^3 - 13749,5\alpha^{12} \quad (\text{A.2-4})$$

$$T_c = T_c^o \left[\frac{1 + 2f_T}{1 - 2f_T} \right]^2 \quad (\text{A.2-5})$$

$$f_T = \Delta SG_T \left[\frac{-0,362456}{T_b^{1/2}} + \Delta SG_T \left(0,0398285 - \frac{0,948125}{T_b^{1/2}} \right) \right] \quad (\text{A.2-6})$$

$$\Delta SG_T = \exp[5(SG^\circ - SG)] - 1 \quad (\text{A.2-7})$$

Para as pressões críticas as equações são:

$$P_c = P_c^\circ \left(\frac{T_c}{T_c^\circ} \right) \left(\frac{V_c}{V_c^\circ} \right) \left[\frac{1 + 2f_p}{1 - 2f_p} \right]^2 \quad (\text{A.2-8})$$

$$V_c^\circ = \left[1 - 0,419869 + 0,505839\alpha + 1,56436\alpha^3 + 9481,70\alpha^{14} \right]^{-8} \quad (\text{A.2-9})$$

$$V_c = V_c^\circ \left[\frac{1 + 2f_v}{1 - 2f_v} \right]^2 \quad (\text{A.2-10})$$

$$f_p = \Delta SG_p \left(2,53262 - \frac{46,1955}{T_b^{1/2}} - 0,00127885T_b + \Delta SG_p \left(-11,4277 + \frac{252,140}{T_b^{1/2}} + 0,00230535T_b \right) \right)$$

(A.2-11)

$$\Delta SG_p = \exp(0,5(SG^\circ - SG)) - 1 \quad (\text{A.2-12})$$

A.3 Fator Acêntrico

O fator acêntrico é definido como (Pitzer e colaboradores, 1977):

$$\omega = -\log P_r(T_r = 0,7) + 1 \quad (\text{A.3-1})$$

Para se determinar o fator acêntrico de um composto basta se conhecer uma função que forneça a pressão de vapor conhecendo-se a temperatura.

A pressão de vapor é frequentemente correlacionada com uma equação do tipo:

$$\text{Log}(P_{vp}) = A + \frac{B}{T + C} \quad (\text{A.3-2})$$

onde A, B e C são constantes e T é a temperatura em Kelvin.

Para se determinar os fatores acêntricos dos triglicéridos correlacionou-se as pressões de vapor dos triglicéridos segundo a forma A.3-2, e as constantes A, B e C foram calculadas utilizando-se dois pontos experimentais de pressão de vapor e o ponto crítico.

A.4 Propriedades Críticas dos Triglicerídeos pelos Métodos de Twu e de Joback

O método de contribuição de grupo de Joback necessita da fórmula molecular do composto e da temperatura de ebulição. Já o método de Twu necessita da temperatura de ebulição e da densidade.

Perry e colaboradores (1949) determinaram as pressões de vapor de vários triglicerídeos. os dados foram correlacionados segundo a expressão:

$$\log[P_{vp}(\mu\text{mHg})] = -\frac{a}{T(\text{K})} + b \quad (\text{A.})$$

As temperaturas de ebulição destes triglicerídeos foram determinadas extrapolando-se a correlação de Perry e colaboradores (1949) para a pressão de 760000 $\mu\text{m Hg}$ (1 bar) e os resultados são apresentados na tabela.

Tabela A.4.1 Extrapolação dos dados de pressão de vapor em $\mu\text{m Hg}^1$.

triglicerídeos	Nc	mol	a	b	pvap1	t1	pvap2	t2	pvap	teb
						k		k		k
tributirina	12	302	4250	13,37	1	318	50	364	760000	567
tricaprina	18	386	4950	13,82	1	358	50	408	760000	623
tricaprilina	24	470	6060	15,12	1	401	50	452	760000	656
tribenzoina	21	428	6450	15,3	1	422	50	474	760000	685
tricaprina	30	554	6510	15,08	1	432	50	487	760000	708
trilaurina	36	638	7190	15,58	1	461	50	518	760000	741
trimistirina	42	722	7720	15,78	1	489	50	548	760000	780
tripalmitina	48	806	8400	16,4	1	512	50	571	760000	799
tristearina	54	890	8750	16,6	1	527	50	587	760000	816
1-capril-2-lauril-3-miristina	36	638	6880	14,9	1	462	50	521	760000	763
1-lauril-2-miristil-3-	42	722	7720	15,8	1	489	50	547	760000	778

¹ μmHg significa micromilímetro de Hg. 1 μmHg é igual a 0.001 mmHg.

palmitina										
1-mistiril-2-palmitil-3-stearina	48	806	8250	16,18	1	510	50	570	760000	801
2-oleil-1,3-diestearina	54	890	8660	16,42	1	527	50	588	760000	822
1-mistiril-2-capril-3-estearina	42	722	7750	15,88	1	488	50	547	760000	775
1-mistiril-2-lauril-3-estearina	44	750	7860	15,84	1	496	50	556	760000	789
1-palmitil-2-capril-3-estearina	44	750	8090	16,3	1	496	50	554	760000	776
1-palmitil-2-lauril-3-estearina	46	778	8360	16,55	1	505	50	563	760000	784

Com estes valores de temperatura de ebulição partiu-se para a obtenção das propriedades críticas destes compostos. Os valores estão listados abaixo:

Tabela A.4.2 Propriedades Críticas de alguns triglicérideos da Gordura do Leite.

TRIGLICERÍDEOS	Nc	Tc	Pc	w	tc	Pc	w
		joback	joback	joback	twu	twu	fórmula
				c/ 3 par			c/ 3 par
tricaprilina	24	815	6,97	1,50	873	20,15	1,34
tricaprina	30	921	5,25	1,11	905	15,50	1,52
trilaurina	36	1049	4,10	0,66	921	12,50	1,76
trimistirina	42	1261	3,29	0,14	943	10,14	1,96
tripalmitina	48	1583	2,70	-0,30	955	9,40	2,15
tristearina	54	2239	2,25	-0,64	963	8,25	2,30
1-capril-2-lauril-3-miristina	36	1080	4,10	0,60	936	11,44	1,71
1-lauril-2-miristil-3-palmitina	42	1258	3,29	0,14	942	10,23	1,96
1-mistiril-2-palmitil-3-stearina	48	1588	2,70	-0,30	957	9,28	2,12

2-oleil-1,3-diestearina	54			0,00	967	8,03	2,27
1-mistiril-2-capril-3-estearina	42	1253	3,29	0,15	940	10,36	1,96
1-mistiril-2-lauril-3-estearina	44	1353	3,07	-0,02	949	9,77	2,01
1-palmitil-2-capril-3-estearina	44	1331	3,07	-0,01	940	10,32	2,05
1-palmitil-2-lauril-3-estearina	46	1437	2,87	-0,16	945	10,02	2,13

Com o objetivo de se testar a os métodos de estimação, foi feita uma comparação entre as pressões de vapor experimentais e calculadas. Utilizou-se um programa de equilíbrio líquido/vapor para um componente puro baseado na equação de Peng-Robinson. Os resultados encontrados estão na Figura A.4.1. O desvio dos valores experimentais pelo método de contribuição de grupo de Joback afasta bastante dos dados experimentais com os triglicerídeos com número de carbonos superior a 42.

