

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO ENGENHARIA DE PROCESSOS

TESE DE MESTRADO

**Remoção de Colesterol e Fracionamento do Óleo de
Manteiga com Etano Supercrítico**

Autor : Fredy Vicente Huayta Socantaype

Orientador: Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed

Dissertação submetida à Comissão de Pós
Graduação da Faculdade de Engenharia
Química da UNICAMP como parte dos
requisitos necessários à obtenção do grau de
MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

Campinas SP - Brasil

Setembro, 1996



617.3136

Dissertação defendida e aprovada, em 26 de setembro de 1996, pela banca examinadora constituída pelos seguintes Professores Doutores:



Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed



Prof. Dr. Marcelo Gonzarolli de Oliveira



Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado de fendida pelo Eng. Fredy vicente Huayta Socantaype e aprovada pela banca examinadora em 26 de setembro de 1996.



Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed

À DEUS por tudo que tenho recebido.

À Olinda por sua *Paciência* e carinho.

À minha filha.

À meus pais, *Vicente* e *Fidencia*.

Aos meus irmãos, *Walter*, *Nelva*, *Edy*
e *Gisela*.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Rahoma pela amizade, orientação e dedicação constante, fundamental para a qualidade do trabalho.

Ao Prof. Dr. Theo Guenter kieckbusch, pela confiança e oportunidade que me concedeu ao ser aceito nesta faculdade e pelas valiosas sugestões apresentadas na redação deste trabalho.

A profa. Dr^a Lireny Ap. G. Gonçalves da Faculdade de Engenharia de Alimentos, pelas valiosas discussões e demais auxílios que enriqueceram esta pesquisa.

Ao Sr. Luiz B. Pompeo Neto da Faculdade de Petróleo, pela ajuda em realizar os testes necessários na determinação das propriedades reológicas.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos que viabilizou este trabalho.

Aos amigos Danilo, Alessandre “Gaucho”, Ricardo Cota, Rogerio “Bodão” e Mauro “japa” que contribuíram com incentivos pessoais e também, com opiniões na redação deste trabalho.

A todas as pessoas que diretamente contribuíram para a realização desta pesquisa.

A minha querida esposa pelo amor e apóio em todos estes momentos.

Resumo

Nas últimas décadas a sociedade em geral vem tendo uma nova postura em relação a seus hábitos alimentares. Tem-se evitado, por exemplo, dietas que contenham altos teores de gordura e colesterol, levando-a a procurar alimentos mais saudáveis. Esta mudança gerou uma redução no consumo de leite integral e seus derivados, bem como, gordura e óleo de manteiga.

A manteiga e o óleo de manteiga devido a seus altos teores de gordura e colesterol vêm tendo aplicações limitadas. O fracionamento da manteiga e a remoção do colesterol apresentam-se como alternativas atrativas na produção de gordura com novas características adequadas que possam ser utilizadas nas indústrias alimentícias.

O presente trabalho é relacionado com a utilização do etano na remoção do teor de gordura e colesterol nos produtos alimentícios e fracionamento do óleo de manteiga. Os objetivos específicos foram: 1) Determinar as solubilidades do colesterol e do óleo de manteiga no etano supercrítico; 2) Fracionar o óleo de manteiga utilizando um processo combinado de extração/adsorção; 3) Desenvolver um modelo termodinâmico para correlacionar as solubilidades do colesterol puro em etano supercrítico.

Foram determinadas as solubilidades do colesterol e do óleo de manteiga em etano supercrítico nas temperaturas de 40, 55 e 70 °C, e pressões variando de 85 a 240 bar utilizando um aparelho experimental de extração a altas pressões, que permite um controle independente da temperatura e da pressão. O fracionamento do óleo de manteiga foi realizado utilizando o processo combinado da extração/adsorção, obtendo-se frações com baixos teores de colesterol e diferentes temperaturas de cristalização.

Um modelo termodinâmico baseado no equilíbrio sólido/fluido supercrítico, considerando a fase supercrítica como um líquido expandido, mostrou uma boa capacidade para correlacionar as solubilidades do colesterol puro em etano supercrítico.

Espera-se que este trabalho contribua na apresentação de subsídios relevantes à utilização do etano como solvente alternativo na extração dos produtos naturais e alimentícios.

Palavras-Chaves: Etano Supercrítico, CO₂ supercrítico, Óleo de manteiga, Colesterol, Fracionamento, Viscosidade, Temperatura de cristalização.

ÍNDICE

| | | |
|-------------------|--|----|
| Capítulo 1 | Introdução | 1 |
| Capítulo 2 | Revisão da Literatura | 7 |
| 2.1 | Fluido Supercrítico | 7 |
| 2.2 | Extração Supercrítica | 9 |
| 2.2.1 | Solvente Supercrítico..... | 12 |
| 2.2.2 | Processos de Extração com Fluido Supercrítico | 14 |
| 2.2.3 | Outras aplicações Utilizando Fluidos supercríticos | 16 |
| 2.3 | Óleo de Manteiga e colesterol | 17 |
| 2.3.1 | Óleo de Manteiga | 17 |
| 2.3.2 | Colesterol na Gordura do Leite | 20 |
| 2.4 | Fracionamento do Óleo de Manteiga | 21 |
| 2.5 | Modelagem Termodinâmica | 22 |
| Capítulo 3 | Matérias e Métodos | 25 |
| 3.1 | Matérias | 25 |
| 3.1.1 | Equipamento de extração | 25 |
| 3.1.2 | Reômetro Rotativo | 29 |
| 3.2 | Métodos Experimentais | 29 |
| 3.2.1 | Solubilidade do Colesterol em etano | 30 |
| 3.2.2 | Solubilidade do Colesterol em Misturas de Etano e CO ₂ | 31 |
| 3.2.3 | A Solubilidade do Óleo de Manteiga com Etano | 33 |
| 3.2.4 | Extração do Óleo de Manteiga com Etano Supercrítico e Adsorção do Colesterol em Alumina | 33 |
| 3.2.5 | Análise de Teor de Colesterol no Óleo de Manteiga | 34 |

| | | |
|-------------------|--|-----------|
| 3.2.6 | Determinação da Temperatura de Cristalização | 35 |
| Capítulo 4 | Resultados Experimentais | 37 |
| 4.1 | Sistema Etano e Colesterol | 37 |
| 4.2 | Sistema de Óleo de Manteiga / Etano Supercrítico | 40 |
| 4.3 | Fracionamento do Óleo de Manteiga | 42 |
| 4.4 | Remoção do Colesterol das Frações do Óleo de Manteiga com Alumina | 48 |
| 4.5 | Características Reológicas e Temperatura de Cristalização das frações do Óleo de manteiga | 51 |
| 4.6 | Sistema Colesterol Puro / Mistura de solventes | 56 |
| Capítulo 5 | Comparação dos Resultados Experimentais Utilizando Etano e CO₂ Supercrítico | 58 |
| 5.1 | Solubilidade de Colesterol Puro | 59 |
| 5.2 | Solubilidade do Óleo de Manteiga | 60 |
| 5.3 | Fracionamento do Óleo de Manteiga | 64 |
| Capítulo 6 | Modelagem Termodinâmica | |
| 6.1 | Desenvolvimento do Modelo | 66 |
| 6.1.1 | Equilíbrio de Fases | 66 |
| 6.1.2 | Determinação da Razão das fugacidades | 68 |
| 6.1.3 | Determinação do Coeficiente de atividade | 70 |
| 6.2 | Aplicação do Modelo | 72 |
| 6.2.1 | Resultado do Modelo com ajuste dos dados Experimentais .. | 72 |
| 6.2.2 | Sistema Etano / Colesterol puro | 74 |
| 6.2.3 | Sistema Etano-CO ₂ / Colesterol puro | 76 |
| Capítulo 7 | Conclusões e Recomendações | |

| | | |
|-----|---------------------------------|----|
| 7.1 | Conclusões | 77 |
| 7.2 | Recomendações | 78 |
| | Apêndice A | 80 |
| | Apêndice B | 82 |
| | Apêndice C | 86 |
| | Apêndice D | 87 |
| | Adstract | 94 |
| | Referência Bibliográfica | 95 |

Lista de Figuras

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura 1.1 | Estrutura molecular do colesterol | 5 |
| Figura 2.1 | Diagrama de fase Pressão/Temperatura de dióxido de carbono . | 7 |
| Figura 2.2 | Diagrama $P_r \times \rho_r$ de um composto puro | 8 |
| Figura 2.3 | Equipamento do sistema de extração supercrítica | 10 |
| Figura 2.4 | Solubilidade de ácido hidroxibenzoico no CO_2 supercrítico | 11 |
| Figura 2.5 | Fórmula de um triglicerídeo | 19 |
| Figura 3.1 | Fluxograma do sistema de extração supercrítica | 28 |
| Figura 3.2 | Esquema de extração supercrítica utilizando o extrator simples . | 32 |
| Figura 3.3 | Viscosidade x Temperatura- determinação da temperatura de cristalização | 36 |
| Figura 4.1 | Solubilidade do colesterol no etano supercrítico | 37 |
| Figura 4.2 | Solubilidade de colesterol no etano supercrítico como função da densidade | 38 |
| Figura 4.3 | Solubilidade do colesterol no etano supercrítico como função da densidade reduzida | 39 |
| Figura 4.4 | Solubilidade do óleo de manteiga no etano supercrítico | 40 |
| Figura 4.5 | Teores de colesterol nos extratos do óleo de manteiga | 41 |
| Figura 4.6 | Rendimentos na extração do óleo de manteiga a 40 °C | 43 |
| Figura 4.7 | Variações dos teores de colesterol nas frações obtidas a 172 bar e 40 °C | 44 |
| Figura 4.8 | Variações dos teores de colesterol nas frações obtidas a 138 bar e 40 °C | 45 |
| Figura 4.9 | Teor de colesterol no refinado em função do volume do etano usado na extração | 46 |
| Figura 4.10 | Teor de colesterol no refinado em função do óleo no extrator ... | 46 |
| Figura 4.11 | Seletividade em função do óleo no extrator | 48 |
| Figura 4.12 | Rendimentos das extrações do óleo de manteiga com e sem alumina | 49 |
| Figura 4.13 | Óleo extraído no extrator simples e teor de colesterol nas frações | 50 |
| Figura 4.14 | Viscosidade nas frações de óleo de manteiga a 172 bar | 52 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 4.15 | Viscosidade nas frações de óleo de manteiga a 138 bar | 52 |
| Figura 4.16 | Viscosidade na 2 ^a fração do óleo de manteiga com e sem alumina a 40 °C e 172 bar | 54 |
| Figura 4.17 | Temperaturas de cristalização nas frações de óleo de manteiga a 172 bar | 55 |
| Figura 4.18 | Temperaturas de cristalização nas frações de óleo de manteiga a 138 bar | 55 |
| Figura 4.19 | Solubilidade do colesterol na mistura etano CO ₂ a 40 °C | 57 |
| Figura 5.1 | Solubilidade de colesterol no etano e CO ₂ | 59 |
| Figura 5.2 | Solubilidade de óleo de manteiga no etano e CO ₂ | 61 |
| Figura 5.3 | Teor de colesterol no etano e CO ₂ | 61 |
| Figura 5.4 | Coefficiente de partição do colesterol puro e do óleo de manteiga | 63 |
| Figura 5.5 | Rendimentos das extrações do óleo de manteiga com etano e CO ₂ a 40 °C e 172 bar | 64 |
| Figura 5.6 | Teores de colesterol nas frações de óleo extraído com etano e CO ₂ a 40 °C | 65 |
| Figura 6.1 | Ajuste dos dados experimentais do sistema colesterol/etano | 74 |
| Figura 6.2 | Correlação das solubilidades nos sistemas binários e ternários ... | 76 |
| Figura C.1 | Viscosidade na 1 ^a fração do óleo de manteiga com e sem alumina a 40 °C e 172 bar | 86 |
| Figura C.2 | Viscosidade na 3 ^a fração do óleo de manteiga com e sem alumina a 40 °C e 172 bar | 86 |

Lista de Tabelas

| | | |
|------------|---|----|
| Tabela 1.1 | Propriedades físicas do CO_2 , associadas aos diferentes estados do fluido | 3 |
| Tabela 2.1 | Condições críticas de vários solventes supercríticos | 13 |
| Tabela 2.2 | Número de publicações em diferentes periódicos internacionais | 15 |
| Tabela 2.3 | Sistema binário etano + X | 16 |
| Tabela 2.4 | Composição da gordura do leite | 18 |
| Tabela 2.5 | Teor de colesterol em produtos lácteos | 20 |
| Tabela 5.1 | Comparação da composição da família dos triglicerídeos no óleo de manteiga | 58 |
| Tabela 6.1 | Propriedades físicas do colesterol | 73 |
| Tabela 6.2 | Análise de sensibilidade a uma temperatura de 40 °C | 73 |
| Tabela 6.3 | Sistemas etano-colesterol para uma temperatura de 40 °C | 75 |
| Tabela B.1 | Solubilidade do colesterol no etano supercrítico | 82 |
| Tabela B.2 | Solubilidade do óleo de manteiga | 82 |
| Tabela B.3 | Teor de colesterol no óleo de manteiga | 83 |
| Tabela B.4 | Rendimentos na extração a volumes diferentes de etano | 83 |
| Tabela B.5 | Variações nos teores de colesterol das frações | 84 |
| Tabela B.6 | Rendimento das extrações do óleo de manteiga com e sem alumina | 84 |
| Tabela B.7 | Teores de colesterol nas frações obtidas após a adsorção na alumina | 85 |
| Tabela D.1 | Constantes para a equação de B-W-R reduzida | 89 |
| Tabela D.2 | Parâmetro de solubilidade de CO_2 supercrítico | 93 |

Capítulo 1

Introdução

No decorrer dos tempos a preocupação do ser humano tem sido a procura de alimentos que não o afetem na aparência física e não causem doenças. Acredita-se que várias doenças são causadas pelo consumo de gorduras, especificamente as de origem láctea e animal que possuem alto teor de colesterol.

O corpo humano não apenas sintetiza o colesterol proveniente dos alimentos, como também pode absorvê-lo pelo intestino. Uma concentração elevada de colesterol no sangue pode levar a precipitações no sistema circulatório que resultam em aumento de pressão e arteriosclerose.

Nas últimas décadas, a sociedade em geral vem conscientizando-se com relação ao conteúdo de gordura e colesterol em sua dieta, induzindo a procura por alimentos mais saudáveis. Esta mudança nos Estados Unidos gerou uma redução de 50% no consumo de leite integral e derivados e sua substituição por similares não-lácteos (Kantor, 1990).

A redução no consumo do leite e derivados vem pressionando as indústrias de alimentos a fornecer produtos atrativos, aceitáveis e consumíveis, que contenham um teor reduzido de colesterol e de gordura.

No processamento do leite, a manteiga e o óleo de manteiga são os derivados que mais se produzem. Devido a seus altos teores de gordura e colesterol, o óleo de manteiga vem tendo aplicações limitadas. O fracionamento da manteiga e do óleo de manteiga apresenta-se como uma alternativa atrativa na produção de gordura com novas

características adequadas para muitas aplicações nas indústrias alimentícias, tais como: confeitaria e produtos de padaria, (Yoon et al, 1993).

A ampliação de uso do óleo de manteiga dependerá do desenvolvimento de diversas tecnologias, que conduzam à redução de teores de gordura e colesterol, tais como: conversão enzimática de colesterol a esteróides não-absorvíveis, destilação por arraste de vapor, extração com solventes químicos comuns (Hexano, Cloreto de Metila, Éter Etilico, entre outros); extração de colesterol por complexação com saponinas de Quillaja (Sundfeld, 1992 ; Brunhara, 1996) e a extração supercrítica utilizando CO₂ como solvente (Bradley, 1989 ; Neves, 1996).

Os principais problemas para otimizar o desenvolvimento de cada processo está relacionado à qualidade, custo e seletividade de operação. A destilação por arraste de vapor é mais utilizada por ser um processo conhecido e usado em muitas indústrias, pois requer equipamentos convencionais. O inconveniente são os danos causados às propriedades funcionais de proteínas e outros constituintes dos produtos. Na extração com solventes sempre é necessária uma outra operação de separação, como por exemplo a destilação, e os produtos finais obtidos podem conter resíduos prejudiciais à saúde. A extração com dióxido de carbono supercrítico requer um maior investimento por ser uma tecnologia de desenvolvimento mais recente e extremamente específica em suas aplicações, e é indicada para produtos alimentícios.

A aplicação de fluido supercrítico como solvente vem sendo estudada e usada em muitos processos de extração. Na proximidade de seu ponto crítico (região supercrítica), o fluido adquire uma densidade (e portanto poder de solubilização) semelhante a de um líquido e simultaneamente uma compressibilidade parecida com a de um gás. Em consequência, pequenas mudanças na temperatura ou na pressão do fluido na região supercrítica causam enormes variações na densidade.

Um fluido supercrítico apresenta propriedades físicas intermediárias entre líquido e gás, com alta densidade, baixa viscosidade e difusividade superior ao da fase líquida, como pode ser observado na Tabela 1.1

Tabela 1.1 Propriedades físicas do CO₂, associadas aos diferentes estados do fluido (Rizvi, 1986)

| Estado do fluido | Densidade (g/cc) | Difusividade (cm ² /s) | Viscosidade (cp) |
|--|------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| Gás | | | |
| P= 1atm, T= 15-30 °C | (0,6 - 2) x 10 ⁻³ | 0,1 - 0,4 | (1 - 3) x 10 ⁻⁴ |
| Líquido | | | |
| P= 1atm, T= 15-30 °C | 0,6 - 1,6 | (0,2 - 2) x 10 ⁻⁵ | (0,2 - 3) x 10 ⁻² |
| Supercrítico | | | |
| P = P _c , T = T _c | 0,2 - 0,5 | 0,7 x 10 ⁻³ | (1 - 3) x 10 ⁻⁴ |
| P = 4P _c , T = T _c | 0,4 - 0,9 | 0,2 x 10 ⁻³ | (3 - 9) x 10 ⁻⁴ |

Estas propriedades induzem taxas de transferência de massa do soluto maiores no fluido supercrítico, do que com um solvente líquido (Rizvi et al. 1986).

Em um processo de extração supercrítica, o fluido supercrítico entra em contato com a fase condensada da matéria-prima que está no extrator e solubiliza parte da mesma. A fração dissolvida e o solvente supercrítico são conduzidos a um separador, passando antes por uma válvula, que esta sendo aquecida para garantir que a fração extraída ou o solvente não se congele quando o produto extraído é precipitado, pela redução da pressão.

A fração dissolvida também pode ser recuperada pela mudança da temperatura através da condensação retrógrada (diminuição da solubilidade com aumento da temperatura), uma característica geral de misturas sólido/fluido supercríticos (Hollar e

Ehrlich, 1990). Conseqüentemente, o produto pode ser precipitado por um pequeno aumento na temperatura, liberando o solvente na fase gasosa.

Estudos anteriores tem demonstrado a viabilidade da utilização de CO₂ na extração do colesterol do óleo de manteiga (Neves, 1996). O etano apresenta uma temperatura crítica semelhante a do CO₂ e uma pressão crítica bem inferior (48,8 bar contra 73,8 bar do CO₂). Através de diversas pesquisas desenvolvidas, vem-se demonstrando que o etano é um solvente melhor que o CO₂ para hidrocarbonetos aromáticos (Hollar e Ehrlich, 1990; Ekart et al., 1993).

Um estudo recente (Singh et al., 1993) demonstrou que o colesterol é até 4,3 vezes mais solúvel em etano do que em CO₂. Por esta razão, a utilização do etano na extração do colesterol de óleo de manteiga apresenta-se como uma alternativa atraente, permitindo uma separação com menos gastos energéticos.

No processo de extração é sempre necessário conciliar um alto rendimento na recuperação e uma desejada seletividade. Uma solução vantajosa seria a utilização de uma combinação de processos que permita obter altos rendimentos e altas seletividades simultaneamente.

O processo de adsorção usado na cromatografia gasosa ou líquida foi utilizado para obter óleo de manteiga fracionada com alto ponto de fusão (Yoon et al, 1993). Com este processo acoplado à extração com fluido supercrítico, pode-se então aumentar o rendimento na extração e a eficiência na separação.