O método de Twu apresenta um erro absoluto bem reduzido revelando-se em comparação com o método de Joback como o método indicado para a obtenção de estimativas razoáveis para as propriedades críticas.

Desvio dos Dados Calculados em Relação aos Dados Experimentais

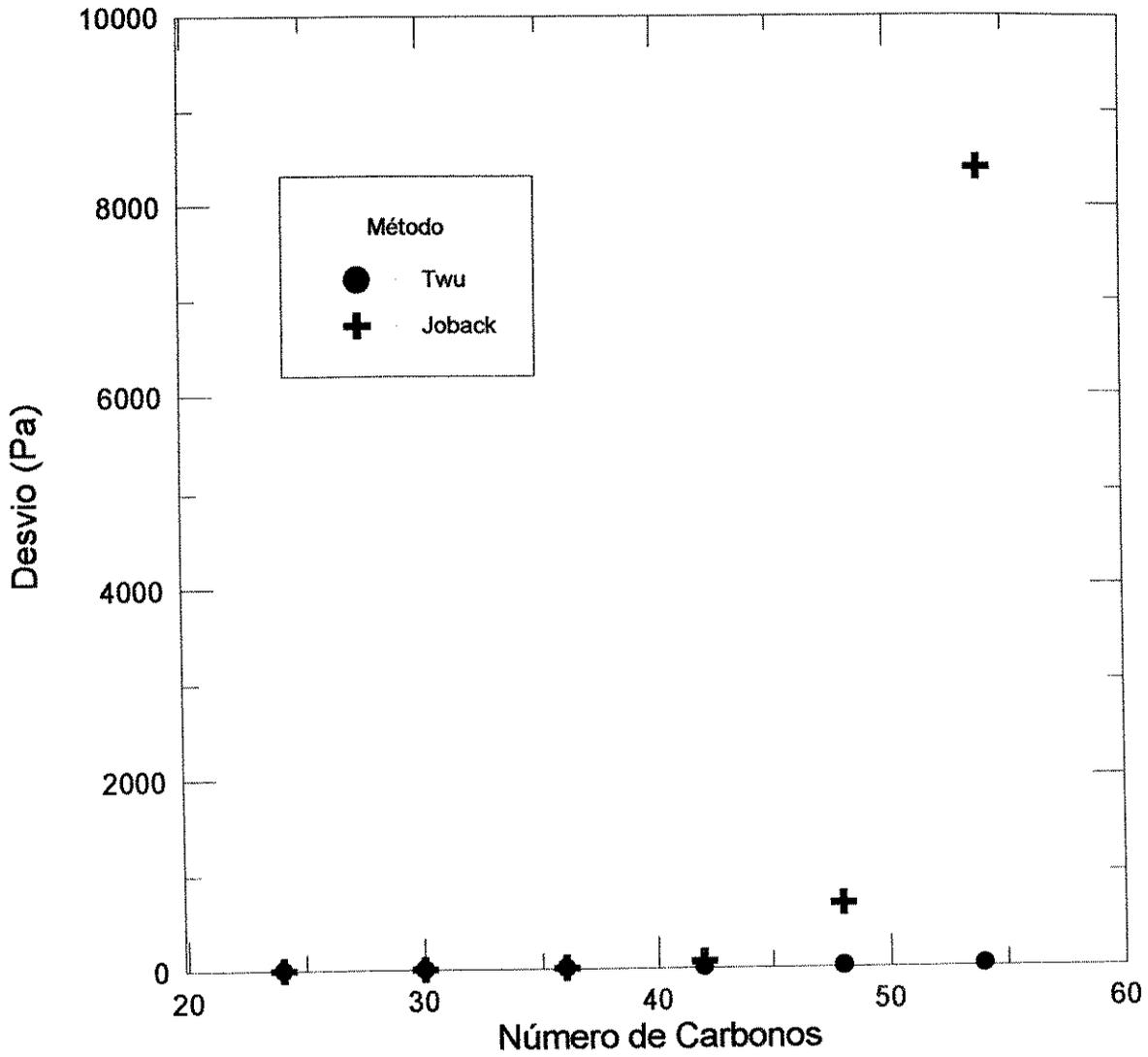


Figura A.4.1 Comparação Twu versus Joback para a pressão de vapor de triglicerídeos

Apêndice B : Procedimentos de Operação do Sistema de Extração Supercrítica.

Para a execução dos experimentos foram elaborados procedimentos básicos de operação do sistema de extração supercrítica. Um experimento deve passar pelas seguintes etapas:

- 1 - Planejamento do experimento.
- 2 - Carregamento dos extratores.
- 3 - Refrigeração do CO₂.
- 4 - Execução da etapa de inicialização.
- 5 - Execução da etapa de operação.

Antes de todo experimento deve-se fazer um planejamento da estratégia de operação. Esta estratégia é dividida basicamente em duas etapas, a etapa de iniciação e a de operação propriamente dita. A etapa de iniciação tem a função de colocar o equipamento nas condições do experimento. Quando estas condições são alcançadas inicia-se a etapa de operação quando os pontos experimentais são retirados.

Na etapa de carregamento o extrator deve estar todo limpo e despressurizado. abre-se a tampa dos extratores envolvidos e carrega-se com o material a ser extraído.