Adsorventes como, por exemplo, sílica-gel, foram utilizados por Shishikura et al. (1986) para modificar o ponto de fusão do óleo de manteiga e obter óleos fracionados com alto ponto de fusão. Rizvi (1989) utilizou silicato de magnésio para remover o colesterol a altas pressões.

O colesterol, um esteroide de fórmula $C_{27}H_{46}O$ (Figura 1.3) apresenta uma alta densidade de carga negativa por conter um grupo $-OH$, esta carga é maior que a do grupo $R-O-C(=O)-R'$, que é a estrutura básica dos triglicérides (Neves, 1996).

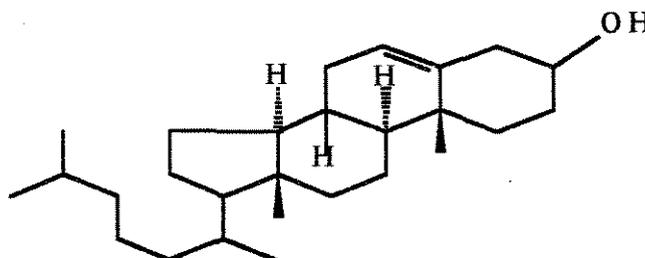


Figura 1.1 Estrutura molecular do colesterol (Fennema, 1985)

A alumina é um óxido de fórmula $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, onde os átomos de alumínio são fortemente eletropositivos, possuindo uma carga de +3. Sendo assim o grupo funcional carboxila $-OH$ que está presente na estrutura do colesterol que é eletronegativo será atraído pelo átomo de alumínio. O colesterol apresenta também uma estereoquímica que facilita a adsorção porque o grupo hidroxila $-OH$ está localizado na extremidade da molécula (Figura 1.1). Caso o grupo $-OH$ se localiza no meio da molécula ocorreria a dificuldade de ligar-se com a alumina.

Como os adsorventes polares tem mais afinidade com compostos polares, o colesterol deve ser melhor adsorvido que os triglicérides. Os adsorventes polares comuns são: sílica-gel, silicato de magnésio e alumina.

Neves, (1996) obteve o fracionamento de óleo de manteiga e uma redução do teor de colesterol de 2,5 mg/g de óleo para 0,1 mg/g de óleo utilizando a extração supercrítica com CO_2 acoplado a adsorção sobre alumina.

O objetivo geral deste projeto de pesquisa realizado no laboratório de Engenharia de Processos da FEQ é o levantamento de subsídios que possam contribuir para a compreensão e desenvolvimento da remoção do colesterol e fracionamento de óleo de manteiga utilizando fluidos supercríticos. Complementando o trabalho de Neves (1996), a presente pesquisa se concentra no levantamento das solubilidades do colesterol e do óleo de manteiga em etano supercrítico. Os resultados puderam ser comparados com as solubilidades obtidas usando CO₂ supercrítico (Neves, 1996). O processo de remoção do colesterol e fracionamento do óleo de manteiga com etano supercrítico acoplado a adsorção em alumina também foi estudado. Um modelo termodinâmico para correlacionar as solubilidades de colesterol em etano, CO₂ e misturas de etano / CO₂ foi desenvolvido e utilizado.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

2.1 Fluido Supercrítico

Um fluido supercrítico é um fluido a uma temperatura e pressão acima de seu valor crítico. Na Figura 2.1 mostra-se um diagrama de fases de um componente puro no caso, dióxido de carbono. Nas linhas de sublimação, de fusão e destilação duas fases coexistem; a linha líquido-gás se estende do ponto triplo (onde coexistem as três fases) ao ponto crítico onde as propriedades do líquido e vapor são idênticas. Na região supercrítica, as propriedades do fluido são sensíveis às mudanças na pressão e temperatura. Nesta região as linhas de densidade, ao se aproximarem da vizinhança do ponto crítico, vão ficando mais próximas umas das outras, e como consequência, pequenas mudanças na pressão e temperatura geram grandes alterações na densidade e com isso grandes mudanças no poder de dissolução.

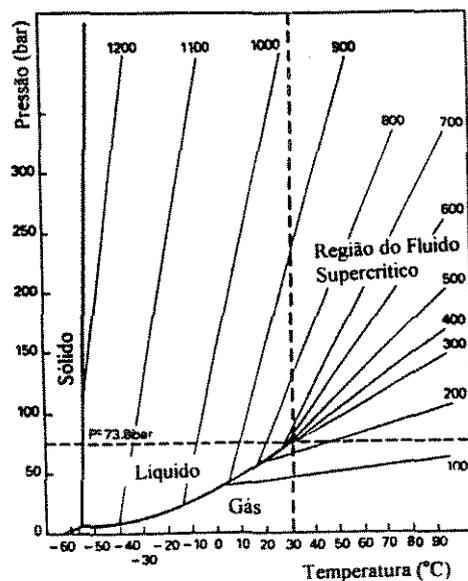


Figura 2.1 Diagrama de fase Pressão/Temperatura de Dióxido de Carbono (Brogle, 1982)

Na Figura 2.2 apresenta-se uma outra maneira da descrição do comportamento volumétrico de uma substância pura na forma de estados correspondentes. Observe-se que em temperaturas inferiores à temperatura crítica ($T_r < 1$), dependendo da pressão, podem coexistir duas fases: vapor e líquido. Na região de baixa densidade tem-se a fase vapor, e na região de maior densidade, portanto de maior potência de solvente, tem-se a fase líquida. Para temperaturas maiores que a temperatura crítica e pressões baixas existe a fase gasosa onde a variação da densidade é linear com a pressão (comportamento do gás ideal).

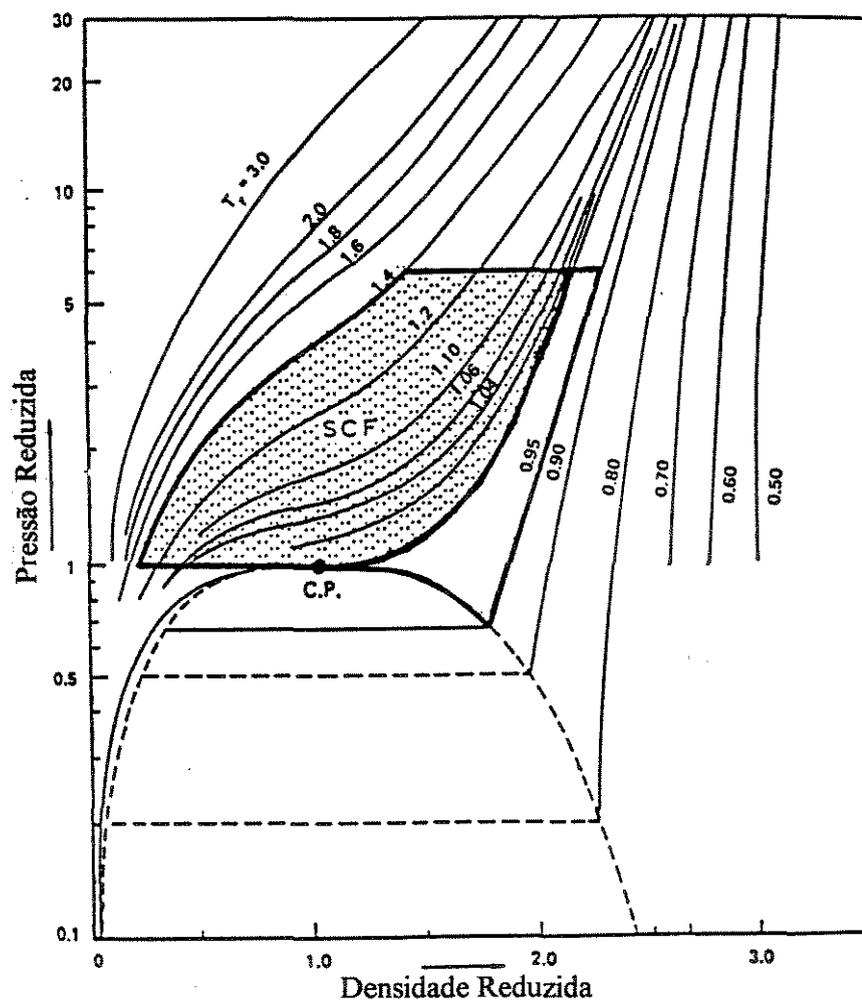


Figura 2.2 Diagrama $P_r \times \rho_r$ de um composto puro (Unger, 1983)

Na proximidade do ponto crítico tem-se um aumento da taxa de variação da densidade devido à elevação da pressão. De fato, a compressibilidade de uma substância pura é infinita no ponto crítico. Conseqüentemente, é possível formar uma única fase fluida com densidade de um líquido e compressibilidade de um gás. Estas são as características do fluido utilizado como solvente no processo de extração supercrítica.

Usando-se um fluido supercrítico, pode-se variar o poder de solubilização, conseguindo-se então obter a extração desejada. A região em destaque sombreada na Figura 2.2 define as condições de temperatura e pressão nas quais encontram-se as propriedades características de um fluido supercrítico.

2.2 Extração Supercrítica

É uma nova operação unitária de extração que permite manipular o poder de solvência do solvente com facilidade, podendo-se obter com isso altos rendimentos e melhor qualidade do produto final.

Um processo típico de extração supercrítica (Figura 2.3) constitui-se basicamente de uma bomba, um refrigerador para resfriar o fluido bombeado e mantê-lo na fase líquida, um extrator, uma válvula micrométrica para reduzir a pressão e que controla a vazão do gás. Um medidor de vazão permite a indicação e registro da quantidade do solvente utilizado na extração.

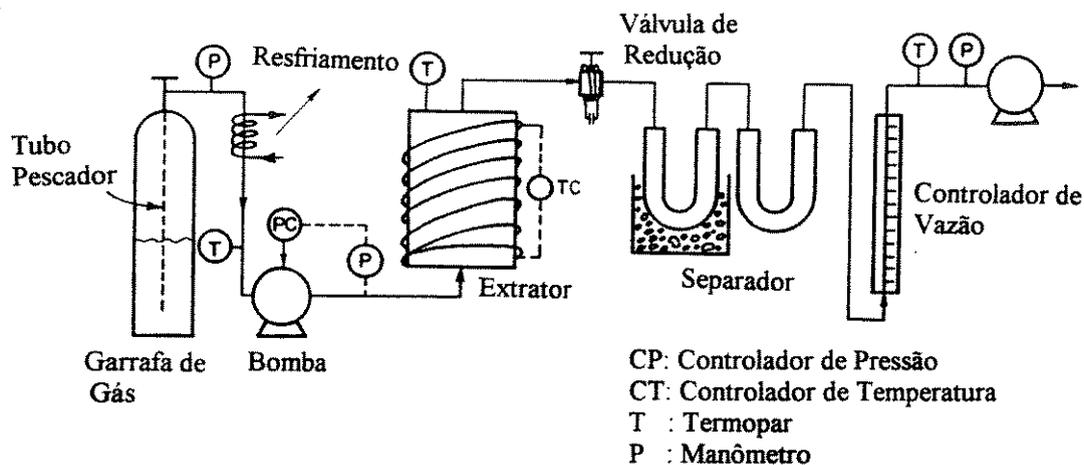


Figura 2.3 Equipamentos do sistema de extração supercrítica (Arul, 1994)

A operação de extração (Figura 2.3), inicia-se com o bombeamento do solvente (etano, CO_2) na fase líquida, para o extrator. O gás é então pressurizado e aquecido até chegar as condições de operação. No extrator ocorre o contato entre matéria-prima e o solvente supercrítico, e com isso ocorre o processo de extração. A seguir a fase extrato é levada por uma válvula redutora de pressão e por um aquecedor. O solvente, agora na fase gasosa e o material extraído já precipitado são arrastados até o separador, onde o gás escoar através do medidor de vazão para depois ser descartado ou reciclado ao sistema.

O produto extraído também pode ser recuperada pelo aumento da temperatura, explorando o comportamento retrógrado. Nesta região ocorre uma diminuição na solubilidade com o aumento da temperatura.

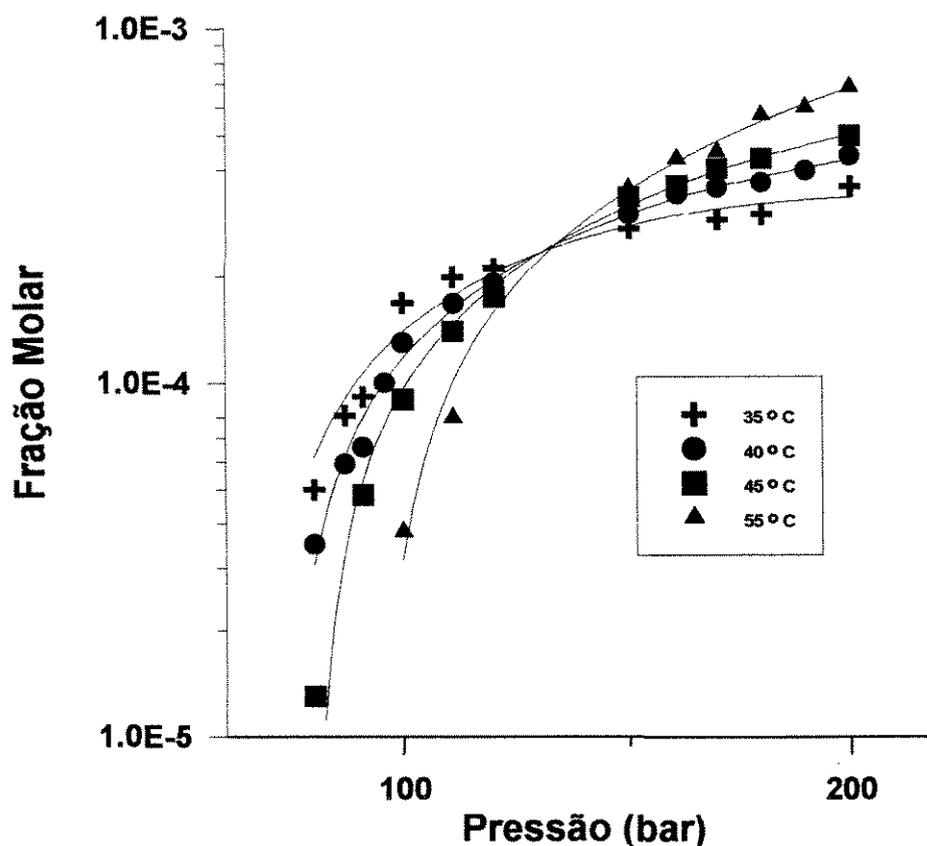


Figura 2.4 Solubilidade de ácido hidroxi-benzoico no CO₂ supercrítico (Gurdial e Foster, 1991)

Na Figura 2.4 mostra-se a solubilidade de ácido hidroxi-benzóico em CO₂ supercrítico obtido por Gurdial e Foster (1991). Nota-se que em toda a faixa de pressões, a solubilidade do ácido hidroxi-benzóico eleva-se com aumento da pressão. Para pressões maiores que 140 bar observa-se que com elevação da temperatura, aumenta-se a solubilidade do ácido. No entanto, para pressões menores que 140 bar o comportamento é inverso, isto é aumentando-se a temperatura, diminui-se a solubilidade do ácido. Esta constatação caracteriza, um comportamento típico quando se utiliza um fluido supercrítico, chamado de condensação retrógrada.

Uma particular vantagem do processo é o fato que o fluido supercrítico ser eficaz em extrair componentes diluídos que são facilmente recuperados em uma forma concentrada, na etapa de descompressão (Rizvi et al.,1986). Esta característica além da operação ser factível a temperatura moderada faz com que o processo seja atraente para aplicações nas indústrias farmacêuticas, alimentícias e biotecnológicas.

2.2.1 Solventes Supercríticos

Embora Hannay e Hogarth (1879) há muito tempo, tem revelado o imenso poder de solvência do fluido supercrítico, sua aplicação na extração somente passou a ser amplamente explorada nas últimas três décadas.

As condições críticas para alguns solventes são apresentados na Tabela 2.1. Aqueles que apresentam temperaturas críticas baixas tais, como etileno, CO₂ e etano são de interesse para extração de produtos alimentícios e farmacêuticos, sendo o CO₂ o mais empregado.

Com a finalidade de comparar o poder de solvência de alguns fluidos supercríticos que apresentam temperaturas críticas semelhantes, Schmitt e Reid (1986) avaliaram as solubilidades de nove compostos orgânicos em quatro fluidos supercríticos: CO₂, etano, fluorformio e cloro-trifluormetano. Os resultados obtidos mostram que o etano é mais eficaz para os hidrocarbonetos simples (naftaleno, fenantreno, antraceno e bifenil), apresentando solubilidades maiores do que CO₂ e os outros dois fluidos. Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 35 e 70°C e pressões variando de 60 a 360 bar.

Tabela 2.1 Condições críticas de varios solventes supercríticos (Bradley,1989).

| Solvente | Temperatura (°C) | Pressão (bar) |
|---------------------|------------------|---------------|
| Dióxido de Carbono | 31,1 | 73,8 |
| Etano | 32,2 | 48,8 |
| Etileno | 9,3 | 50,4 |
| Propano | 96,7 | 42,5 |
| Propileno | 91,9 | 46,2 |
| Ciclohexano | 280,3 | 40,7 |
| Isopropanol | 235,2 | 47,6 |
| Benzeno | 289,0 | 48,9 |
| Tolueno | 318,6 | 41,1 |
| p-Xileno | 343,1 | 35,1 |
| Clorotrifluormetano | 28,9 | 39,2 |
| Triclorofluormetano | 198,1 | 44,1 |
| Amônia | 132,5 | 112,8 |
| Água | 374,2 | 220,5 |

Vários outros estudos (Schmitt e Reid, 1986; Hollar e Ehrlich,1990; Ekart et al., 1993) tem demonstrado que o etano é um solvente melhor do que CO₂ para hidrocarbonetos aromáticos não-polares. Baseado nestes estudos, Singh et al. (1993) determinaram as solubilidades do colesterol em etano supercrítico em sistemas binários de colesterol / etano às temperaturas de 40, 50 e 60 °C e pressões de 70 a 190 bar, e com isso, observaram que o colesterol apresentou comportamentos similares aos dos compostos aromáticos. A solubilidade do

colesterol em etano supercrítico é significativamente mais alta que em CO₂, sendo que a temperaturas altas e pressões baixas, apresentam as maiores diferenças de solubilidades (Singh et al., 1993).

Sendo o etano quimicamente inerte e um solvente aceitável para o processamento de produtos farmacêuticos e alimentícios (Rizvi et al., 1986), estas e outras vantagens fazem com que o etano apresenta-se como um solvente que pode ser utilizado em substituição do CO₂ ou ser usado como co-solvente efetivo.

As principais vantagens são:

- Solubilidade - Muitos compostos orgânicos são solúveis no etano, acrescentando-se altos rendimentos na extração.
- Pressão - Pressões de trabalho mais baixas facilitam a manutenção e construção do extrator, além de incidir nos custos energéticos.
- Custo - Operando a pressões baixas, reduz-se o consumo de energia, diminuindo assim o custo de operação. Altos rendimentos na extração aumentam o valor do produto final.
- Temperatura - O etano apresenta uma temperatura crítica baixa (32 °C), permitindo a extração sem degradação térmica dos produtos.

2.2.2 Processos de Extração com Fluidos Supercríticos

Muitos processos químicos e operações de separação estão sendo reconsiderados sob a ótica da fase supercrítica. O crescimento do interesse particular na extração com fluido supercrítico está quantificado pelo aumento significativo nas publicações nestas últimas décadas. No período de 1977 a 1987 publicaram-se 199 trabalhos e entre o período de 1988 a 1993 o número de publicações aumentou para 380 artigos. Todos os artigos publicados referem-se

ao equilíbrio de fases na extração de produtos naturais e compostos orgânicos com etano e CO₂ supercrítico (Tabela 2.2). Destes somente 53 artigos fazem referência à extração com etano supercrítico, entre eles a extração de colesterol (Singh et al., 1993), extração de β-caroteno (Jay & Steyler, 1991) e extração de ácido oléico (Peter & Jacob,1991).