A seguir é aberta a garrafa de CO₂ completa-se o nível de fluido refrigerante no refrigerador, fixa a temperatura alvo no refrigerador, e, liga-se a refrigeração do CO₂ que vai para a bomba. Iniciação então as etapas de inicialização e operação. O fluxograma completo do equipamento encontra-se com o Prof. Rahoma Sadeg Mohamed¹

¹ UNICAMP/FEQ, Caixa Postal 6066 Campinas-SP, CEP:13083-970

Inicialização e Operação

Usando somente com o extrator simples (Procedimento 1)

Para inicializar um experimento utilizando somente o extrator simples as seguintes etapas devem ser obedecidas:

- 1 Ligar o controlador do ES² e fixar o set point (TC2).
- 2 Fechar V13, V5, V2, V7, V10 e abrir V6, V8, V9, V3.
- 3 Abrir bem lentamente a V10, de forma que a pressão no G3 suba de forma linear e bem lenta (± 20 min) até que toda a V10 esteja aberta.
- 4 Abrir V5 e fechar V10, V8, V6, V9.
- 5 Abrir V13 até que pare de sair CO₂.
- 6 Fechar a V13.
- 7 Pesar dois Kitassatos, colocar o primeiro em banho de gelo e o segundo em banho de gelo e metanol e conectá-los a saída da V13.
- 8 Com a temperatura no refrigerador menor que 8 °C ligar a bomba com a vazão em 10% e lentamente aumentar a vazão da bomba.
- 9 Quando a temperatura e pressão no extrator, botão 1 do seletor de temperatura e manômetro G3, alcançar os valores desejados, abrir lentamente a V2, de forma que a pressão no G3 não caia, até que toda a válvula este aberta.
- 10 Ligar o aquecimento da válvula V13 ($\pm 30\%$)
- 11 Abrir a válvula V13, estabelecendo a vazão de trabalho.
- 12 Com o controle de deslocamento do pistão da bomba controlar a pressão no ES.

Foi feito uma série de experimentos onde concluiu-se que a entrada de CO₂ no extrator deve ser feita através de uma válvula micrométrica, neste caso a válvula V10, pois permitem uma

² abreviação de extrator simples.

entrada lenta de CO₂ no extrator. Quando a entrada é feita pela válvula V5, de isolamento, O CO₂ entra com muita violência no extrator empurrando o material a ser extraído pela tubulação que existe entre o extrator simples e a válvula V2. O material que fica na tubulação é então arrastado para fora do equipamento, introduzindo um erro no experimento.

O comprimento da tubulação que liga o extrator simples a válvula de saída é de 2 metros. o volume interno desta tubulação é de 30 ml, o equivalente a 10% do volume do extrator. Para se ter uma idéia do quão importante é este volume, se um experimento é realizado na pressão de 300 bar e temperatura de 37 °C, este volume de 30 ml, que está cheio de CO₂ no estado supercrítico, contém 28 gramas de CO₂. Isto significa dizer que ao iniciar um experimento durante os 15 litros iniciais estará saindo somente material que estava armazenado na tubulação.

Após a etapa 4 o trecho de tubulação entre as válvulas V2 e V13, de 1 metro de comprimento, está carregado com CO₂ puro, pois este não entrou em contato com o material a ser extraído. Na etapa 5 este CO₂ é expurgado do equipamento, assim, não é computado posteriormente nos cálculos de solubilidade.

Quando o extrator começa a ser pressurizado, ao mesmo tempo começa a se carregar a tubulação entre o extrator e a válvula V2³. O CO₂ que entra na tubulação estava no extrator a uma condição de pressão diferente da condição de experimento, introduzindo um erro no experimento. A tentativa de se expurgar os primeiros 8 litros é uma solução trabalhosa, que pode ser adotada na necessidade de um aumento na precisão do experimento.

Embora as válvulas BPR-1, BPR-2 e BPR-3 pudessem ser usadas para se controlar a pressão no extrator, preferiu-se fazer este controle pela vazão da bomba. Isto porque a bomba indica a

³ Este trecho tem 1 metro de comprimento, armazena 14 gramas de CO₂ a pressão de 300 bar e temperatura de 37 °C, o que equivale a 7.7 litros de CO₂.

amplitude máxima do pistão que está sendo utilizada, facilitando o controle da pressão. No caso das válvulas reguladoras de pressão, BPR, nenhuma indicação de abertura de válvula é indicada.

Usando somente o extrator com Agitação (Procedimento 2)

Para inicializar um experimento utilizando somente o extrator com agitação as seguintes etapas devem ser obedecidas:

- 1 Ligar o controlador do ECA⁴ e fixar o set point (TC2).
- 2 Fechar V13, V8, V6, V3, V10 e V13, e abrir V5, V2, V9 e V7.
- 3 Abrir bem lentamente a V2, de forma que a pressão no G4 suba de forma linear e bem lenta (± 20 min), até que toda a V2 esteja aberta.
- 4 Fechar V5, V2 e V9 e abrir a V8.
- 5 Abrir V13 até que pare de sair CO₂.
- 6 Fechar a V13.
- 7 Pesar dois Kitassatos, colocar o primeiro em banho de gelo e o segundo em banho de gelo e metanol e conectá-los a saída da V13.
- 8 Com a temperatura no refrigerador menor que 8 °C ligar a bomba com a vazão em 10% e lentamente aumentar a vazão da bomba.
- 9 Quando a temperatura e pressão no extrator, botão 2 do seletor de temperatura e manômetro G4, alcançar os valores desejados, abrir lentamente a V10, de forma que a pressão no G4 não caia, até que toda a válvula este aberta.
- 10 Ligar o aquecimento da válvula V13 ($\pm 30\%$)
- 11 Abrir a válvula V13, estabelecendo a vazão de trabalho.
- 12 Com o controle de deslocamento do pistão da bomba controlar a pressão no ECA.

⁴ abreviação de Extrator com Agitação.

As mesmas explicações feitas para o procedimento de operação do extrator simples são válidas no extrator com agitação.

Utilizando o extrator simples em série com o extrator com agitação passando primeiro no extrator simples (Procedimento 3).

Para inicializar um experimento utilizando o extrator simples em série com o extrator com agitação passando primeiro no extrator simples as seguintes etapas devem ser obedecidas:

Primeiro faz-se a pressurização do ES de forma lenta, a seguir esvazia-se o ECA, carrega-o com o material a ser extraído e faz-se então a sua pressurização.

- 1 Ligar os controladores do ES e ECA e fixar o set point (TC2).
- 2 Pressurizar o extrator simples seguindo as etapas 2 e 3 do procedimento 1.
- 3 abrir a V5 e fechar a V8.
- 4 Fechar a V2 e abrir a V3, V7, V10 e V13 até que todo o CO₂ saia. (esta etapa tem o objetivo de retirar o CO₂ puro da tubulação)
- 5 Carregar o ECA com o material a ser extraído.
- 6 Fechar a V3 e V13.
- 7 Repetir as etapas 7 a 12 do procedimento 1.

Utilizando o extrator simples em série com o extrator com agitação passando primeiro no extrator com agitação(Procedimento 4).

Para inicializar um experimento utilizando o extrator simples em série com o extrator com agitação passando primeiro no extrator com agitação as seguintes etapas devem ser obedecidas:

Primeiro pressuriza-se o ECA. A seguir esvazia-se o ES, carrega com o material a ser extraído, e faz-se a sua pressurização.

- 1 Ligar os controladores do ES e ECA e fixar o set point (TC2).
- 2 Pressurizar o ECA seguindo as etapas 2 e 3 do procedimento 2.
- 3 Fechar a V5 e abrir a V8.
- 4 Fechar a V9 e abrir a V3, V2 e V13 até que todo o CO₂ saia. (esta etapa tem o objetivo de retirar o CO₂ puro da tubulação)
- 5 Carregar o ES com o material a ser extraído.
- 6 Fechar a V3 e V13.
- 7 Repetir as etapas 7 a 12 do procedimento 1.

Apêndice C : Matriz de Sensibilidade

i	Dyi/Dpc(Pc/yi)(26)	Dyi/Dtc(tc/yi)(26)	Dyi/Dw(w/yi)(26)
26	-1,26	-20,80	-6,87
28	0,06	0,15	0,06
30	0,07	0,16	0,07
32	0,07	0,17	0,07
34	0,08	0,18	0,07
36	0,08	0,19	0,08
38	0,09	0,20	0,08
40	0,09	0,21	0,09
42	0,09	0,22	0,09
44	0,10	0,23	0,09
46	0,10	0,24	0,10
48	0,10	0,24	0,10
50	0,11	0,25	0,10
52	0,11	0,26	0,11
54	0,11	0,27	0,11

	Dyi/Dpc(Pc/yi)(28)	Dyi/Dtc(tc/yi)(28)	Dyi/Dw(w/yi)(28)
26	0,13	0,28	0,12
28	-1,83	-21,75	-7,26
30	0,15	0,33	0,14
32	0,16	0,35	0,15
34	0,18	0,37	0,16
36	0,19	0,39	0,17
38	0,20	0,41	0,17
40	0,21	0,43	0,18
42	0,22	0,45	0,19
44	0,22	0,47	0,20
46	0,23	0,48	0,20
48	0,24	0,50	0,21
50	0,25	0,51	0,22
52	0,26	0,53	0,22
54	0,26	0,54	0,23

	Dyi/Dpc(Pc/yi)(30)	Dyi/Dtc(tc/yi)(30)	Dyi/Dw(w/yi)(30)
26	0,25	0,48	0,20
28	0,27	0,53	0,22
30	-2,42	-22,60	-7,58
32	0,32	0,60	0,26
34	0,34	0,64	0,28
36	0,37	0,68	0,29
38	0,39	0,72	0,31
40	0,41	0,75	0,32
42	0,42	0,78	0,34
44	0,44	0,81	0,35
46	0,45	0,83	0,36
48	0,47	0,86	0,37
50	0,48	0,88	0,38
52	0,50	0,91	0,40
54	0,52	0,94	0,41

	Dyi/Dpc(Pc/yi)(32)	Dyi/Dtc(tc/yi)(32)	Dyi/Dw(w/yi)(32)
26	0,52	0,90	0,39
28	0,57	0,98	0,42
30	0,62	1,06	0,46
32	-2,83	-23,06	-7,69
34	0,72	1,19	0,52
36	0,76	1,26	0,56
38	0,80	1,33	0,59
40	0,84	1,39	0,61
42	0,88	1,44	0,64
44	0,91	1,50	0,66
46	0,94	1,54	0,68
48	0,97	1,59	0,70
50	1,00	1,63	0,72
52	1,04	1,69	0,75
54	1,08	1,74	0,77

	Dyi/Dpc(Pc/yi)(34)	Dyi/Dtc(tc/yi)(34)	Dyi/Dw(w/yi)(34)
26	1,12	1,76	0,77
28	1,23	1,92	0,84
30	1,34	2,08	0,91
32	1,45	2,23	0,98
34	-2,75	-22,95	-7,46
36	1,65	2,48	1,10
38	1,74	2,61	1,16
40	1,83	2,74	1,22
42	1,90	2,84	1,27
44	1,99	2,96	1,32
46	2,05	3,04	1,36
48	2,11	3,13	1,40
50	2,17	3,21	1,44
52	2,26	3,32	1,49
54	2,34	3,43	1,54

	Dyi/Dpc(Pc/yi)(36)	Dyi/Dtc(tc/yi)(36)	Dyi/Dw(w/yi)(36)
26	2,21	3,19	1,39
28	2,42	3,48	1,52
30	2,64	3,77	1,65
32	2,84	4,05	1,77
34	3,04	4,31	1,89
36	-1,87	-22,09	-6,77
38	3,44	4,74	2,11
40	3,61	4,96	2,21
42	3,75	5,15	2,29
44	3,92	5,36	2,39
46	4,04	5,52	2,46
48	4,17	5,68	2,53
50	4,29	5,84	2,60
52	4,45	6,04	2,70
54	4,62	6,24	2,79

	Dyi/Dpc(Pc/yi)(38)	Dyi/Dtc(tc/yi)(38)	Dyi/Dw(w/yi)(38)
26	2,79	3,71	1,61
28	3,05	4,04	1,75
30	3,33	4,39	1,91
32	3,59	4,71	2,05
34	3,84	5,01	2,19
36	4,08	5,31	2,32
38	-1,62	-22,02	-6,47
40	4,56	5,77	2,56
42	4,73	5,98	2,65
44	4,95	6,24	2,77
46	5,10	6,42	2,85
48	5,26	6,61	2,93
50	5,41	6,79	3,01
52	5,62	7,02	3,12
54	5,83	7,25	3,23

	Dyi/Dpc(Pc/yi)(40)	Dyi/Dtc(tc/yi)(40)	Dyi/Dw(w/yi)(40)
26	2,35	2,89	1,25
28	2,58	3,14	1,37
30	2,81	3,41	1,48
32	3,03	3,66	1,60
34	3,24	3,89	1,70
36	3,44	4,12	1,80
38	3,63	4,33	1,90
40	-2,86	-23,37	-6,96
42	3,98	4,64	2,06
44	4,16	4,83	2,15
46	4,29	4,97	2,21
48	4,42	5,12	2,28
50	4,55	5,25	2,34
52	4,72	5,43	2,43
54	4,90	5,61	2,51