Tabela 2.2 Número de publicações em diferentes periódicos internacionais (Dohrn e Brunner, 1995)

| Número de Publicações | | |
|------------------------------|------------------|------------------|
| Jornal | 1977-1987 | 1988-1993 |
| Fluid Phase Eq. | 69 | 158 |
| J. Chem. Eng. Data | 92 | 115 |
| J. Supercritical Fluid | 0 | 43 |
| Ind. Eng. Chem. Res. | 15 | 18 |
| J. Chem. Eng. Japan | 0 | 14 |
| Can. J. Chem. Eng. | 3 | 13 |
| Ber. Bunsenges. Phys. Chem. | 9 | 7 |
| AIChE J. | 5 | 5 |
| J. Phy. Chem. | 3 | 5 |
| Chem. Eng. Sci. | 2 | 1 |
| J. Chem. Society | 1 | 1 |

A Tabela 2.3 mostra algumas referencias de trabalho que utilizam etano supercrítico na extração.

Tabela 2.3 Sistema binário etano + X (Dohrn e Brunner, 1995).

| X | Refêrencia | Temperatura (°C) | Pressão (bar) |
|-----------------|------------------------|------------------|---------------|
| Anisole | Kim et al., 1989 | 99 | 24-96 |
| β-caroteno | Jay e Steyler, 1992 | 25-85 | 34-350 |
| Colesterol | Singh et al., 1993 | 40-50 | 70-190 |
| m-Cresol | Lee e Chao, 1988 | 35-55 | 15-240 |
| Ácido linoleico | Peter e Jacob, 1991 | 40 | 10-90 |
| Naftaleno | Sako et al., 1988 | 35-65 | 48-215 |
| Ácido oléico | Peter e Jacob, 1991 | 40 | 20-90 |
| Ácido estearico | Schiemann et al., 1993 | 80-120 | 1-236 |
| Ácido valerico | Peter e Jacob, 1991 | 40 | 15-50 |

2.2.3 Outras Aplicações Utilizando Fluidos Supercríticos

Devido a suas altas difusividades e baixas viscosidades, o fluido supercrítico está sendo utilizado como fase móvel em métodos cromatográficos (Erkey, 1990). Esta técnica destaca-se por sua capacidade de separar compostos de alto peso molecular e compostos termicamente degradáveis (Peaden e Lee, 1982).

Com a utilização de um solvente supercrítico, pode-se melhorar a seletividade em uma reação química, enquanto se mantém uma alta conversão. Baseado neste fato Bhise (1983), utilizou CO₂ supercrítico como reagente na produção do Etileno Glicol.

O solvente supercrítico também é utilizado para regenerar catalisadores, uma vez que a reação pode ser realizada em condições supercríticas, mantendo

com isso a atividade catalítica do catalisador por um período de tempo maior (Tiltscher et al., 1984).

Para melhorar o rendimento e baixar o custo de operação do processo de extração com fluido supercrítico, alguns pesquisadores sugerem acoplar uma etapa de adsorção ao processo. Isso permite maior seletividade e rendimento.

Com a finalidade de obter uma alta seletividade na adsorção dos lipídeos, Wood e Lindsay (1980) utilizaram sílica gel ; já Deeth et al. (1980) usaram alumina para adsorver os ácidos graxos livres dos derivados do leite.

Shishikura et al. (1986) utilizaram sílica gel para remover o colesterol do óleo extraído, conseguindo reduzir o teor de colesterol até $\frac{1}{4}$ de seu valor inicial. Aumentando-se três vezes a quantidade de adsorvente, o teor de colesterol foi reduzido para $\frac{1}{17}$ do valor inicial. No entanto, o rendimento na recuperação do óleo extraído foi apenas de 50%.

2.3 Óleo de Manteiga e Colesterol

2.3.1 Óleo de Manteiga

A manteiga é o produto obtido pela aglomeração mecânica da gordura de leite, fresco ou fermentado, adicionando-se, ou não, sal (cloreto de sódio).

Na fabricação da manteiga obtém-se primeiramente o creme por meio do desnatamento do leite. O processo de desnatamento é feito em desnatadeiras, que nada mais são do que centrífugas especiais nas quais o leite é adicionado em fluxo contínuo, e, pela ação da força centrífuga, separa-se em creme e leite magro (desnatado).

Após o processo de desnatamento, tem-se 10% de creme com 40% de gordura e 90% de leite desnatado (Santos, 1973). Além de gordura e água, o creme contém pequenas quantidades de alguns sólidos não gordurosos do leite.

Uma vez obtido o creme, o passo seguinte para se obter a manteiga é a batadura do creme, realizada por ação das batidas repetitivas, e que sob temperaturas controladas rompe o equilíbrio mantido pelas forças de tensão e aderência, resultando na aglomeração dos glóbulos gordurosos que formam a manteiga e na separação de um líquido denominado soro da manteiga (leitelho). Finalmente a manteiga obtida é aquecida em trocadores de calor para garantir a remoção de água residual.

Na Tabela 2.4 pode-se observar que os lipídeos são constituídos principalmente por triglicerídeos (ésteres de glicerol com três moléculas de ácido graxo).

Tabela 2.4 Composição da Gordura do Leite (Fennema, 1985)

| Lipídeos | % (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 |
| Fosfolipídeos | 0,2-1,0 |
| Hidrocarnetos | Traços |
| Ésters de esterol | Traços |

A gordura da manteiga, nomeada sob o título de lipídeos, está constituído principalmente por glicerídeos (mono, di e tri), ácidos graxos livres, fosfolipídeos e esteróis, contém ainda certos pigmentos e vitaminas lipossolúveis (Bobbio, 1989).

A Figura 2.5 apresenta uma estrutura genérica do triglicerídeo.

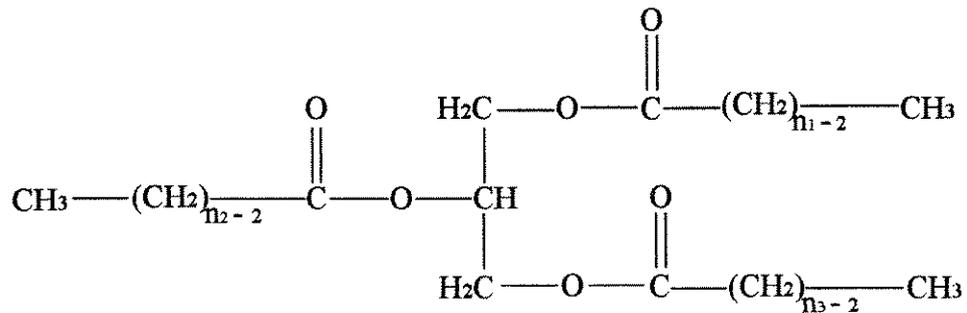


Figura 2.5 Fórmula de um triglicerídeo

Estudos feitos sobre a distribuição de ácidos graxos nos triglicerídeos levam a concluir que esta distribuição pode dar-se ao acaso, nas posições um e três, que são idênticas, mas não na posição dois, que é mais impedida estericamente.

As propriedades dos triglicerídeos estão acentuadamente relacionadas com as propriedades dos ácidos presentes. São compostos sólidos com pontos de fusão bem definidos. Os triglicerídeos com predominância de ácidos graxos insaturados fundem-se a temperaturas mais baixas do que aqueles nos quais predominam ácidos saturados. Eles apresentam, como os ácidos graxos, o fenômeno de polimorfismo (Bobbio, 1989).

2.3.2 Colesterol na Gordura do Leite

O colesterol, ausente nos vegetais, é largamente distribuído na maioria das células dos animais. Concentrações mais altas de colesterol são encontradas em tecidos do sistema nervoso, fígado e em gorduras depositadas. O colesterol é obtido comercialmente da extração da medula espinhal de bovinos (Morrison, 1961).

Na gordura do leite a maior parte do teor de esteróis é formada por colesterol. Ele se encontra ligado a lipoproteínas dos glóbulos da gordura, esterificado ou livre na gordura (Jenness e Patton, 1959; Thompson et al., 1961).

O teor de colesterol na gordura do leite e produtos lácteos apresenta uma faixa de valores entre 2,4 e 4 mg/g (ver Tabela 2.5), devido a muitos fatores, tais como raça das vacas, estágio de lactação, clima, ração e a procedência do leite (ovelha, vaca, cabra).

Tabela 2.5 Teor de colesterol em Produtos Lácteos

| Derivado | mg colesterol/g gordura | |
|------------------|-------------------------|--------------|
| Leite integral | 4,00* | 3,68-4,49** |
| Creme de leite | 3,62-3,68* | 1,90-3,78** |
| Manteiga | 3,09* | 2,62-3,09** |
| Leite desnatado | 20,0* | 9,16-15,16** |
| Oleo de manteiga | 2,45*** | 2,45*** |

* (Freeley et al., 1972)

** (La Croix et al., 1973)

*** (Sweeney e Weihrauch, 1976)

2.4 Fracionamento do Óleo de Manteiga

A possibilidade de fracionar óleo de manteiga com CO₂ supercrítico foi apresentada pela primeira vez por Kaufmann et al. (1982), que obtiveram duas frações. O processo de extração se realizou a 200 bar e 80 °C.

O fracionamento do óleo de manteiga com CO₂ supercrítico foi realizado por Bradley (1989) a uma temperatura de 80 °C e a pressões variando de 158 a 414 bar, conseguindo-se remover 90% do colesterol da manteiga.

As solubilidades do óleo de manteiga e do colesterol a pressões de 85 a 90 bar e temperaturas de 40 e 60 °C em CO₂ supercrítico apresentam valores muito baixos. Para aumentar a solubilidade e melhorar a eficácia na extração foi necessário aumentar a faixa de pressões para 128 a 298 bar mantendo-se as mesmas temperaturas (Shishikura et al., 1986). Concluiu-se que a condição ótima para extrair o colesterol com CO₂ é a 40 °C e 158 bar. Nestas condições o fluido foi seletivo ao colesterol em comparação aos triglicerídeos.

Outra preocupação de Shishikura e seus colaboradores foi remover o colesterol do óleo extraído. Este processo foi realizado passando o óleo por uma coluna contendo sílica-gel mantendo o sistema a uma temperatura de 40 °C e pressões de 296 a 345 bar. Deste modo foi possível obter óleo com teor de colesterol de 0,7-0,75 mg/g óleo, a partir de um óleo com 2,8-3,0 mg/g óleo, de colesterol.

Finalmente concluiu-se também que esta nova modificação na extração supercrítica contribuiu para melhorar a qualidade do óleo extraído, que era mais cremoso a temperaturas de refrigeração.

Na tentativa de obter frações com altas temperaturas de fusão, Yoon et al. (1993) fracionaram óleo com CO₂ supercrítico nas temperaturas de 40 e 60 °C e

pressões variando de 150 a 300 bar. Nas primeiras frações obteve-se óleo com temperatura de fusão baixa, que aumentava com as sucessivas frações.

Todos os trabalhos avaliados da literatura referem-se ao fracionamento do óleo de manteiga com CO₂ supercrítico, não se tendo encontrado nenhuma referência à pesquisas que utilizaram etano supercrítico.

2.5 Modelagem Termodinâmica

As dificuldades de prever o equilíbrio em sistemas com fluido supercrítico levaram a propor uma variedade de modelos, destacando-se a Equação de Estado (Johnston e Pack,1989), o modelo de “lattice” (Gilbert e Eckert,1986; Nielson e Levelt-Sengers,1987) e a teoria de soluções regulares (Prausnitz, 1986; Vetere, 1979).

Para sistemas binários sólido-fluido, o modelo mais comum utiliza a Equação de Estado como a de Peng-Robinson e similares. Nesta equação um parâmetro de interação binária, k_{ij} , serve para ajustar os valores calculados aos dados experimentais. Como todo modelo proposto tem suas limitações, a equação cúbica não representa com exatidão o comportamento dos fluidos puros nas proximidades da região crítica (Levelt-Sengers et al.,1986).

O parâmetro de interação para muitos sistemas ainda não está correlacionado, uma vez que não segue uma tendência baseada em termos das propriedades físicas,(Wong et al.,1985).

Kumar et al. (1987) desenvolveram o modelo “lattice”, que foi aplicado para sistemas binários que contém ácido benzóico, ácido palmítico e tripalmitina em CO₂ supercrítico. Com este modelo conseguiu-se bons ajustes nas proximidades da região crítica, através da incorporação de um outro parâmetro

que é independente de k_{ij} e relacionado com a temperatura. O modelo de “Lattice” também é muito utilizado em soluções poliméricas (Kumar et al., 1986).

A maioria dos modelos propostos para representar o comportamento dos fluidos nas proximidades da região crítica não apresenta boa precisão (Kumar et al., 1987; Bamberge et al., 1988). Para aumentar a precisão do modelo de “lattice” nas regiões críticas, Gilbert e Eckert (1986) propuseram a criação de dois parâmetros de ajuste, um para o soluto e outro para o solvente, chamado parâmetro de “lattice”. Os ajustes podem ser feitos aos dados experimentais do sistema (por exemplo, o volume molar parcial e a solubilidade).

A equação de Flory-Huggins, que foi utilizada para modelar a solubilidade de sólidos em fluidos supercríticos (Kramer e Thodos, 1988), emprega o coeficiente de atividade (γ) calculado através dos parâmetros de solubilidade (δ) do soluto e do solvente supercrítico. Uma das vantagens deste modelo é não necessitar da pressão de vapor do soluto para o cálculo da solubilidade do sólido no fluido supercrítico. A equação foi aplicada para modelar os sistemas CO_2 /naftaleno, etileno/naftaleno, CO_2 /ácido benzóico.

Yun et al. (1993) utilizaram vários modelos para correlacionar os dados experimentais do sistema colesterol/fluido supercrítico, entre eles o modelo de Chartil (1982), que se baseia no fato das moléculas do soluto estarem associadas com um número fixo de moléculas do solvente, resultando na formação de solvatos complexos. Este modelo é aplicado para os sistemas sólido/fluido supercrítico e líquido/fluido supercrítico.

Outro modelo conhecido é o de Ziger e Eckert (1983), deduzido da equação de estado de Van der Waals e da teoria de soluções regulares.

Yun et al. (1993) concluíram que os dois modelos: Charstil (1982) e do Ziger e Eckert (1983), representam adequadamente os sistemas sólido/fluido supercrítico.

A solubilidade de colesterol em etano supercrítico foi publicada por Singh et al. (1993), que conseguiram correlacionar os dados experimentais com as equações de estado de Peng-Robinson (original e modificado) e de Patel-Teja (Patel e Teja,1982). Os melhores resultados foram obtidos com o modelo de Patel-Teja. Singh et al. (1993) afirmaram que os resultados obtidos das equações são muito sensíveis às propriedades críticas do colesterol.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Materiais

O colesterol utilizado no sistema modelo Colesterol/Etano Supercrítico foi adquirido da Sigma Chemical Co., com 96% de pureza na forma cristalina. O óleo de manteiga de procedência norte americana foi doado pela Nestlé Ind. e Com Ltda (São Paulo). O etano com 99% de pureza foi adquirido na forma líquida da White Martins Gases Industriais S.A. Outro gás utilizado foi o Dióxido de Carbono Superseco 99,9% doado pela Liquid Carbonic.

No processo de adsorção, a alumina (ALCOA CG-20) utilizada foi doada pela Alcoa Industrial Chemicals.

3.1.1 Equipamentos de Extração

O equipamento de extração supercrítica utilizado neste trabalho é o mesmo empregado por Neves (1996). Este equipamento foi projetado pelo grupo de pesquisa de extração supercrítica da FEQ/UNICAMP (Mohamed e Kieckbusch, 1994) e construído pela Autoclave Engineers Inc. Erie, PA, USA.

O equipamento é dividido em três módulos, I, II e III (Figura 3.1). A seguir, apresenta-se uma descrição de cada módulo.

Módulo I: Entrada

Nesta parte do equipamento, encontram-se duas bombas (P-1, P-2) que operam em paralelo e permitem fluxos entre 46 e 460 ml/hora a uma pressão de até 427 bar para o bombeamento do solvente. Outras duas bombas (P-3, P-4), operando também em paralelo com fluxos na faixa de 16-160 ml/hora a uma

pressão de até 414 bar, são usadas para o fornecimento do co-solvente. Cada bomba possui um sistema de deslocamento positivo tipo pistão. Estas bombas são comumente usadas no bombeamento da fase móvel na cromatografia líquida. As quatro bombas são de marca Milton Roy, modelo 396 fornecidas pela Thermo Separation Products, Fremout, CA, USA.

Na entrada de cada bomba encontra-se uma válvula de retenção (Autoclave Engineers), que permite o escoamento do fluido somente em um sentido. Entre a válvula e a bomba está instalado um filtro de linha (Autoclave Engineers), cuja função é impedir a danificação da bomba por meio de impurezas provenientes do solvente.

Para garantir o escoamento dos solventes da extração, utilizou-se um refrigerador (Neslar CFT R134) para resfriar as cabeças das bombas, mantendo assim o fluido bombeado na fase líquida.

Módulo II: Extração

A extração supercrítica é realizada em dois extratores de 300 ml e que foram projetados para suportar pressões de até 372 bar na temperatura de 343 °C. Um dos extratores é simples e o outro com agitação, possuindo, o segundo, uma janela para observar as duas fases em equilíbrio (Supercrítica / Líquida). Os extratores foram fabricados com aço inoxidável, tipo 316.

Cada um destes extratores é dotado de um termopar que mede a temperatura no seu interior. O aumento da temperatura no interior é possível pelo uso das cintas de aquecimento dispostas lateralmente, cobrindo os extratores. Para manter a temperatura constante no interior do extrator durante o processo, o sistema do extrator e cintas de aquecimento está ligado a um controlador de temperatura da Eurotherm, Reston, Virginia, USA.

Na tubulação que une a bomba com os extratores, existe uma válvula de isolamento (gaveta) que permite operar separadamente cada extrator, e uma válvula de segurança que rompe automaticamente o disco de ruptura quando a pressão nos extratores chega a 314 bar a uma temperatura de 76 °C.

Na saída dos extratores estão instalados manômetros de 0 a 10000 psi (689 bar) da Autoclave Engineers e uma válvula de amostragem que permite obter amostras da fase supercrítica.

Módulo III: Saída

Uma válvula micrométrica instalada na saída dos extratores permite a redução da pressão e a expansão do fluido, promovendo a condensação / precipitação do material extraído no separador.

O separador é um recipiente de aço inoxidável tipo 316 que resiste a pressões de até 140 bar a 232 °C. A vazão do gás saindo do separador é medida em litros por minuto e o volume total utilizado é registrado no “FC70A FLOWCOMPUTER LINEALIZER”, construído pela EG & G Instruments, Phoenix Arizona, USA.

Na linha que une o separador e o aparelho medidor de fluxo está instalado um manômetro ASHCROFT de 0 a 15 psi (1.07 bar) que indica a pressão no interior do separador. Nesta mesma linha encontram-se também dois filtros, que garantem a limpeza do gás das impurezas antes dele entrar no medidor de vazão.

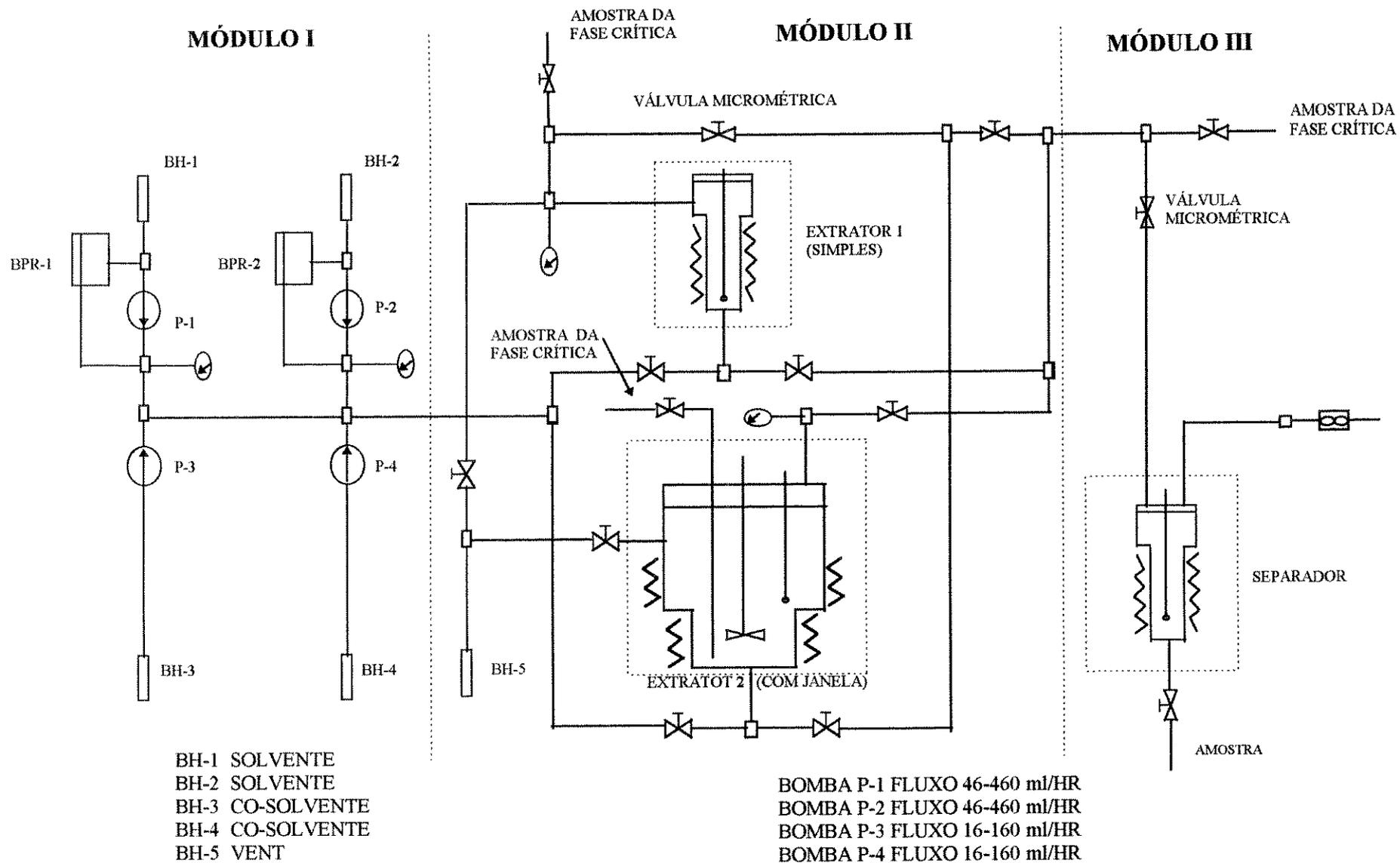


Figura 3.1 Fluxograma do sistema de extração supercrítica

3.1.2 Reômetro Rotativo

O instrumento utilizado para medir as viscosidades do óleo de manteiga e as frações de óleo obtidas com etano supercrítico, é Haake CV20 fabricado pela Haake GmbH, Karlsruhe, Alemanha.

O reômetro rotativo possui três sistemas de medição: (1) o cilindro externo, (2) das placas paralelas e (3) do cone e da placa. Sendo um instrumento de tipo conete, são móveis, respectivamente, (1) o cilindro externo, (2 e 3) a placa inferior, a cuja frequência angular “w” a taxa de deformação é proporcional. O instrumento tem acoplado um sistema de controle e aquisição de dados automáticos, dispõe de meios para realização de testes termostatizados, e, dispõe também de um software para obter as medidas de viscosidade em função da temperatura.

3.2 Métodos Experimentais

O equipamento de extração supercrítica pode ser operado com os extratores isoladamente, em série ou em paralelo, dependendo do tipo de processo desejado. A seguir, são apresentados os diversos ensaios realizados neste trabalho.

A transferência de massa na extração de óleo de manteiga com CO₂ supercrítico foi estudado por Felippi (1982) que concluiu que o equilíbrio era garantida com uma velocidade espacial de até 2.0 min⁻¹.

A velocidade espacial é definida como:

$$VE = \frac{Q_{(CO_2)}}{V_a} \dots\dots\dots (3.1)$$

onde:

VE é a velocidade espacial.

$Q_{(CO_2)}$ é a vazão do CO_2 nas condições de operação.

V_a é volume da amostra.

Para uma vazão de 1,0 L/min de CO_2 gasoso (condição padrão) a uma pressão de 170 bar e 328 °C com uma amostra de 120 ml de óleo de manteiga a velocidade espacial é $0,024 \text{ min}^{-1}$, esta velocidade está bem abaixo do valor sugerido por Filippi (1982), garantindo assim o equilíbrio.

3.2.1 Solubilidade do Colesterol em Etano

Na Figura 3.2 apresenta-se um esquema da disposição do equipamento de extração para poder medir a solubilidade de colesterol puro em etano supercrítico. O experimento foi realizado utilizando-se o extrator simples, seguindo o percurso da linha pontilhada mostrada no fluxograma.

Como está indicado na Figura 3.2, o etano na fase líquida é introduzido ao sistema, e válvula (V-1) é aberta lentamente para garantir que o colesterol que está no extrator não seja deslocado violentamente. O etano no extrator é pressurizado e aquecido até chegar as condições pré-determinadas uma vez nestas condições, as válvulas (V-2 e V-3) são abertas completamente. Para manter a operação em equilíbrio e controlar a vazão do gás, abre-se cuidadosamente a válvula micrométrica. O material extraído é coletado por precipitação no separador e o etano na fase gasosa é feito escoar através do medidor de vazão.

Para melhorar a transferência de massa entre o etano supercrítico e o colesterol, no interior do extrator, são colocados esferas de vidro misturadas com o colesterol.

Ao encerrar o ensaio, parte da tubulação e a válvula redutora são lavados com um solvente químico, como hexano por exemplo. Esta lavagem garante que o

colesterol que podia ter-se precipitado na válvula e em parte da tubulação, que liga a válvula e o separador, também seja recolhido junto com o material do separador.

A quantidade de hexano utilizado na lavagem é determinada por peso, o colesterol extraído e dissolvido pelo hexano são quantificados por cromatografia.

3.2.2 Solubilidade do Colesterol em Mistura de Etano e CO₂

Com a finalidade de manter constante a proporção da mistura dos solventes durante todo o processo de extração, dosou-se primeiramente a mistura no segundo extrator (com janela) seguindo dados volumétricos publicados (Younglove e Ely, 1987). A mistura era então transferida para o primeiro extrator. A partir deste momento o ensaio é realizado seguindo o mesmo procedimento abordado anteriormente.

Para preparar uma mistura de 50% de CO₂ e 50% de etano em volume, a uma pressão de 140 bar e temperatura de 40 °C, por exemplo o etano era introduzido no segundo extrator (com janela) e é pressurizado até 55.9 bar. Em seguida, adicionava-se o CO₂ até chegar as condições requeridas (P=140 bar e T=40°C). Esta mistura era conduzida ao extrator que continha colesterol.

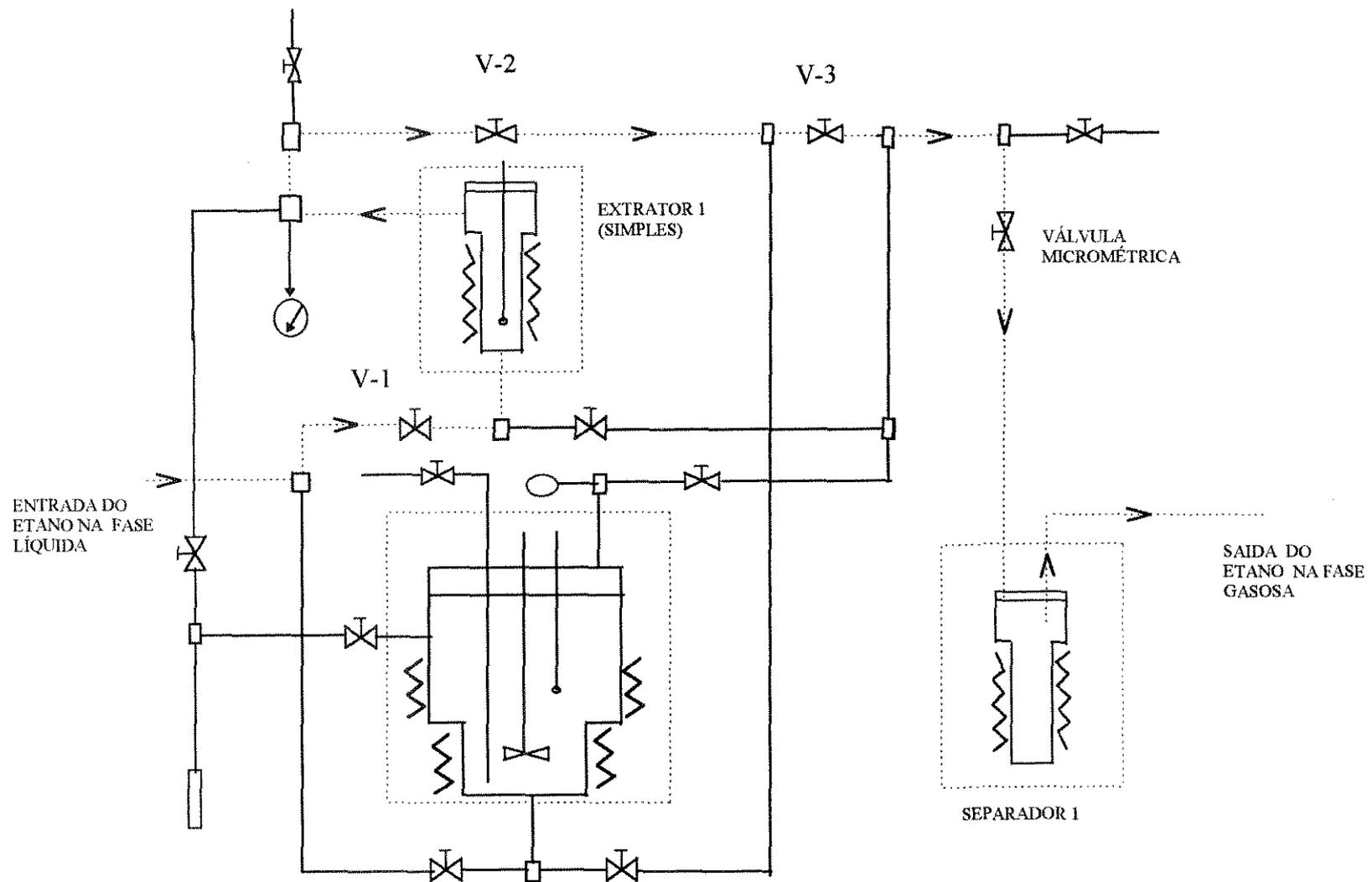


Figura 3.2 Esquema de extração supercrítica utilizando o extrator simples

3.2.3 A Solubilidade do Óleo de Manteiga com Etano

Para assegurar que o experimento seja realizado sem que ocorra arraste do material extraído e comprovar que tanto a fase supercrítica como a fase líquida estejam presentes, o extrator com a janela foi utilizado neste experimento.

Foram realizadas extrações isotérmicas na faixa de temperaturas de 40 °C a 70 °C e pressões de 103 a 241 bar. Para obter a solubilidade de cada ponto da isoterma foi utilizada 104 ml de óleo como carga inicial no extrator (corresponde a 84 g).

O fracionamento de óleo de manteiga foi realizado mantendo constante, a temperatura e a pressão. As frações foram coletadas em função do volume do etano injetado em intervalos de 200 litros (em condições padrão) de etano. O processo foi finalizado quando todo o óleo foi removido do extrator.

A metodologia para determinar o colesterol no óleo extraído está padronizada pela AOAC (1990) e análises de teor de colesterol foi determinado em duplicata utilizando-se o α -colestano como padrão interno.

3.2.4 Extração do Óleo de Manteiga com Etano Supercrítico e Adsorção do Colesterol em Alumina

Nestes ensaios foram utilizados dois extratores em série. No primeiro extrator (simples) foi colocado 100 e 50 gramas de alumina para cada experiência e no segundo (com janela) foi colocado 104 ml de óleo de manteiga. Os dois extratores são operados nas mesmas condições de pressão e temperatura.

O etano introduzido no sistema foi conduzido ao extrator com janela onde dissolve uma parte do óleo. Os efluentes deste extrator alimentam o extrator

simples contendo a alumina. As frações coletadas nos separadores depois de contato com a alumina são analisadas para determinar o teor de colesterol.

As frações de óleo (matéria extraída) são removidas do separador, cada vez que, 200 litros de etano escoam pelo sistema. O teor de colesterol nas frações também foi determinado pelo método AOAC (1990).

3.2.5 Análise de Teor de Colesterol no Óleo de Manteiga

As solubilidades do colesterol determinadas experimentalmente são analisadas utilizando-se o cromatógrafo Varian modelo Star 3400CX com detector de ionização de chama e coluna capilar de 30 metros x 0.25 mm DI x 1µm de espessura de filme (DB-5). A temperatura inicial do injetor foi de 150 °C e a temperatura da coluna foi programada para variar de 150 a 350 °C a 20 °C /min.

Para todas as amostras injetadas no cromatógrafo foi utilizado como padrão interno o α -colestano, adquirido da Sigma Chemical Co. com 99% de pureza.

Método do AOAC

Este método baseia-se principalmente no fato do colesterol ser um esterol insaponificável, e os triglicerídeos são compostos saponificáveis.

O óleo de manteiga é saponificado com KOH-MeOH, e os triglicerídeos são transformados em ácidos graxos e glicerol que são solúveis em água. Os compostos insaponificáveis são dissolvidos com éter.

Para calcular a quantidade de colesterol, o éter é evaporado, e o resíduo após a evaporação é dissolvido com uma quantidade conhecida de hexano. Esta

solução é injetada ao cromatógrafo, calculando-se assim o teor de colesterol no óleo de manteiga. O método completo está descrito no Apêndice A.

3.2.6 Determinação da Temperatura de Cristalização

Para as medidas da temperatura de cristalização de óleo de manteiga e suas frações, foi utilizada o reômetro rotativo Haake CV20. Este aparelho utiliza o método das placas paralelas de 45 mm de diâmetro, com espaçamento entre as placas de 0,5 mm e uma taxa de cisalhamento de 700 s^{-1} . Com estes parâmetros ajustados é possível determinar a mudança na viscosidade causada pela formação de cristais.

A técnica da viscosimetria é um método muito eficaz para a determinar a temperatura de cristalização, fundamentado no fato de haver mudanças nas propriedades reológicas de um óleo à medida que se aumenta ou diminui a temperatura.

Como o aparelho oferece a possibilidade de monitorar a viscosidade à medida em que a temperatura é baixada ou aumentada, traçando ao final de cada análise um gráfico de $\ln \mu$ versus T , pode-se identificar as discontinuidades na viscosidade, como é observada na Figura 3.3. Tais mudanças abruptas nas medidas de viscosidade aparente são correlacionadas às mudanças de fase (cristalização e fusão) e aparecimento ou desaparecimento de cristais na solução, ocorrendo durante o aquecimento ou resfriamento do óleo de manteiga.

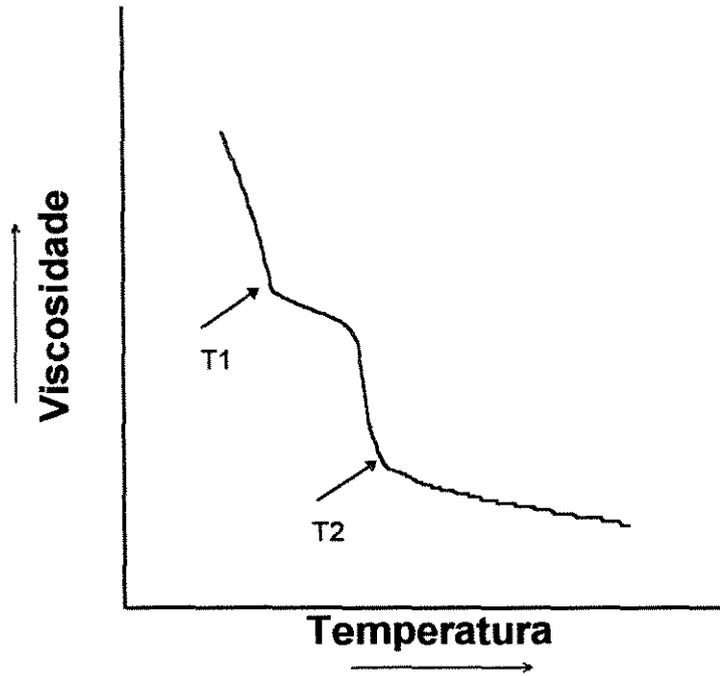


Figura 3.3 Viscosidade x temperatura- determinação da temperatura de cristalização.

Na Figura 3.3 pode-se observar duas temperaturas de cristalização que são determinadas nas mudanças abruptas nas viscosidades com a diminuição da temperatura ou aumento da mesma.

Capítulo 4

Resultados Experimentais

4.1 Sistema Etano Colesterol

A solubilidade do colesterol puro em etano supercrítico foi determinada a temperaturas de 40, 55 e 70 °C e pressões variando de 85 a 160 bar. Os valores relatados, representam uma média de pelo menos duas medidas com desvio médio padrão de 4%. Os resultados experimentais são mostrados na Figura 4.1 e Tabela B.1 (Apêndice B).

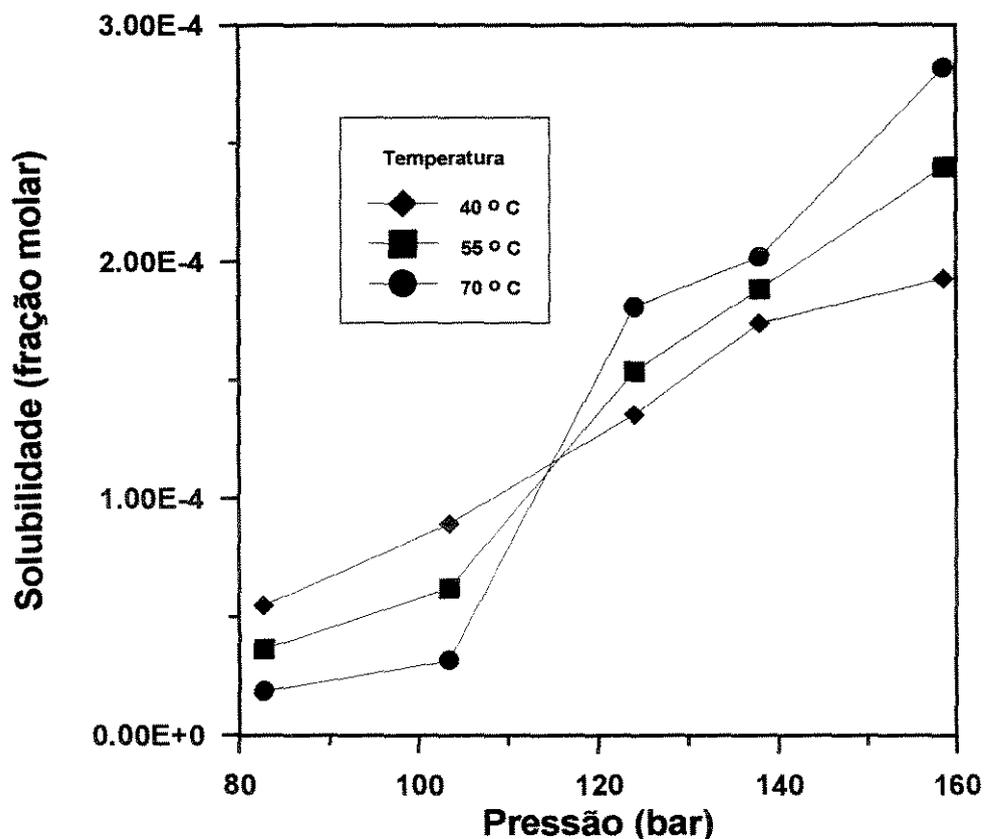


Figura 4.1 Solubilidade do colesterol no etano supercrítico

A solubilidade do colesterol aumenta com a pressão nas três isotermas consideradas. O comportamento da solubilidade com a temperatura depende da

pressão do sistema. A pressões menores que 117 bar aproximadamente, a solubilidade diminui com a temperatura e revelando um comportamento característico dos processos de extração supercrítica. Esse comportamento é chamado condensação retrógrada.

Os dados obtidos a 40 °C foram comparados com os resultados do Singh et al. (1993), apresentando-se uma boa concordância. Na Figura 4.2 são também mostrados os dados a 55 e 70 °C.