	Dyi/Dpc(Pc/yi)(42)	Dyi/Dtc(tc/yi)(42)	Dyi/Dw(w/yi)(42)
26	1,55	1,82	0,77
28	1,69	1,97	0,84
30	1,84	2,14	0,91
32	1,98	2,29	0,98
34	2,12	2,44	1,04
36	2,25	2,58	1,10
38	2,37	2,71	1,16
40	2,49	2,84	1,22
42	-4,52	-25,10	-7,52
44	2,72	3,02	1,31
46	2,80	3,11	1,35
48	2,89	3,20	1,39
50	2,97	3,28	1,43
52	3,08	3,39	1,48
54	3,20	3,50	1,53

	Dyi/Dpc(Pc/yi)(44)	Dyi/Dtc(tc/yi)(44)	Dyi/Dw(w/yi)(44)
26	1,44	1,57	0,65
28	1,57	1,70	0,71
30	1,71	1,84	0,78
32	1,84	1,98	0,83
34	1,97	2,10	0,89
36	2,09	2,22	0,94
38	2,21	2,34	0,99
40	2,32	2,45	1,04
42	2,41	2,53	1,08
44	-5,37	-25,82	-7,59
46	2,60	2,67	1,15
48	2,68	2,75	1,19
50	2,76	2,82	1,22
52	2,86	2,92	1,26
54	2,97	3,01	1,31

	Dyi/Dpc(Pc/yi)(46)	Dyi/Dtc(tc/yi)(46)	Dyi/Dw(w/yi)(46)
26	1,51	1,59	0,64
28	1,65	1,72	0,70
30	1,80	1,87	0,76
32	1,94	2,00	0,81
34	2,07	2,13	0,87
36	2,20	2,25	0,92
38	2,32	2,36	0,97
40	2,43	2,47	1,01
42	2,53	2,56	1,05
44	2,64	2,67	1,10
46	-5,66	-26,18	-7,39
48	2,82	2,78	1,16
50	2,90	2,85	1,19
52	3,01	2,95	1,23
54	3,12	3,04	1,28

	Dyi/Dpc(Pc/yi)(48)	Dyi/Dtc(tc/yi)(48)	Dyi/Dw(w/yi)(48)
26	1,67	1,68	0,65
28	1,82	1,82	0,71
30	1,99	1,97	0,77
32	2,14	2,11	0,83
34	2,29	2,25	0,88
36	2,43	2,37	0,93
38	2,56	2,50	0,98
40	2,69	2,61	1,03
42	2,79	2,71	1,07
44	2,91	2,82	1,12
46	3,00	2,90	1,15
48	-5,85	-26,41	-7,09
50	3,20	3,01	1,21
52	3,32	3,11	1,25
54	3,44	3,21	1,30

	Dyi/Dpc(Pc/yi)(50)	Dyi/Dtc(tc/yi)(50)	Dyi/Dw(w/yi)(50)
26	1,96	1,86	0,70
28	2,14	2,02	0,77
30	2,33	2,19	0,83
32	2,51	2,34	0,89
34	2,68	2,49	0,95
36	2,84	2,63	1,01
38	3,00	2,77	1,06
40	3,15	2,90	1,11
42	3,27	3,00	1,15
44	3,42	3,13	1,20
46	3,52	3,21	1,24
48	3,63	3,31	1,27
50	-5,88	-26,42	-6,75
52	3,89	3,45	1,35
54	4,03	3,56	1,40

	Dyi/Dpc(Pc/yi)(52)	Dyi/Dtc(tc/yi)(C52)	Dyi/Dw(w/yi)(52)
26	1,51	1,33	0,48
28	1,65	1,44	0,53
30	1,80	1,56	0,57
32	1,94	1,67	0,62
34	2,07	1,77	0,66
36	2,19	1,87	0,70
38	2,31	1,97	0,73
40	2,43	2,06	0,77
42	2,52	2,13	0,80
44	2,63	2,22	0,83
46	2,71	2,28	0,85
48	2,79	2,35	0,88
50	2,87	2,41	0,90
52	-7,46	-27,36	-6,78
54	3,10	2,53	0,96

	Dyi/Dpc(Pc/yi)(54)	Dyi/Dtc(tc/yi)(54)	Dyi/Dw(w/yi)(54)
26	0,72	0,58	0,21
28	0,79	0,63	0,23
30	0,86	0,68	0,25
32	0,93	0,73	0,26
34	0,99	0,77	0,28
36	1,05	0,82	0,30
38	1,11	0,86	0,31
40	1,16	0,90	0,33
42	1,20	0,93	0,34
44	1,26	0,96	0,36
46	1,29	0,99	0,37
48	1,33	1,02	0,38
50	1,37	1,05	0,39
52	1,42	1,08	0,40
54	-9,83	-28,52	-6,97

Apêndice D: Tabelas

Tabela D.1 Solubilidades do óleo de manteiga em (g óleo / g CO₂)x 100

Pressão	40C	55C	70C
136			0,26
170	0,47	0,26	0,26
204	0,71	0,45	0,38
238	1,11	0,76	0,73
276	1,6	1,43	1,51
306	1,87	2,06	2,36
340	2,1	2,56	3,00
367		3,69	3,95

Tabela D.2 Teor de Colesterol no Óleo de Manteiga (mg/g)

pressão	40°C	55°C	70°C
172	2,8	2,65	3,41
207	2,15	2,73	
241	2	2,89	
276	2,38	2,78	3,63
310	2,83	3,51	3,61
345	3,03	3,31	2,67

Tabela D.3 Solubilidades do Colesterol no Dióxido de Carbono (fração molar x 10⁴)

pressão	40 C	55 C	70 C
103	0,0725		0,343
124	0,223	0,476	0,199
152	0,275	0,22	0,335
179	0,346	0,534	0,458
207	0,538	0,703	
234		0,724	

Tabela D.4 Solubilidades do Colesterol segundo vários autores (fração molar x 10⁴).

presente trabalho		Yun et. al.(1991)		Chrastil et. al.(1982)		Wong e Jhonston(1986)	
P(bar)	concen.	P(bar)	concen.	P(bar)	concen.	P(bar)	concen.
103	0,0725	102	0,119	102	0,138	103	0,678
124	0,2234	133	0,331	123	0,538	125	0,824
152	0,275	193	0,659	153	1,34	155	0,933
179	0,346	223	0,758	203	3,0	188	1,22
207	0,538	253	0,872			206	1,46
234	0,826					256	1,79
						278	2,3

Tabela D.5 Coeficientes de partição do colesterol do óleo de manteiga a 40°C.

pressão	coeficiente de partição
172	3,08E-4
208	3,62E-4
241	5,12E-4
276	8,15E-4
310	1,13E-3
345	1,53E-3

Tabela D.6 Solubilidades da tricaprilina no CO₂ a 40°C

Pressão (bar)	Solubilidade (g / g x 100)
62	traços
90	0,13
103	0,21
117	0,70
131	4,4
152	miscibilidade

Tabela D.7 Rendimentos da extração com Alumina.