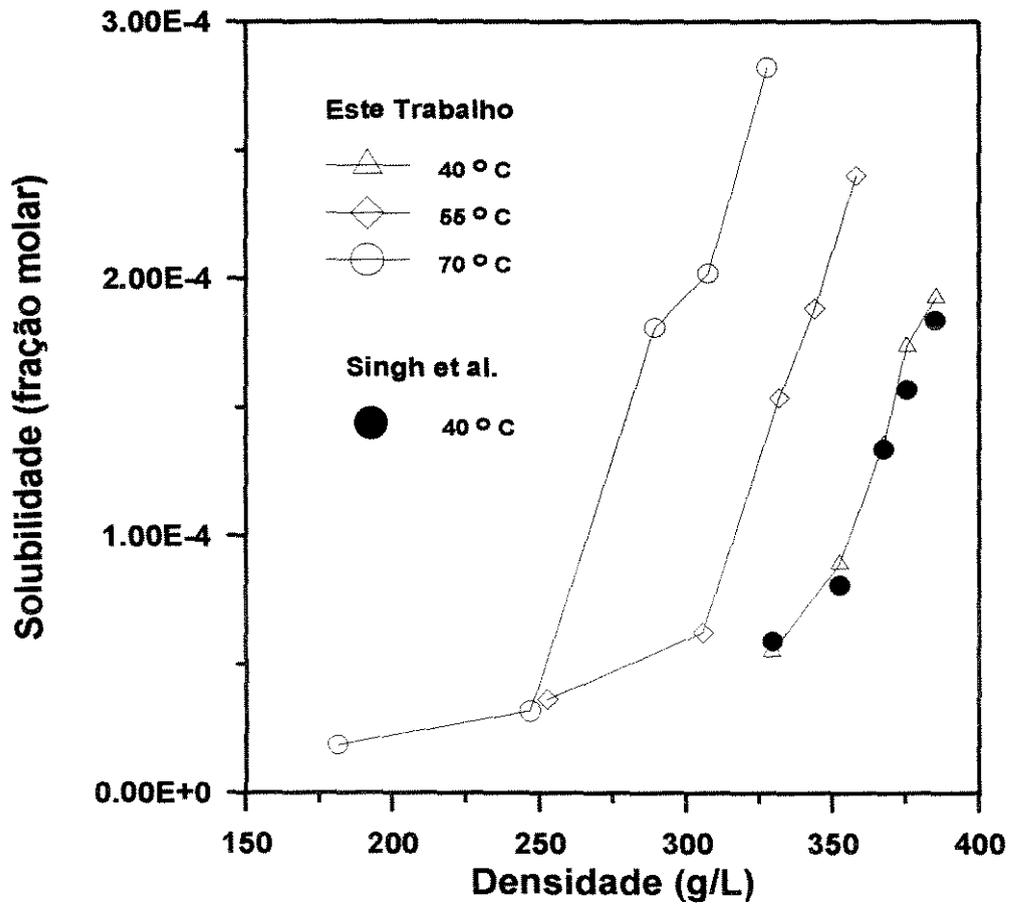


Figura 4.2 Solubilidade do colesterol no etano supercrítico como função da densidade

Na Figura 4.2, observa-se que para cada isoterma, a solubilidade do colesterol aumenta com a densidade do solvente. É importante ressaltar que a distinção entre as isotermas de solubilidades reflete o efeito da pressão do vapor.

Um gráfico da solubilidade do colesterol em etano como função da densidade reduzida é mostrada na Figura 4.3. A densidade reduzida definida como a densidade nas condições de pressão e temperatura em comparação a densidade no ponto crítico. Para o etano a densidade crítica é igual a 202,92 g / l (Younglove e Ely, 1987). Pelas curvas da figura observa-se que as isotermas são quase paralelas e exibem uma relação aproximadamente linear entre o logaritmo da solubilidade e a densidade reduzida. Esta relação é consistente com as tendências observadas nos estudos de Gurdial e Foster, (1991); Yun et al., (1991).

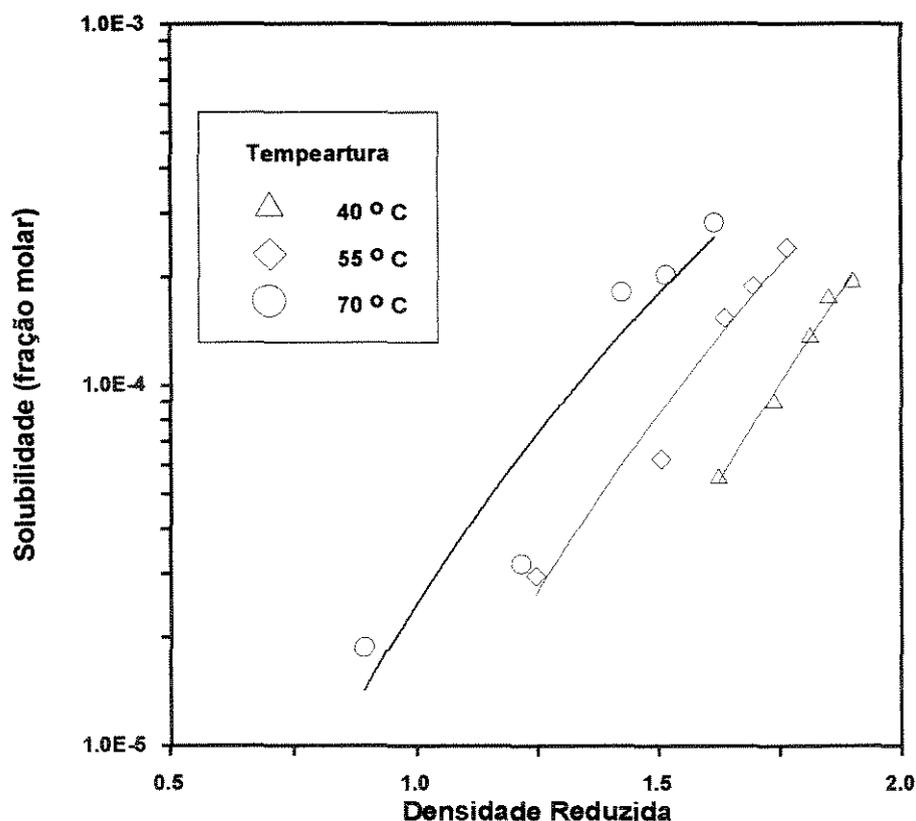


Figura 4.3 Solubilidade do colesterol no etano supercrítico como função da densidade reduzida

4.2 Sistema de Óleo de Manteiga / Etano Supercrítico

Na Figura 4.4, apresenta-se a solubilidade obtida experimentalmente do óleo de manteiga para pressões variando de 103 a 241 bar e nas temperaturas de 40, 55, e 70 °C. Cada ponto da isoterma foi calculado para volumes fixos de etano de 100 litros. Para avaliar a margem de erro na medida das solubilidades do óleo de manteiga, os ensaios foram realizados em duplicata, encontrando-se um desvio médio de $\pm 6\%$.

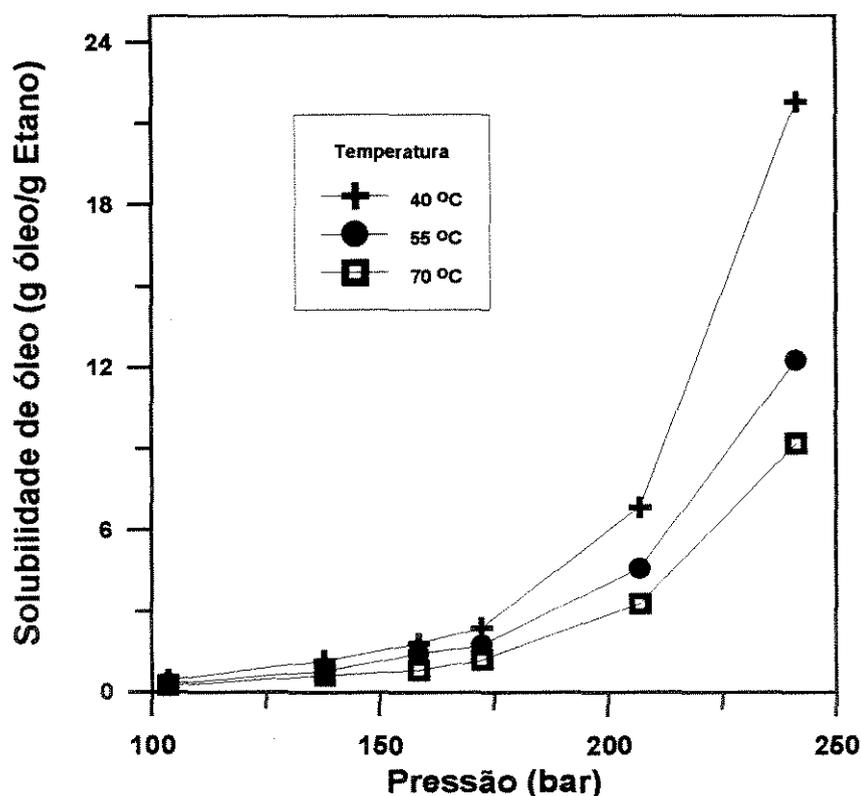


Figura 4.4 Solubilidade do óleo de manteiga no etano supercrítico

Nota-se que na faixa de pressões avaliados a solubilidade do óleo de manteiga aumenta com a pressão e também com a diminuição da temperatura. Este mesmo comportamento foi relatado por Brunner e Peter (1982), para o sistema de

óleo de palma / CO₂ supercrítico, nas temperaturas de 50, 70, 90 e 110 °C e pressões variando de 60 a 240 bar.

Observa-se que na faixa de 103 a 175 bar o comportamento é linear entre a solubilidade e a pressão. Entretanto, para pressões maiores que 175 bar, o comportamento é exponencial, indicando que o fluido supercrítico e o óleo, nestas condições, tendem à miscibilidade. Esta tendência é mais acentuada para temperaturas baixas. Um comportamento semelhante foi relatado por Brunner e Peter (1982), que indicaram que a miscibilidade entre compostos de baixa volatilidade e fluidos supercríticos ocorre a temperaturas baixas e pressões elevadas.

A quantidade de colesterol removida em cada extração, analisada em duplicata com uma repetibilidade de 4%, é apresentada na Figura 4.5.

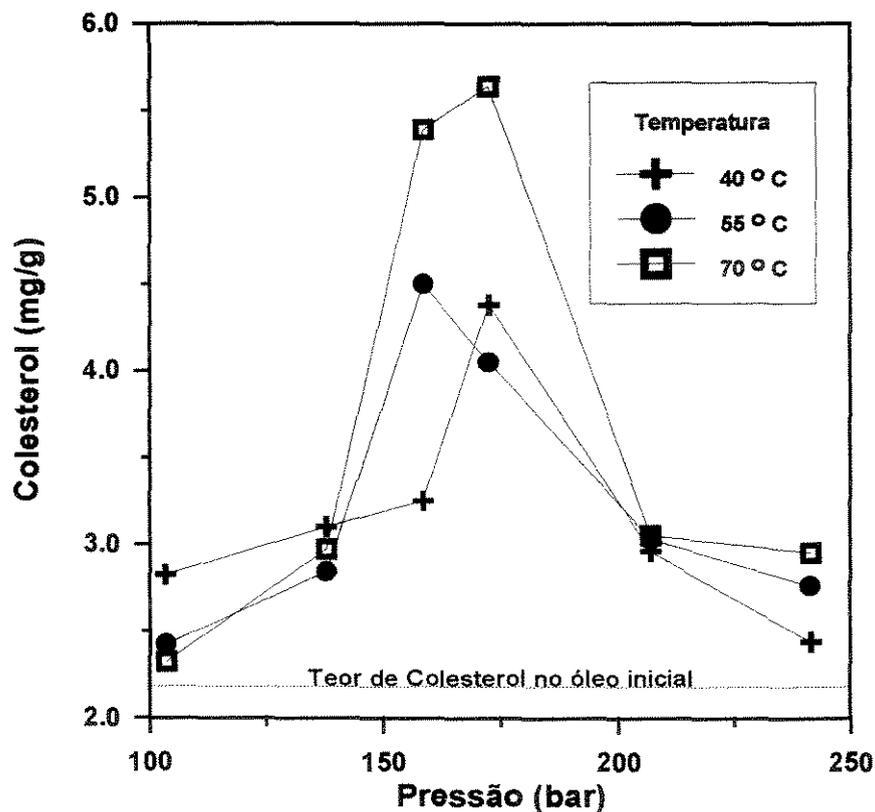


Figura 4.5 Teores de colesterol nos extratos do óleo de manteiga

Como fica ressaltada pelas curvas da Figura 4.5, as condições de pressão para obter maiores rendimentos na extração do colesterol encontram-se na faixa de 158 a 175 bar. Vale também ressaltar que quanto maior as temperaturas maior é o teor de colesterol no extrato obtido nesta faixa de pressões. Para pressões menores que 140 bar observa-se que o aumento da temperatura causa uma diminuição da quantidade do colesterol no extrato.

Devido aos comportamentos de solubilidade do colesterol e dos triglicerídeos, mostrados nas Figuras 4.4 e 4.5, com a mudança da temperatura seria possível adotar um processo pelo qual pode-se obter óleos com menos teores de colesterol. O processo utiliza os dois extratores em série (Figura 3.1), operando a uma pressão constante em ambos extratores e a temperatura no primeiro extrator sendo maior que no segundo extrator.

4.3 Fracionamento do Óleo de Manteiga

Com a finalidade de determinar o rendimento na extração do óleo de manteiga no contato sequencial de volumes definidos de etano (200 litros) e o comportamento de sua composição durante todo o processo optou-se pelo fracionamento do óleo de manteiga, a uma temperatura de 40 °C e pressões de 138 e 172 bar. Na Figura 4.6 mostra-se o rendimento da extração para as duas pressões investigadas.

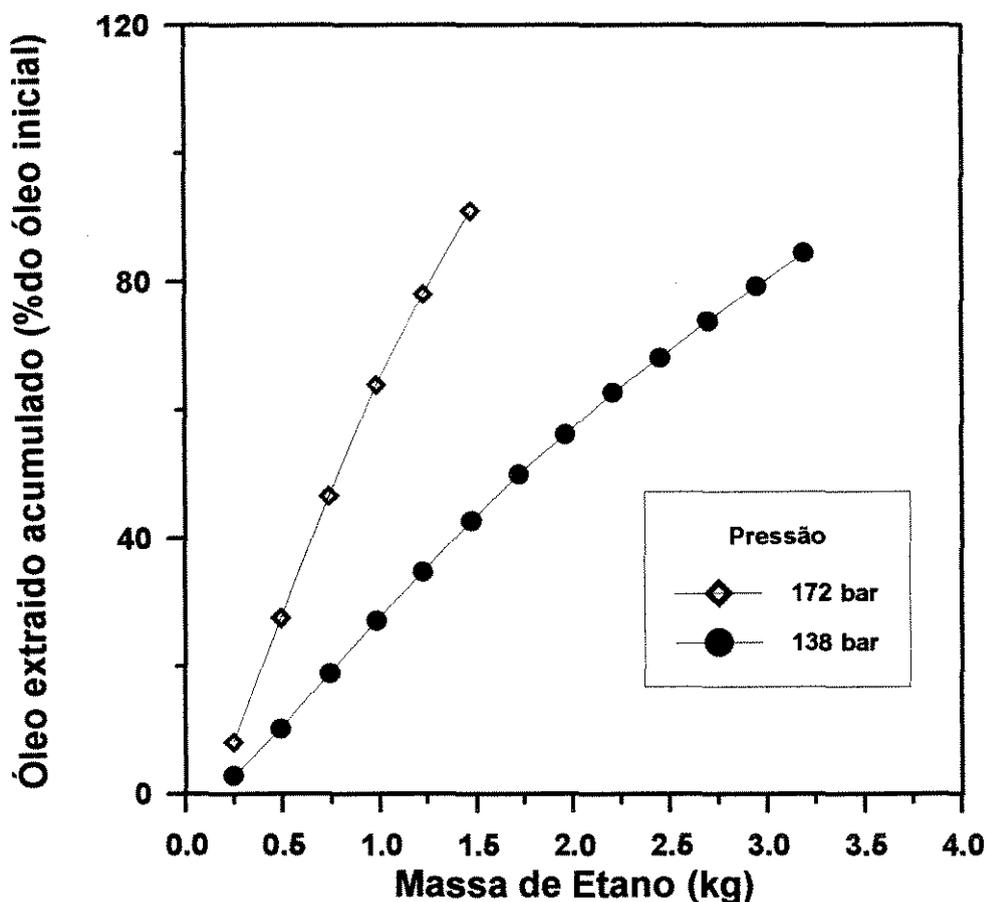


Figura 4.6 Rendimentos na extração do óleo de manteiga a 40 °C

Os resultados obtidos mostram que a extração do óleo de manteiga apresenta rendimento linear até que aproximadamente 50% do óleo foi extraído. Deste ponto para adiante, observa-se um pequeno desvio na inclinação da curva, a qual manteve-se constante até a remoção total do óleo.

Este mesmo comportamento foi observado por Yoon et al. (1993) e Neves (1996), quando fracionaram óleo de manteiga com CO₂ supercrítico a mesma temperatura de 40 °C e pressões diferentes.

A mudança na inclinação da curva pode ser atribuída ao fato de que nas primeiras frações obteve-se óleos mais leves (baixos pesos moleculares) que

possuem solubilidades altas. Os óleos mais pesados, extraídos após a remoção de mais de 50% do total, apresentam solubilidades menores.

Devido a maior solubilidade do óleo de manteiga a 172 bar (Figura 4.6), para remover todo o óleo foi necessário usar 2400 litros (2,95 kg) de etano no primeiro experimento (138 bar) e aproximadamente a metade deste volume no segundo experimento (172 bar).

Nas Figuras 4.7 e 4.8, apresenta-se o teor de colesterol em função do volume do etano escoado pelo extrator.

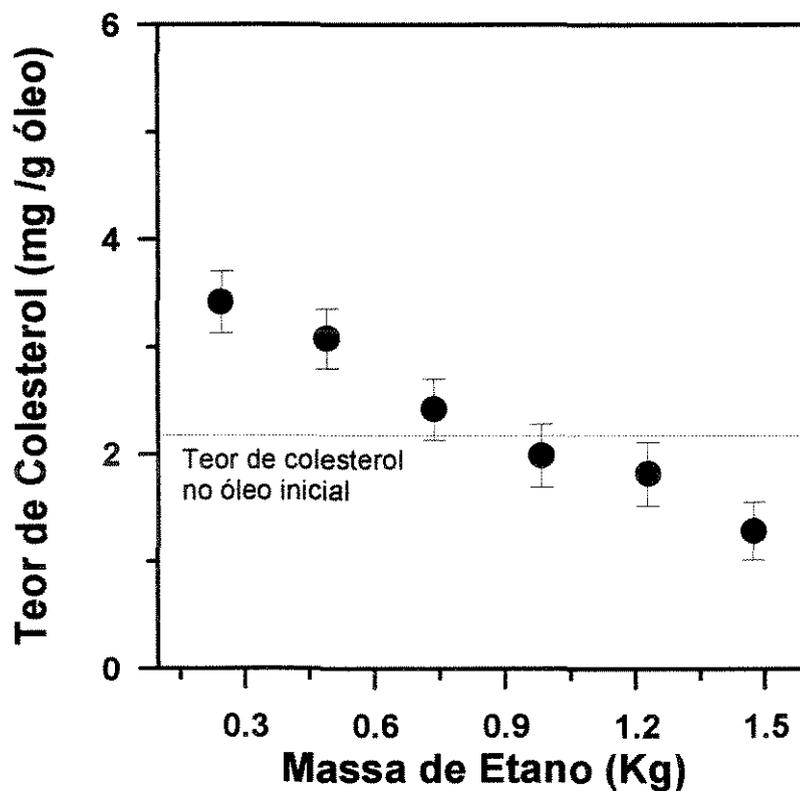


Figura 4.7 Variações dos teores de colesterol nas frações obtidas a 172 bar e 40 °C

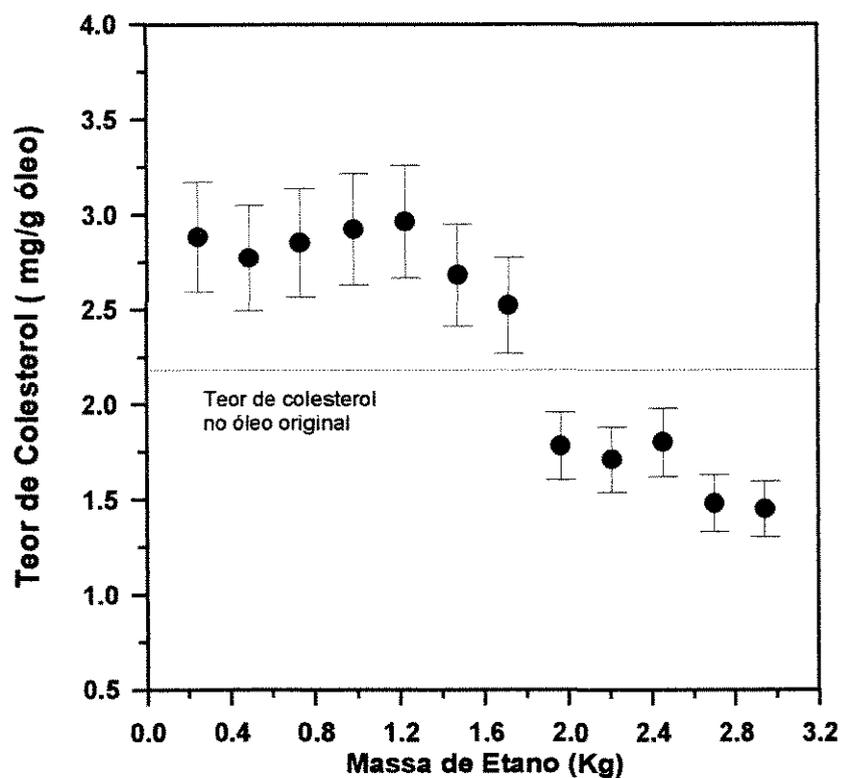


Figura 4.8 Variações dos teores de colesterol nas frações obtidas a 138 bar e 40 °C

Em ambos os casos pode-se notar uma tendência de diminuição do teor de colesterol na fração de óleo extraído à medida que escoo o etano. Nas últimas frações observa-se que os teores de colesterol são menores do aqueles expressos no óleo original.

Obtido o teor de colesterol em cada fração, é interessante conhecer a variação da composição do colesterol no óleo que permaneceu no extrator. Esta composição foi obtida por um balanço de massa, e os resultados são apresentados nas Figuras 4.9 e 4.10.

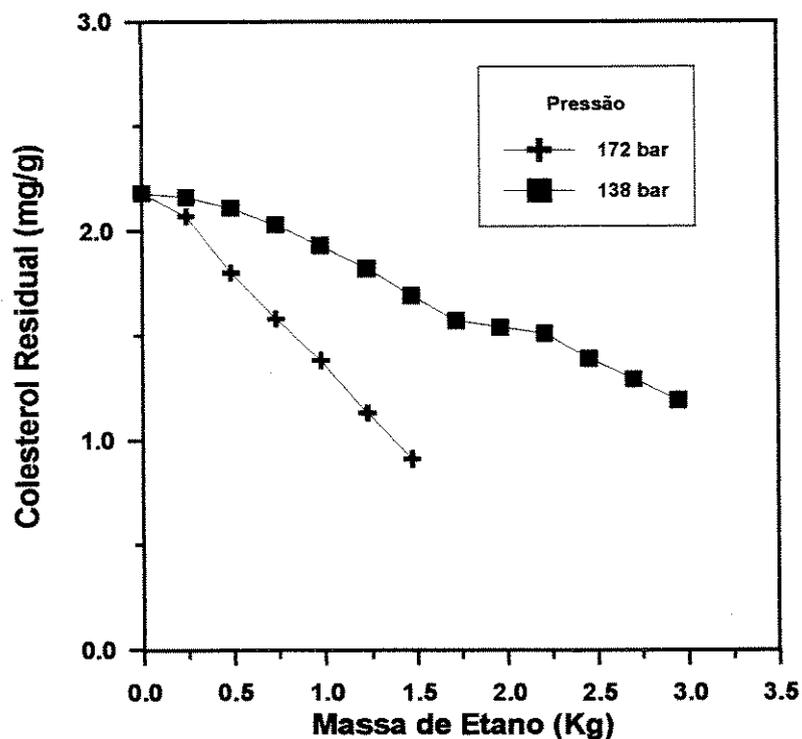


Figura 4.9 Teor de Colesterol no Refinado em função do volume do etano usado na extração

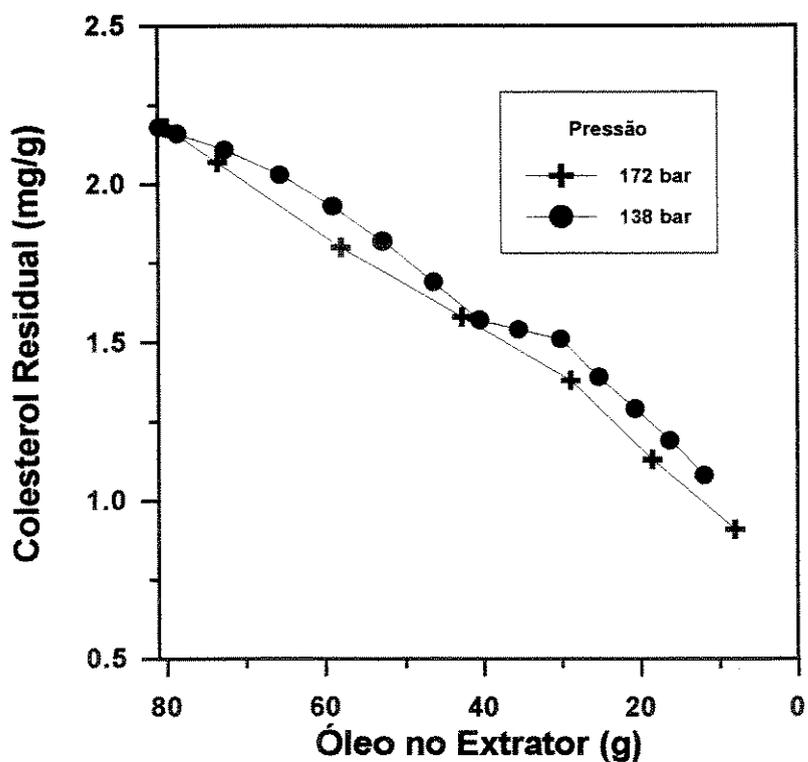


Figura 4.10 Teor de Colesterol no Refinado em função do Óleo no Extrator

Na Figura 4.9 nota-se que com aumento do volume de etano, tem-se uma diminuição no teor do colesterol, nas duas pressões. Observe-se que em termos de concentração, houve uma redução de 62% (172 bar) e 50.4% (138 bar) de colesterol, mas com uma eficiência muito baixa, pois apenas aproximadamente 10% de óleo (as frações mais pesadas) permaneceu no extrator. Essa tendência fica mais claro com os resultados do balanço de massa mostrado na Figura 4.10. As curvas indicam que o óleo que restou no extrator tem a quantidade de colesterol diminuído a cada contato de etano com óleo, mas enquanto que a massa de colesterol baixa de 176,36 mg para 9,6 mg (5,4 %, 172 bar) e 13,24 mg (7,5%, 138 bar), a massa do próprio óleo baixo de 80,05 para 10 gramas (aproximadamente).

A Figura 4.11 apresenta a seletividade de etano supercrítico para o colesterol definido como coeficiente de distribuição do colesterol / coeficiente de distribuição dos triglicerídeos (Hradetzky e Bittrich, 1989) em relação a fração do óleo de manteiga que permaneceu no extrator durante o processo de fracionamento às pressões de 138 e 172 bar.

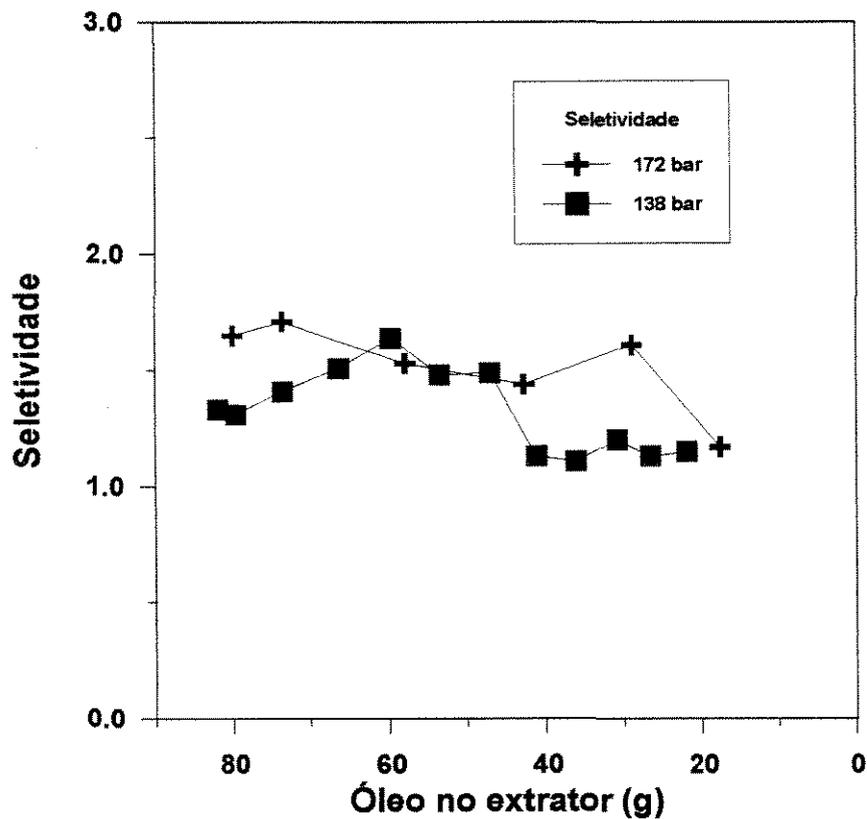


Figura 4.11 Seletividade em função do óleo no extrator

A seletividade de etano supercrítico em ambas as pressões não é alta, variando de (1,15 a 1,65). Para todas as frações de óleo que permaneceram no extrator, a seletividade de etano em relação ao colesterol no óleo de manteiga é relativamente constante durante o processo de fracionamento.

4.4 Remoção do Colesterol das frações do Óleo de Manteiga com Alumina

Nos processos de extração as condições de alto rendimento são freqüentemente as condições nas quais encontram-se seletividades baixas. Para melhorar a seletividade do processo de remoção de colesterol, averiguou-se a eficiência de um acoplamento do processo de extração a uma operação de adsorção de maneira semelhante à realizada por Neves (1996) e por Shishikura et al. (1986).

Considerando os bons resultados de Neves (1996), que trabalhou com alumina, escolheu-se o mesmo adsorvente para auxiliar a remoção do colesterol do óleo de manteiga. Foram testados leitos de 50 e 100 gramas de alumina, com a mesma massa inicial de óleo de manteiga (80 g).

O fracionamento do óleo e a adsorção do colesterol foram realizados a uma temperatura de 40 °C e pressão de 172 bar. Os rendimentos de óleo de manteiga são apresentados na Figura 4.12.

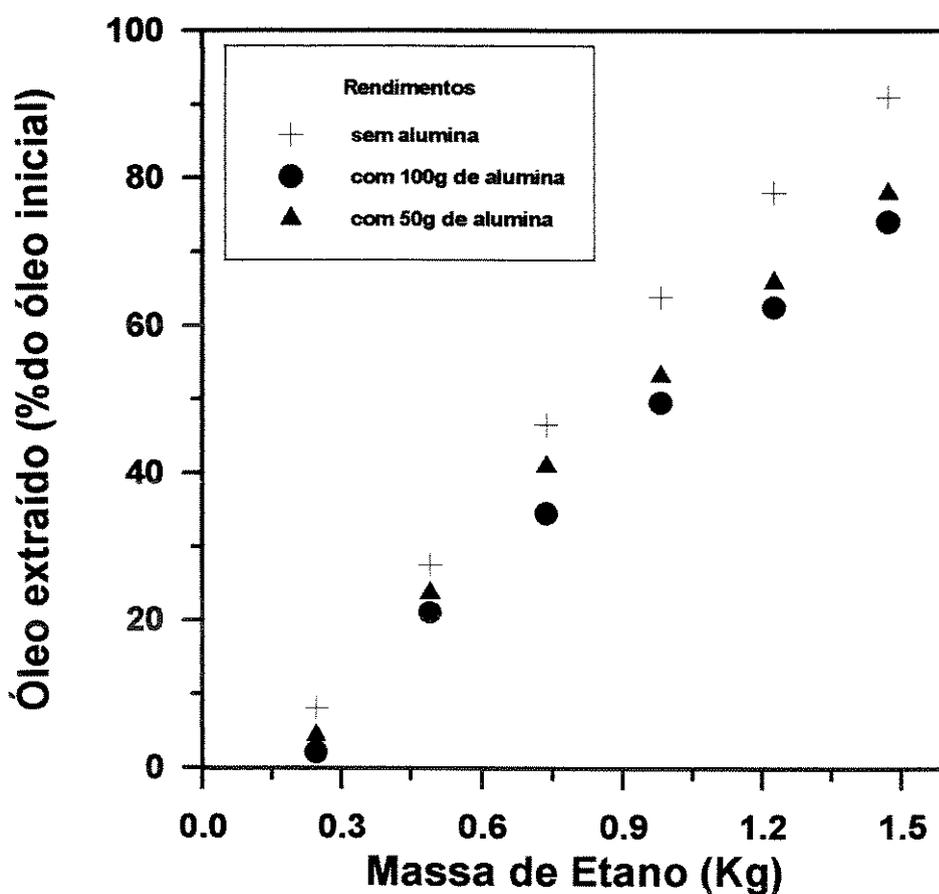


Figura 4.12 Rendimento das extrações do óleo de manteiga com e sem alumina

Observa-se que a diferença entre os rendimentos nos dois processos de extração/adsorção (com 50g e com 100g de alumina) são pequenas (tabela B-6

Apêndice B) embora haja uma tendência clara de diminuir a massa de óleo extraído com o aumento de massa de adsorvente.

A medida que a extração vai progredindo, o método que usa alumina apresenta um rendimento menor, pois o adsorvente retém parte do óleo.

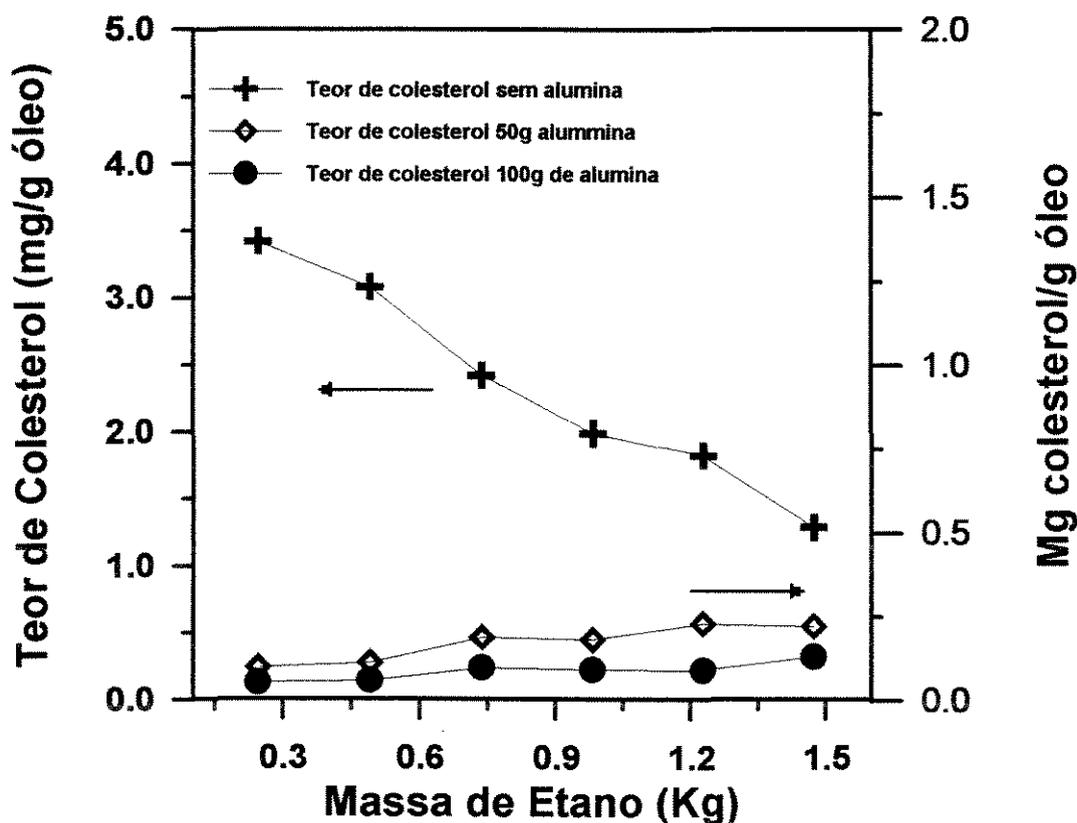


Figura 4.13 Teor de colesterol óleo extraído no extrator simples e teor de colesterol nas frações

A Figura 4.13 mostra o teor de colesterol no óleo recuperado no processo combinado extração/adsorção, assim como o teor de colesterol na fração do óleo extraído a 40 °C e 172 bar sem uso de alumina.

A utilização de alumina como adsorvente resultou numa redução drástica de teor do colesterol nas frações de óleo recuperadas. O uso de uma quantidade duas vezes maior de alumina gerou uma ligeira redução adicional do colesterol. Os

teores de colesterol encontrados são da ordem de 0,10 - 0,23 mg/g de óleo (com 50 g de alumina) e 0,06 - 0,13 mg/g de óleo (com 100 g de alumina) o que representa uma redução de 93% (50 g de alumina) a 97% (100 g de alumina) em comparação ao óleo inicial. Os resultados são mais contundentes do que os obtidos por Rizvi et al. (1989), que obteve uma remoção máxima de 90% do colesterol do óleo de manteiga utilizando silicato de magnésio como adsorvente. Neves (1996) obteve uma remoção de 97% quando utilizou extração com CO₂ supercrítico e adsorção em alumina. O etano tem a vantagem de apresentar a mesma capacidade de extração de óleo a pressões e quantidade de solvente bem inferiores dos usados com CO₂ contribuindo com isso a redução de gastos energéticos.

4.5 Características Reológicas e Temperaturas de Cristalização das frações do Óleo de manteiga

As figuras 4.14-4.16 apresentam as viscosidades aparentes em função da temperatura das diversas frações do óleo de manteiga, obtidas em função do volume de etano utilizada para a extração, a uma temperatura de 40 °C e pressões de 172 e 138 bar.

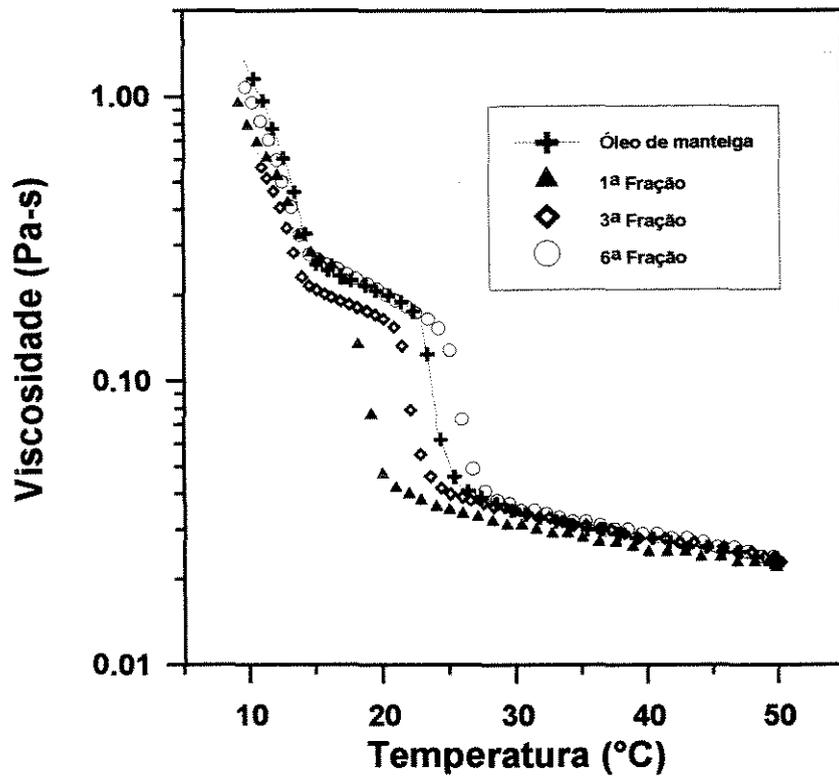


Figura 4.14 Viscosidade nas frações de Óleo de manteiga a 172 bar.