Litros de CO₂	Rendimento da extração(%)
100	0,5
402	3,9
673	11,0
924,91	19,6
1437,5	33,0
1922,55	45,7
2471,46	57,0
2958,4	63,9
3497,22	70,5
4060,08	76,7
4585,02	80,0
5019,73	82,4
5783,87	83,1

Tabela D.8 Teores de colesterol nas frações obtidas após a adsorção na alumina.

Litros de CO₂	Colesterol (mg/ g óleo)
673,52	0,079
924,91	0,091
1437,5	0,074
1922,55	0,1
2471,46	0,077
2958,4	0,1
3497,22	0,082
4060,08	0,227
4585,02	0,415
5019,73	0,95

Tabela D.9 Erros nas previsões da pressão de vapor.

Nº Carbonos	Twu atm x 10⁻⁵	Joback atm x 10⁻⁵
24	0,59	2,78
30	1,73	2,82
36	5,23	10,38
42	8,46	66,35
48	16,52	676,4
54	23,83	8392,7

Tabela D.10 Solubilidades do óleo de manteiga no CO₂ supercrítico.

Pressão	Experimental (Arul et al., 1994) (g óleo/ g CO₂)x100	Calculado (g óleo/ g CO₂)x100
120	0,04	0,04
160	0,39	0,54
200	1,21	1,23
330	2,09	2,23

Tabela D.11 Solubilidades dos triglicerídeos no dióxido de carbono a 120 bar e 50°C.

Família	Experimental	Calculado
26	2,31E-06	2,34E-06
28	2,89E-06	2,87E-06
30	3,17E-06	3,22E-06
32	3,60E-06	3,66E-06
34	3,60E-06	3,67E-06
36	3,89E-06	3,97E-06
38	3,64E-06	3,72E-06
40	1,91E-06	1,95E-06
42	9,98E-07	1,03E-06
44	6,25E-07	6,41E-07
46	4,94E-07	5,07E-07
48	4,23E-07	4,34E-07
50	3,35E-07	3,44E-07
52	3,08E-07	3,17E-07
54	1,88E-07	1,93E-07

Tabela D.12 Solubilidades dos triglicerídeos no dióxido de carbono a 160 bar e 50°C.

Família	Experimental	Calculado
26	8,51E-06	1,04E-05
28	1,77E-05	1,68E-05
30	2,66E-05	2,69E-05
32	3,30E-05	3,83E-05
34	3,79E-05	4,75E-05
36	4,18E-05	5,76E-05
38	4,11E-05	6,04E-05
40	2,46E-05	3,71E-05
42	1,28E-05	2,11E-05
44	7,35E-06	1,50E-05
46	5,48E-06	1,25E-05
48	4,54E-06	1,21E-05
50	4,04E-06	1,12E-05
52	2,93E-06	1,05E-05
54	1,27E-06	6,23E-06

Tabela D.13 Solubilidades dos Triglicérides a 200 bar e 50°C,

Família	Experimental	Calculado
26	1,36E-05	1,71E-05
28	2,80E-05	3,01E-05
30	4,81E-05	5,39E-05
32	7,65E-05	8,15E-05
34	9,99E-05	1,07E-04
36	1,31E-04	1,32E-04
38	1,43E-04	1,40E-04
40	1,00E-04	8,85E-05
42	5,14E-05	5,10E-05
44	3,14E-05	3,67E-05
46	2,34E-05	3,09E-05
48	1,96E-05	3,05E-05
50	2,01E-05	2,91E-05
52	1,51E-05	2,66E-05
54	5,98E-06	1,50E-05

Tabela D.14 Solubilidades dos triglicérideos a 330 bar e 50 °C,

Família	Experimental	Calculado
26	9,37E-06	2,66E-05
28	2,45E-05	5,03E-05
30	4,71E-05	9,97E-05
32	7,96E-05	1,55E-04
34	1,28E-04	2,07E-04
36	2,01E-04	2,49E-04
38	2,38E-04	2,58E-04
40	2,00E-04	1,61E-04
42	9,75E-05	9,13E-05
44	7,19E-05	6,39E-05
46	5,76E-05	5,24E-05
48	6,12E-05	5,14E-05
50	6,34E-05	4,90E-05
52	4,19E-05	4,06E-05
54	2,01E-05	2,01E-05

Abstract

Growing consumer search for low fat food has led to an increased demand for skim milk and subsequent surplus of butter, a by-product in skim milk production. At the same time butter has been loosing markets for low cholesterol, low fat products such as margarine.

One way to solve this problem is form new products from milk fat. With the fractionation of the butter oil , it is possible to produce milk fat with unique and specific physical and chemical properties. These fractions can be used to manufacture a more spready butter at the refrigerator temperature or more stable butter at room temperature for the bakery industry. Cholesterol removal makes these products still more attractive to consumers.

The objective of this thesis is to obtain information that permit the understanding and evaluation of the potential of supercritical extraction as a viable technology for the removal of cholesterol and fractionation of triglycerides in butter oil.

In this work , we report on the solubilities of cholesterol and butter oil in supercritical CO₂ and the selectivities of cholesterol in relation to triglycerides in butter oil, at 40, 55 and 70°C, and pressures ranging from 100 to 360 bar. The solubility data was obtained using an experimental apparatus for extraction at high pressures that permits the independent control of temperature and pressure. The compositions of cholesterol and triglycerides in the fractions collected with varying accumulated CO₂ volume were also determined.

Due to the low selectivity of cholesterol in relation to triglycerides in butter oil with the simple extraction using supercritical CO₂, an adsorption stage utilizing alumina was coupled to this

process. With this combined supercritical extraction/adsorption on alumina process it was possible to simultaneously fractionate the butter oil and remove 97% of the cholesterol. The adsorption process with alumina did not cause alteration in the compositions of triglycerides in the fractions obtained.