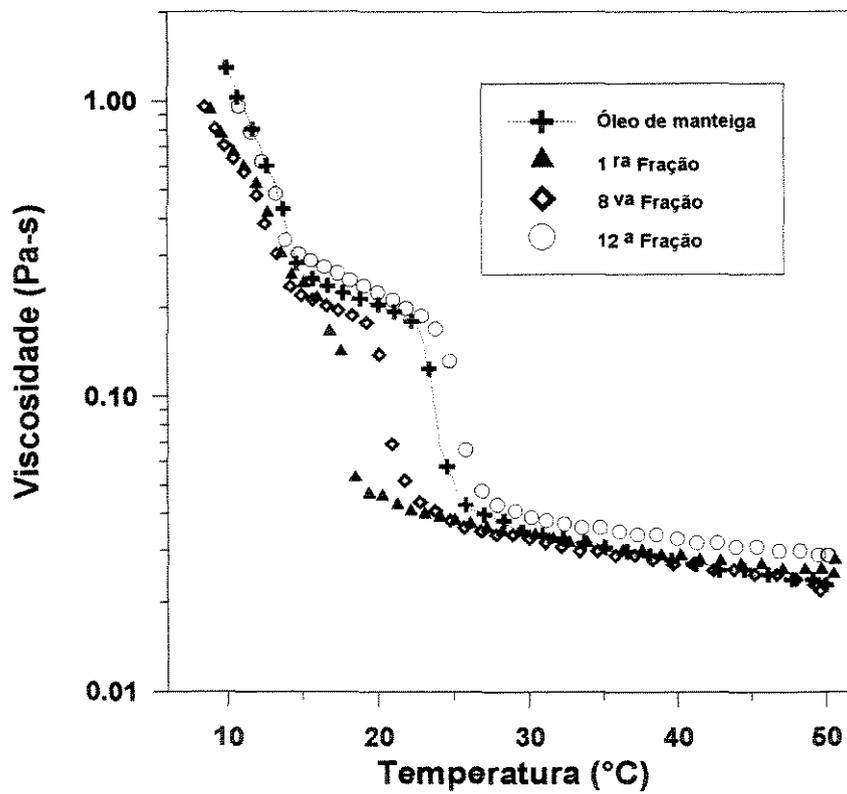


Figura 4.15 Viscosidade nas frações de Óleo de manteiga a 138 bar.

Na Figura 4.14, nota-se que para todas as frações do óleo a viscosidade aumenta com a diminuição da temperatura em quatro regiões bem definidas. Na 1ª região de 27 a 50 °C (aproximadamente), a variação da viscosidade com a temperatura é pequena, e a diferença entre viscosidades das frações e o óleo inicial é também pequena. Na segunda região (24 a 27 °C, linha pontilhada), a viscosidade passa por aumento abrupto (aproximadamente de 8 - 10 vezes). Este aumento pode ser atribuída a formação de cristais de alguns componentes de óleo sob resfriamento. A presença de partículas cristalinas resulta no aumento da viscosidade aparente. A técnica da viscosimetria é amplamente utilizada, na identificação da temperatura de cristalização de parafinas em misturas de petróleo (Giordani, 1996). Na terceira região a taxa de variação da viscosidade com a temperatura é pequena. A partir de 14 °C (quarta região), a variação da viscosidade aumenta aprecialmente para pequenas mudanças na temperatura. Este aumento pode ser causada pelo aparecimento de cristais de outros componentes do óleo de manteiga com a diminuição da temperatura. Na Figura 4.15 mostra características semelhantes para as frações de óleo obtidas na pressão de 138 bar.

Em ambas figuras pode-se observar que a viscosidade da primeira fração de óleo de manteiga é menor que do óleo inicial incrementando-se em cada fração. Este fato pode ser atribuído a que nas primeiras frações são removidos os óleos mais leves (peso molecular baixo) que apresentam viscosidade menores com os óleos mais pesados (de maiores viscosidades) sendo extraídos nas últimas frações.

A Figura 4. 16 apresenta uma comparação entre os comportamentos reologicas das frações do óleo obtidas com e sem alumina.

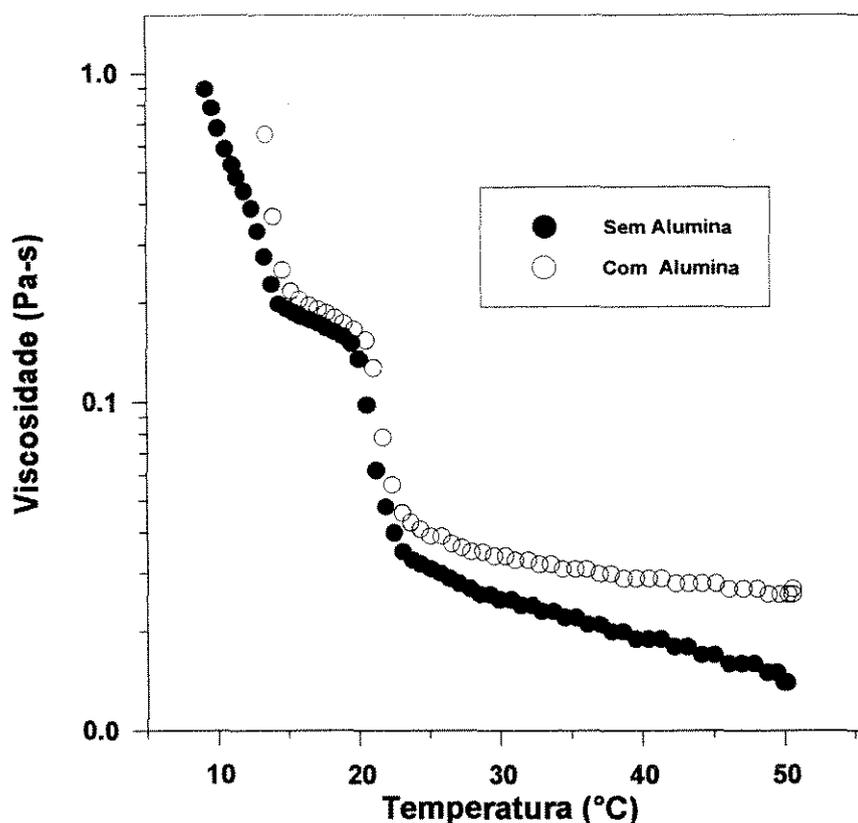


Figura 4.16 Viscosidade na 2ª fração do óleo de manteiga com e sem Alumina a 40 °C e 172 bar.

Nesta Figura observa-se que em toda a faixa de temperatura os comportamentos são qualitativamente idênticos com a viscosidade, da fração obtida utilizando o processo combinado (extração/adsorção) sendo maior em relação à viscosidade da fração obtida sem alumina. Este aumento pode ser atribuída a retenção de uma fração leve de óleo na alumina. Este mesmo comportamento é observado para todas as frações (ver apêndice C).

A seguir apresenta-se as Figuras 4.17 e 4.18, onde são mostrados as temperaturas de cristalização da cada fração. As temperaturas foram obtidas das medidas viscosimétricas e identificadas pelas mudanças abruptas na viscosidade atribuída a formação de cristais.

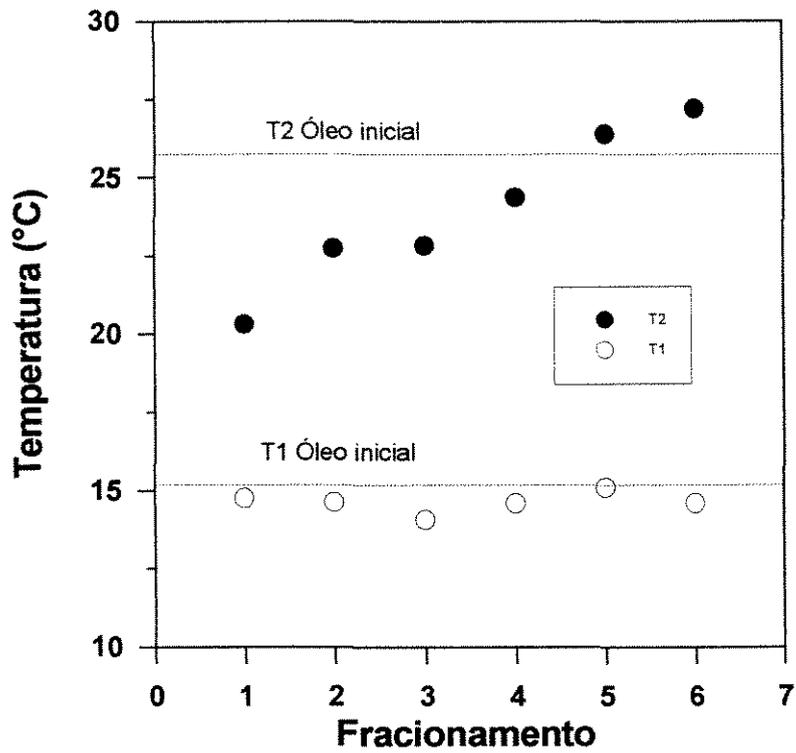


Figura 4.17 Temperaturas de Cristalização nas frações de Óleo de manteiga a 172 bar.

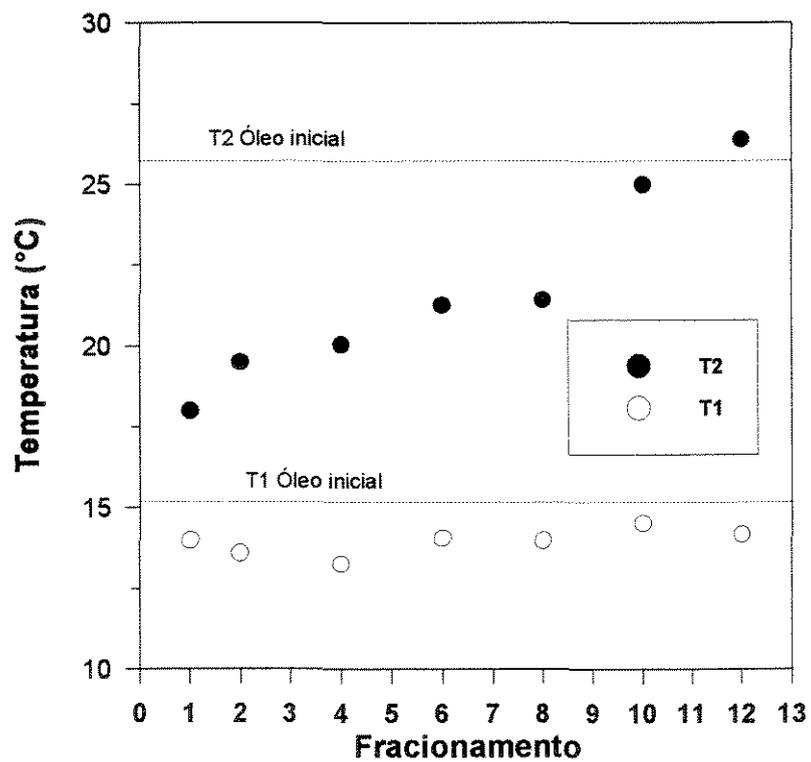


Figura 4.18 Temperaturas de Cristalização nas frações de Óleo de manteiga a 138 bar.

Devido a sua complexa composição, o óleo de manteiga exibe uma faixa de temperaturas de cristalização que estão aproximadamente entre 0 e 32 °C (Chen et al.,1992). Pelas medidas de viscosidade, pode-se identificar no óleo inicial e as frações duas temperaturas de cristalização, T1 (13-15 °C) e T2 (18-28 °C). Um comportamento semelhante foi relatado por Chen et al. (1992), para o óleo de manteiga e as frações do óleo obtida com CO₂ supercrítico a uma temperatura de 40 °C e pressões de 103 a 276 bar. No estudo de Chen et al. (1992) as temperaturas de cristalização foram identificadas usando calorimetria.

Como pode-se notar nas Figuras 4.17 e 4.18, para todas as frações a temperatura T1 mantém-se quase constante, em relação ao óleo inicial. A temperatura T2, porém, apresenta variações grandes entre as frações e o óleo inicial. As temperaturas de cristalização nas frações leves são menores das do óleo inicial, aumentando com o do volume de etano utilizada na extração. Conseguindo-se finalmente obter frações de óleo com temperaturas de cristalização maiores que do óleo inicial.

4.6 Sistema colesterol puro / mistura de solventes

Os dados da solubilidade do colesterol puro em misturas de etano/CO₂ são apresentados na Figura 4.19 e comparados aos dados obtidos com etano puro e CO₂ puro.

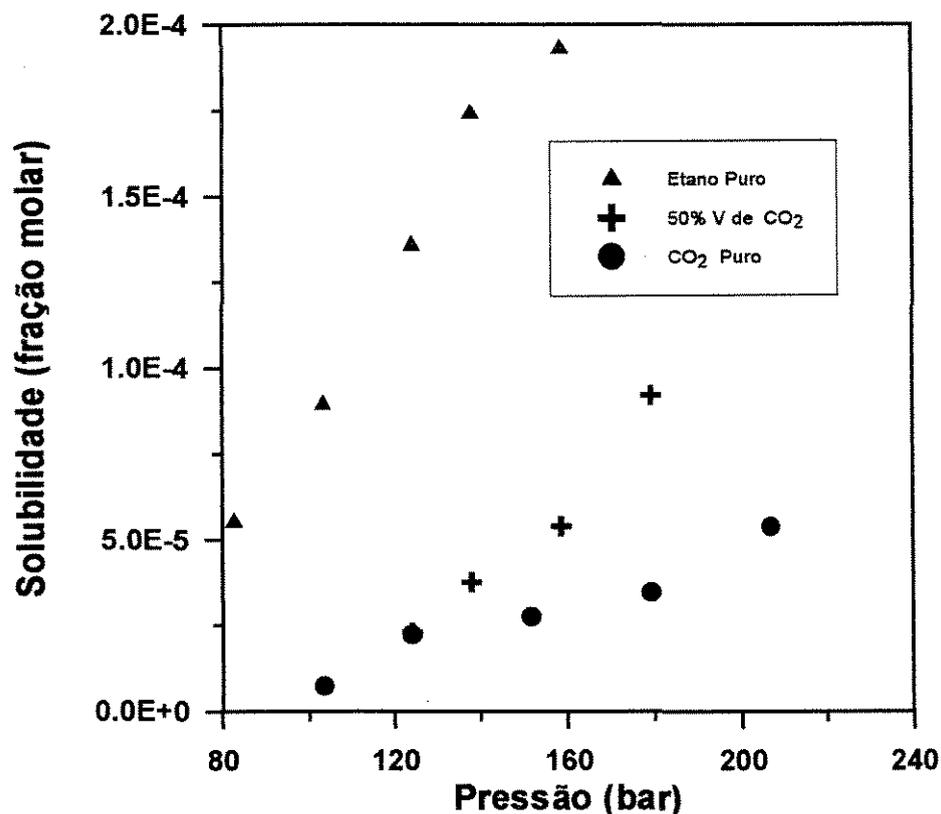


Figura 4.19 Solubilidade do Colesterol na mistura etano e CO₂ a 40 °C

A solubilidades do colesterol na mistura etano / CO₂ a pressões baixas são semelhantes às encontradas com CO₂ supercrítico. A pressões altas as solubilidades na mistura etano / CO₂ situa-se entre as solubilidades obtidas com etano puro e com CO₂ puro. Um comportamento semelhante foi relatado por Joshi e Prausnitz (1984), para um sistema de fenantreno com CO₂ puro e mistura de CO₂/ Propano.

Observa-se também nesta figura que a mudança na solubilidade não é proporcional á quantidade de co-solvente adicionado (etano a CO₂ e vice-versa), particularmente a pressões baixas onde o efeito de adição de etano é negligiciavel. A medida que a pressão é aumentada, a presença do etano fica mais ativa e o comportamento é consistente com os resultados obtidos por Singh et al. (1993) e Johnson e Eckert (1981).

Capítulo 5

Comparação dos resultados experimentais utilizando etano e CO₂ supercrítico

Uma comparação dos resultados experimentais levantados, utilizando os solventes (etano e CO₂) são aqui apresentados. A meta é demonstrar as possíveis vantagens do etano como solvente alternativo.

Os dados experimentais do CO₂ como solvente supercrítico foram extraídos do trabalho desenvolvido por Neves, (1996). O óleo utilizado neste estudo foi semelhante ao empregado por Neves (1996). A Tabela 5.1 apresenta os dois óleos mostrando que os óleos são praticamente idênticos.

Tabela 5.1 Comparação da composição da família dos triglicerídeos no óleo de manteiga.

| Família | Tipo1 (%) * | Tipo2 (%) ** |
|---------|-------------|--------------|
| C:34 | 0,62 | 0,57 |
| C:36 | 1,76 | 1,18 |
| C:38 | 4,82 | 4,85 |
| C:40 | 6,29 | 6,39 |
| C:42 | 3,70 | 3,41 |
| C:44 | 3,97 | 3,49 |
| C:46 | 6,08 | 5,42 |
| C:47 | 0,56 | 1,02 |
| C:48 | 11,09 | 10,50 |
| C:49 | 1,01 | 2,07 |
| C:50 | 20,73 | 19,79 |
| C:51 | 0,99 | 2,15 |
| C:52 | 24,80 | 24,11 |
| C:54 | 13,58 | 14,42 |

*Tipo1, Este trabalho **Tipo2, Neves (1996).

5.1 Solubilidade de Colesterol Puro

Os dados de solubilidade de colesterol puro em CO_2 e em etano supercrítico são apresentados na Figura 5.1.

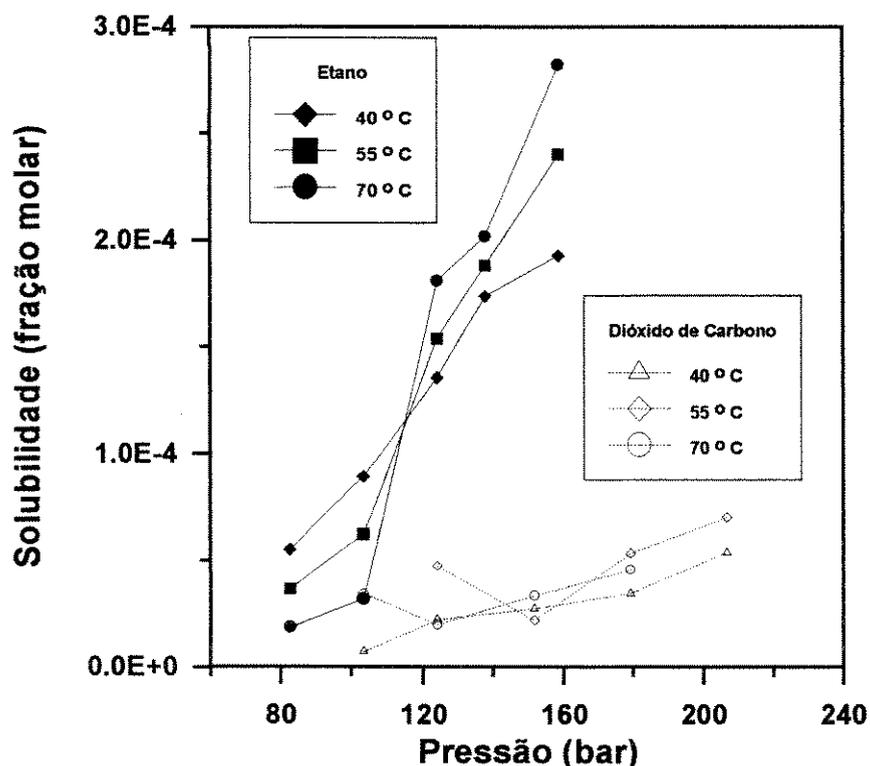


Figura 5.1 Solubilidade de colesterol no etano e CO_2

Observa-se que as solubilidades do colesterol em etano supercrítico são significativamente maiores que no CO_2 . É importante ressaltar que esta diferença é mais acentuada nas pressões altas. É possível inferir portanto, que etano supercrítico é melhor solvente. O comportamento de colesterol em termos de interação molecular, pode ser dominado pelo efeito da cadeia carbonica ou pelo grupo funcional $-\text{OH}$. O fato da solubilidade do colesterol seja maior em etano do que em CO_2 , indica que as interações de dispersão (colesterol-etano) são mais fortes do que as interações dipolo-quadropolar (colesterol- CO_2). Isto caracteriza o

colesterol como uma molécula com um comportamento interativo dominado por sua grande estrutura de hidrocarboneto e não pela polaridade de seu grupo funcional (Foster et al., 1993).