Finally, a thermodynamic model that describes the phase equilibria involved in the fractionation of the butter oil was developed. To apply this model, a procedure that represents the more than 1300 triglycerides of the butter oil, by only 14 families, with properties estimated using experimental data and correlations available in the literature, was implemented. The thermodynamic model employed the Peng-Robinson volumetric equation of state.

Using this model, it was possible to correlate literature data for triglyceride composition in the supercritical phase that is in equilibrium with the liquid phase of the system butter oil/CO₂. The adjusted model was subsequently used to predict the mole fractions of triglycerides in the oil fractions extracted with experiments realized in this work. With the exception of triglycerides of higher molecular weight, the model predicts the mole fractions of the triglycerides in the supercritical phase in a satisfactory manner.

It is hoped that this work may contribute to the development of large scale processes for the removal of cholesterol and fractionation of butter oil with supercritical fluids.

Keywords : Supercritical CO₂ , Butter Oil, Butter, Cholesterol, Critical Properties, Fractionation, Thermodynamic Model.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Allinger, N. L.; Química Orgânica; 2ª edição; Rio de Janeiro: Guanabara dois, 1978.
- Arul, J.; Boudrou, A.; Makhlof, J.; et al.; Fractionation of anhydrous milk fat by supercritical carbon dioxide; *J. of Food Sci.* **52** (5), 1231-1236, 1987.
- Arul, J.; Boudreau, A.; Makhlof, J.; et al.; Distribution of cholesterol in milk fat fractions; *J. Dairy Res.*, **55**, 361~371. 1988
- Arul, J.; Tardif, R.; Boudreau, A. et al ; Solubility of milk fat triglycerides in supercritical carbon dioxide; *Food Res. International*, **27**, 459-465, 1994.
- Barbenger, T.; Erickson, J. C.; and Cooney, C. L.; Measurement and model prediction of solubilities of pure fatty acids, pure triglycerides, and mixtures of triglycerides in supercritical carbon dioxide; *J. Chem. Eng. Data* **33**, 1988, 327-333
- Bhaskar, A. R.; Rizvi, S. S. H.; and Harriott, P.; Performance of a packed column for continuous supercritical carbon dioxide processing of anhydrous milk fat; *Biotechnol. Prog.* **9**, (1), 70-74, 1993a.
- Bhaskar, A. R.; Rizvi, S.S.H.; and Sherbon, J. W.; Anhydrous milk fat fraction with continuous countercurrent supercritical carbon dioxide; *J. Food Science* **58**, (4), 748-752, 1993b.
- Bradley, R. L. Jr.; Removal of cholesterol from milk fat using supercritical carbon dioxide; *J. Dairy Sci.* **72**, (10), 2834~2840, 1989.
- Brogie, H.; CO₂ as a solvent: it's properties and applications, *Chemistry and Industry*, 19 June 1982.
- Brunhara, S. S.; Tese de mestrado na Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, São Paulo (em fase de conclusão), 1996.

- Chen, H.; Schwartz, S. J.; Spanos G. A.; Fractionation of Butter Oil by Supercritical Carbon Dioxide; *J. Dairy Sci.* **75**, (10), 2659~2669, 1992.
- Chrastil, J.; Solubility of solids and liquids in supercritical gases; *J. Phys. Chem.* **86**:3016 (1982).
- Debnedetti, P. G.; Mohamed, R. S.; Attractive, weakly attractive, and repulsive near-critical systems; *J. Chem. Phys.*; **90** (8), 4528-4536, 15 April 1989.
- Dohrn, R.; Künstler, W.; and Prausnitz, J. M.; Correlation of High-Pressure Phase Equilibria in the Retrograde Region with three Common Equations of State; *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, (**69**), october, 1200-1205, 1991.
- Fennema, O. R.; *Food Chemistry*; 2ª edição, Marcel Dekker, Inc. 1985.
- Filippi, R. P.; CO₂ as a solvent: application to fats, oils and other materials; *Chemistry and Industry*, 390-394, 19 June 1982.
- Freeley, R. M.; Criner, P. E.; e Watt, B. K.; Cholesterol content of foods; *J. Amer. Diet Assoc.* **61**:134,1972.
- Gani, R. and Fredenslund, A.; Thermodynamics of Petroleum Mixtures Containing Heavy Hydrocarbons: An Expert Tuning System; *Ind. Eng. Res.*; **26**,1304-1312, 1987.
- Haberstroh, C. e Morris, C. E.; 'Fat and Cholesterol Reduced Foods: Technologies and Strategies' *Advances in Applied Biotechnology Series*, vol 12, Gulf Publishing Company, The Woodlands Texas(1991).
- Hammam, H.; Söderberg and Sivik, B.; Physical Properties of Butter Oil Fractions Obtained by Supercritical Carbon Dioxide Extraction; *Fat. Sci. Technol.* **93**, (10), 374-378, 1991.
- Harismiadis, V. I.; Kontogeorgis, G. M.; Fredenslung, A.; et al; Application of the van der Waals equation of state to polymers II. Prediction. *Fluid Phase Equilibria*, **96**, 93-117, 1994.
- Hierro, M. T. G.; Santa Maria, G.; Supercritical fluid extraction of vegetable and animals fats with CO₂ - a mini review, *Food Chemistry*; **45** (3), 189-192, 1992.

- Hong, G. T., and Modell, M.; "Binary Phase Diagram from a Cubic Equation of State," *Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions*, M. E. Paulaitis et al., eds., Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 263 (1983).
- Jenness, R. e Patton, S.; "Principles of dairy chemistry" John Wiley & Sons Inc., New York, NY;1959.
- Jensen, R. G.; Ferris, A. M.; Lammi-Keefe, C. J.; e Henderson, R. A.; Lipids of bovine and human milks: a comparison; *J. Dairy Sci.* 73(2):223,1990.
- Johnston, K. P. and Peck, D. G.; Modeling Supercritical Mixtures: How Predictive is it ?; *Ind. Eng. Chem. Res.* 1989, **28**, 1115-1125.
- Kaufmann, V. W.; Biernoth, G.; Frede, E.; et al. ; Fraktionierung von Butterfett durch Extraktion mit überkritischem CO₂; *Milchwissenschaft* **37** (2) 1982.
- Kieckbusch, T. G.; Mohamed, R. S.; Remoção do colesterol da gordura do leite; Projeto FAPESP, 1993.
- Klesper, E.; Chromatography with Supercritical Fluids; *Angew. Chem. Int. Ed. (Engl.)* **17**,738-746 (1978)
- Kontogeorgis, G. M.; Harismiadis, V. I.; Fredenslund, A.; Tassios, D. P.; Application of the van der Walls equation of state to polymers I. Correlation; *Fluid Phase Equilibria*, **96**, (1994) 65-92.
- Krukonis, V. J.; Branfman, A., R.; e Broome, M. G.; Supercritical fluid extraction of plant materials containing chemotherapeutic drugs. Apresentado no AIChE Meeting, Boston, MA. August, 1979.
- Lee, B. I.; Kesler, M. G.; A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states; *AIChE Journal*, **21**(3); 510-527, may, 1975.

- Lehmann, H. R.; Dolle, E.; Uphus, A. Processing Lines for the Production of Butteroil. Catálogo da Westfalia Separator
- Mchugh, M.; Krukonis, V.; Supercritical Fluid Extraction - Principles and Practice, Butterworth Publishers, 1986.
- Modell, M.; Reid, R. C.. "Thermodynamics and Its Applications". Second Edition, Englewood Cliffs: Prentice-Hall Inc., 1983.
- Mohamed, R. S.; Enick, R. M.; Bendale, P. G.; Holder, G. D.; Empirical two-parameter mixing rules for a cubic equation-of-state; Chem. Eng. Comm, **59**, 259-275, 1987.
- Morrison, R. T.; Boyd, R. N.; Química Orgânica, Sao Paulo, 1961.
- Nilsson, W. B.; and Hudson J. K. Solubility of Simple and Mixed Triacilglycerols in Supercritical CO₂. JAOCS, vol **70**, 8, August, 1993.
- Peng, D.Y; Robinson, D. B.; A new Two-Constant Equation of State; Ind. Eng. Chem. Fundam., vol. 15, No. 1, 59-64, 1976a.
- Perry, E. S.; Weber, W. H., and Daubert, B. F.; Vapor Pressure of Phlegmatic Liquids. I. Simple and Mixed Triglycerides; J. Am. Chem. Soc, **71**, 3720-26, 1949.
- Pires, A. P.; Estudo do Comportamento de fases de Sistemas Água-Hidrocarbonetos; Tese de Mestrado(UNICAMP), Faculdade de Engenharia Mecânica, 1995.
- Pitas, R. E.; Sampugna, J.; Jensen, R. G.; Triglyceride Structure of Cows' Milk Fat. I. Preliminary Observations on the Fatty Acid Composition of Positions 1, 2, and 3; J. Dairy Science Vol. 50, N° 8, 1967.
- Pitzer, K. S. Origin of the acentric fator; T. S. Storvick & S. I. Sandler (editor), Phase Equilibria and fluid properties in the chemical industry, 1-10, ACS Symposium Series 60, American Chemical Society, 1977.

- Plocker, Ulf, H. Knapp, and J. M. Prauznitz, *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop* 17: 324, 1978.
- Poole, C. F. and Schuette, S. A.; *Contemporary Practice of Chromatography*; Elsevier, 1984.
- Reid, R. C.; Prauznitz, J. M.; Poling, B. E. *The Properties of Gases and Liquids*; forth edition, McGraw-Hill Book Co.; Singapore; 1988.
- Rizvi, S. S. H.; Yu, Z.; Bhaskar, A.; et al.; *Phase Equilibria and Distribution Coefficients of δ -lactones in Supercritical Carbon Dioxide*; **58**, (5), 996-1000, 1993.
- Rizvi, S. S. H.; and Bhaskar, A. R.; *Supercritical Fluid Processing of Milk Fat: Fractionation, Scale-up, and Economics*; *Food Technology*, February, 90-100, 1995
- Sako, T.; Wu, A. H. ; Prausnitz, J. M.; *A cubic Equation of State for High-Pressure Phase Equilibria of Mixtures Containing Polymers and Volatile Fluids*; *Journal of Applied Polymer Science*, **(38)**, (1989)1839-1858.
- Santos, D. M. *Fabricação de Manteiga*; *Boletim do Instituto de Tecnologia dos Alimentos* N° 36, dezembro 1973.
- Satterfield, C. N.; *Heterogeneous Catalysis in Practice*, McGraw-Hill, Inc 1980 pag 88.
- Schultz, W. G.; *Process for extraction of flavors*, US 3,477,856 (nov 11, 1969)
- Shishikura, A.; Fujimoto, K.; Kaneda, T.; et al.; *Modification of Butter Oil by Extraction with Supercritical Carbon Dioxide*; *Agric. Biol. Chem.*, **50** (5), 1209-1215, 1986.
- Singh, B. e Rizvi, S. S. H.; *Our Industry Today*, *J. Dairy Sci.* **77**, 1731-1745, 1994.
- Snyder, L. R.; *Practical HPLC Method Development*, John Wiley & Sons, New York, 1988.
- Stahl, E.; Schilz, W.; Schütz, E.; et al; *A quick Method for the Microanalytical Evaluation of the Dissolving Power of Supercritical Gases*; *Angew Chem. Ind. Ed. (Engl.)* **17**, 731-738 (1978).

- Sunfeld, E.; Separation of Cholesterol from butteroil by treatment with Quilaja saponin solution and diatomaceous earth. University of California, Davis, CA. MS Thesis, 1992.
- Thompson, M. P., Brunner, J. R.; Stine, C. M. e Lindquist, K. Lipid components of the fat-globule membrane; *J. Dairy Sci.* 44:1589, 1961.
- Twu, C. H.; Prediction of Thermodynamic Properties of Normal Paraffins Using Normal Boiling Point; *Fluid Phase Equilibria* 11 (1983) 65-81.
- Young, L.; Supercritical Fluid Extraction; Annual Meeting Speech, Ioma Broadcaster; March-April, 1994.
- Yun, S. L. J.; Liong, K. K.; Gurdial, G. S. et al.; Solubility of Cholesterol in Supercritical Carbon Dioxide; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 2476-2482, 1991.
- Walas, S. M.; "Phase Equilibria in Chemical Engineering" Butterworth Publishers, Boston, 1985
- Williams, L.; Lyons, H. Only The Strongest Will Survive, *Food Processing*, July 1989
- Wong, J. M.; Johnston, K. P. Solubilization of Biomolecules in Carbon Dioxide Based Supercritical Fluids. *Biotechnol. Prog.*, 2, 29, 1986.
- Zosel, K.; Production of fats and oils with vegetable and animal products, U.S. Patent 4,331,695 (May 25, 1982)