Também pode-se atribuir a alta afinidade do colesterol pelos alcanos, ao fato que interações alcano-colesterol serem mais fortes que as interações CO₂-colesterol. A adição de um alcano (hexano) ao CO₂ resulta um aumento substancial na solubilidade (Foster et al., 1993).

É conhecido que hidrocarbonetos aromáticos não-polares apresentam solubilidades relativamente baixas em CO₂ (Schmitt e Reid, 1986).

5.2 Solubilidade do Óleo de Manteiga

Nas Figuras 5.2 e 5.3 são mostrados respectivamente os dados de solubilidade e de teores de colesterol no óleo de manteiga em etano e CO₂ supercrítico a temperaturas de 40, 55 e 70 °C e a diferentes pressões.

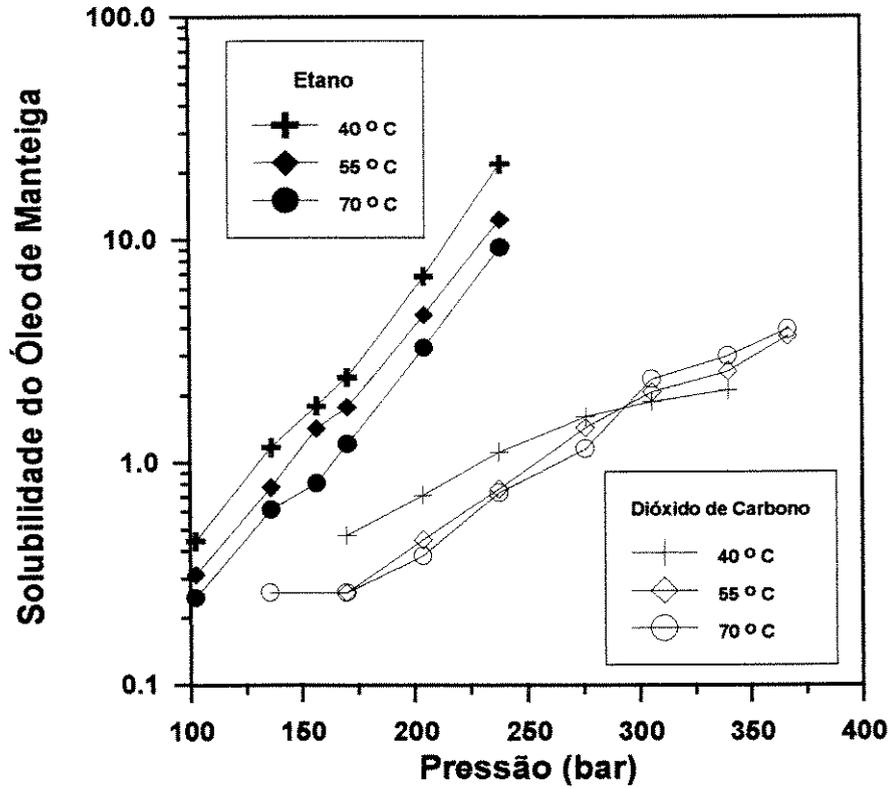


Figura 5.2 Solubilidade de óleo de manteiga no etano e CO₂

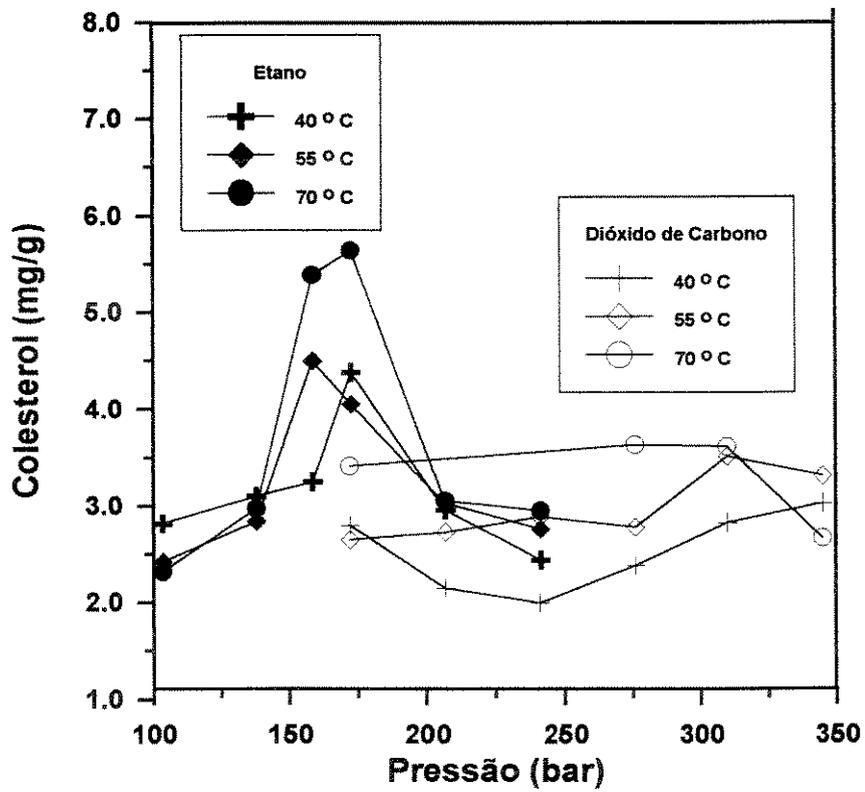


Figura 5.3 Teor de colesterol no etano e CO₂

Observa-se que os teores de colesterol nas frações de óleo de manteiga extraídos com etano (Figura 5.3) na faixa de 160 - 172 bar apresentam maiores valores que os extraídos com CO₂ a pressões bem maiores (172 a 342 bar). Note-se também que as solubilidades de óleo de manteiga são maiores em etano do que em CO₂.

Em ambas as figuras pode-se observar que para uma pressão de 103 bar e 40°C (etano) e 172 bar e 40 °C (CO₂), as solubilidades e teores de colesterol para cada um dos fluidos apresentam resultados equivalentes. Isto é, utilizando etano como solvente obteve-se o mesmo teor de colesterol no óleo de manteiga, a uma pressão de 69 bar menor que a necessária quando se utiliza dióxido de carbono (CO₂).

Pela comparação dos resultados obtidos para cada solvente, pode-se afirmar que com etano como solvente pode-se reduzir apreciavelmente o consumo de energia.

Coefficiente de partição

O coeficiente de partição de um componente *i* em uma mistura que caracteriza a divisão de um componente *i* entre as duas fases em equilíbrio é definido como:

$$C_d = y_i/x_i \dots\dots\dots (5.1)$$

onde: *y_i* é a concentração do componente *i* na fase vapor.

x_i é a concentração do componente *i* na fase líquida.

Na Figura 5.4 é mostrado a comparação do coeficiente de partição do colesterol no óleo de manteiga (em base livre de solvente) e a solubilidade do colesterol puro no etano supercrítico.

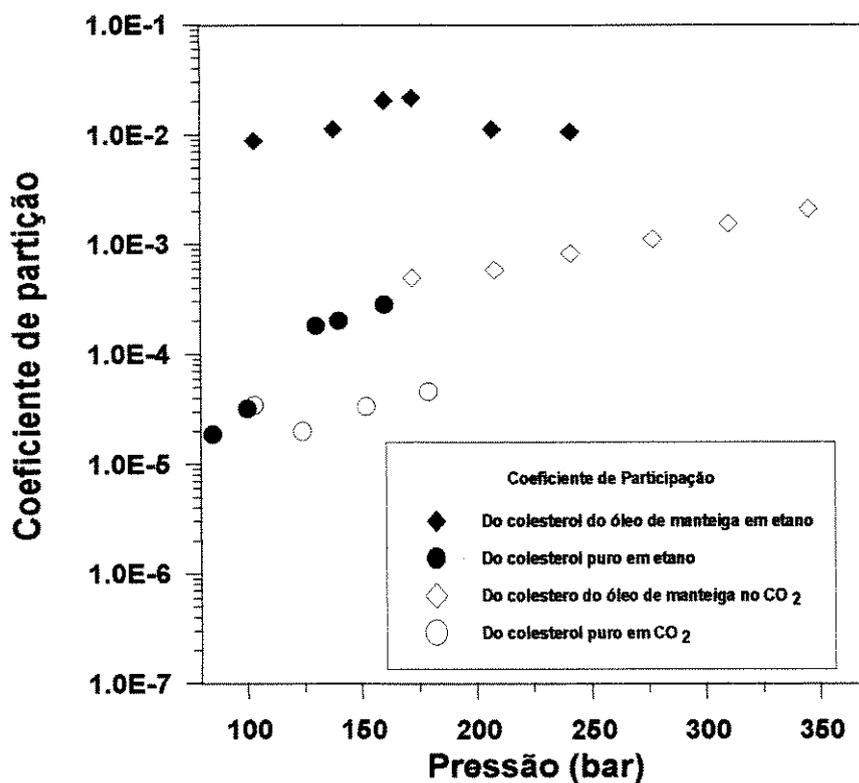


Figura 5.4 Coeficiente de partição do colesterol puro e do óleo de manteiga em etano e CO₂ supercrítico a 70°C

Nesta figura, observa-se que o coeficiente de partição do colesterol no óleo de manteiga no etano supercrítico é maior que no CO₂. Uma alta seletividade requer um alto coeficiente de partição (Hradetzky e Bittrich, 1989), então pode-se dizer que o etano é mais seletivo que o CO₂ para o colesterol no óleo de manteiga.

Pode-se observar que a solubilidade do colesterol puro no etano supercrítico é inferior ao coeficiente de partição do colesterol no óleo de manteiga. Este mesmo comportamento foi observado também com CO₂ supercrítico e pode ser atribuída ao fato de que os triglicerídeos no óleo de manteiga estão atuando como co-solventes (Neves, 1996).

5.3 Fracionamento do Óleo de Manteiga

As figuras a seguir apresentam, respectivamente, a quantidade de óleo removida e os teores de colesterol nas frações de óleo extraído com etano e CO₂ supercrítico.

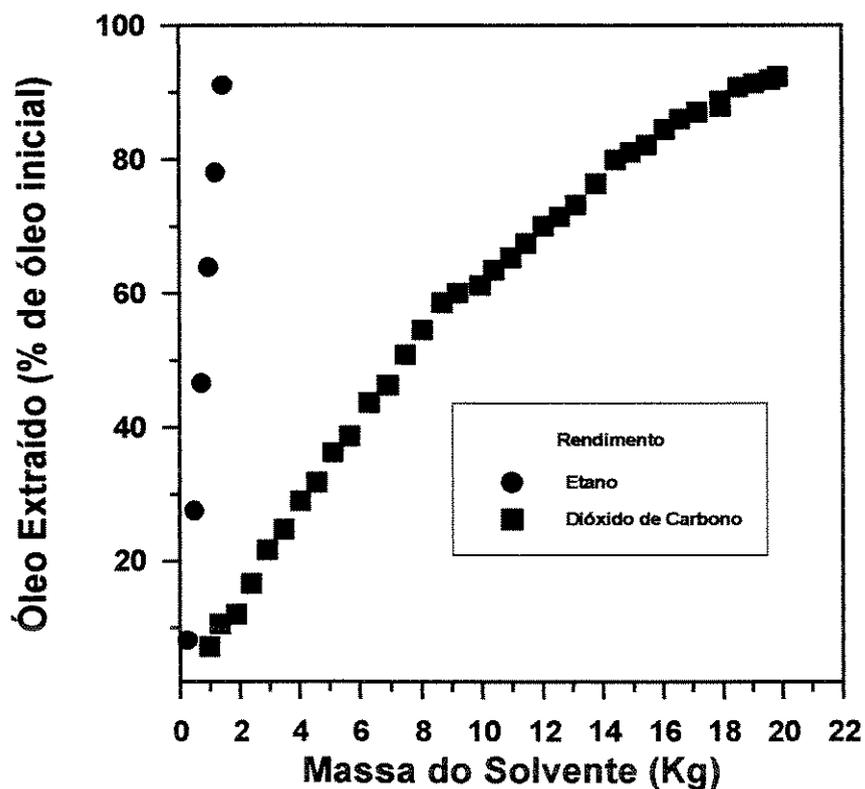


Figura 5.5 Rendimentos das extrações do óleo de manteiga com Etano e CO₂ a 40 °C e 172 bar

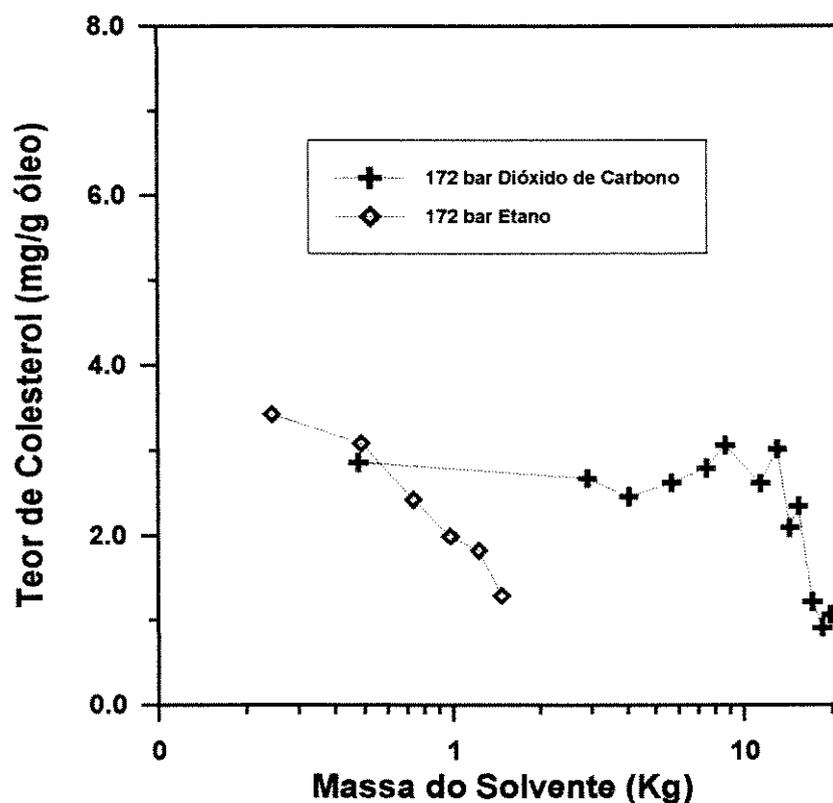


Figura 5.6 Teores de Colesterol nas frações de Óleo extraído com etano e CO₂ a 40 °C

Pela Figura 5.5 pode-se constatar que para extrair (solubilizar) aproximadamente todo o óleo são necessários 1600 litros de etano, ou 16000 litros de CO₂. Estes resultados também conferem ao etano, como solvente, vantagens no fracionamento do óleo de manteiga, pois obtêm-se altos rendimentos com volumes menores que o CO₂.

Como era esperado os teores de colesterol nas primeiras frações apresentam-se maiores para o etano do que para o CO₂. Os resultados obtidos são consistentes com os dados apresentados nas Figuras 5.2 e 5.3 para o colesterol puro.

Capítulo 6

Modelagem Termodinâmica

6.1 Desenvolvimento do Modelo

6.1.1 Equilíbrio de Fases

A base termodinâmica do equilíbrio de fases é encontrada em textos pertinentes e apenas uma introdução é apresentada a seguir (Prausnitz, 1986; Sandler, 1989; Modell, 1983).

Para um sólido em contato com uma fase fluida no estado supercrítico, a condição termodinâmica de equilíbrio é que as propriedades intensivas, tais como a temperatura, pressão e potencial químico para cada componente nas duas fases sejam idênticas. A igualdade dos potenciais químicos pode ser representada por uma igualdade das fugacidades de cada componente nas duas fases em equilíbrio, supondo não existir dissolução do gás na fase sólida:

$$\hat{f}_i^{FS} = \hat{f}_i^S = f_i^S \quad (1)$$

onde f_i^S é a fugacidade do sólido puro.

O fluido supercrítico pode ser considerado termodinamicamente, como gás comprimido ou líquido expandido. Na modelagem termodinâmica do fluido supercrítico como um gás comprimido, define-se o comportamento do fluido em referência ao comportamento do gás ideal, e utiliza-se equações volumétricas de estado para quantificar o desvio do comportamento do gás ideal. Na abordagem do líquido expandido, o comportamento do fluido supercrítico é determinado usando a solução ideal como referência e o afastamento deste comportamento ideal é obtido através das teorias de soluções líquidas. Neste caso não há necessidade de conhecimento da pressão de vapor do componente puro e das propriedades

críticas, variáveis estas nem sempre disponíveis (Vetere, 1979; Kramer e Thodos, 1988).

A fugacidade do componente i na fase supercrítica (\hat{f}_i^{FS}) pode ser escrita como:

$$\hat{f}_i^{FS} = \gamma_i x_i f_i^l \quad (2)$$

Das equações (1) e (2) obtém-se

$$\gamma_i x_i = \frac{f_i^s}{f_i^l} \quad (3)$$

A variação da fugacidade do componente i na fase sólida (f_i^s) com a pressão é fornecida pela seguinte relação:

$$f_i^s = f_i^{os} \exp\left(\frac{PV_i^s}{RT}\right) \quad (4)$$

Substituindo (f_i^s) na equação (3), temos:

$$\gamma_i x_i = \frac{f_i^{os}}{f_i^{ol}} \exp\left(\frac{P\Delta V_i^{sl}}{RT}\right) \quad (5)$$

o termo exponencial é o fator de correção que mede o efeito da pressão na fugacidade do sólido e conhecido como fator de Poynting.

Nas equações (2) a (5), x_i , P , v_i^s , T , γ_i representam a composição do componente i puro, a pressão total do sistema, o volume molar do componente i na fase sólida, a temperatura do sistema, o coeficiente de atividade do componente i puro, respectivamente.

O coeficiente de atividade reflete a não idealidade na mistura da fase fluida formada pelo solvente e soluto.

6.1.2 Determinação da razão das fugacidades (f_i^{os} / f_i^{ol})

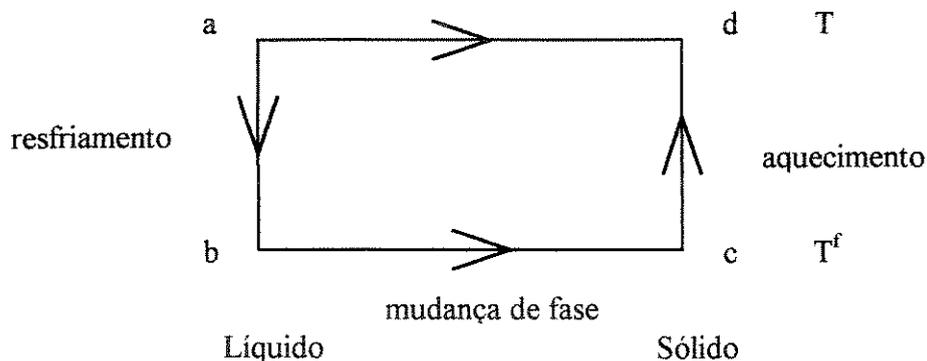
A mudança na energia de Gibbs com a transição do componente i da fase líquida para a fase sólida, a uma temperatura T e uma pressão P, é dada pela expressão:

$$\Delta G^{sl} = RT \ln \frac{f_i^{ol}}{f_i^{os}} \quad (6)$$

Pela relação termodinâmica obtém-se a seguinte relação:

$$\Delta G_i^{sl} = -\Delta G_i^{ls} = \Delta H_i^{sl} - T\Delta S_i^{sl} \quad (7)$$

Para o cálculo desta mudança na energia é preciso a utilização de um processo em três etapas:



sendo que:

$$\Delta G_{ad}^{ls} = \Delta G_{ab} + \Delta G_{bc} + \Delta G_{cd}$$

Da equação (6) tem-se:

$$\Delta G_{ad}^{ls} = (\Delta H_{ab} + \Delta H_{bc} + \Delta H_{cd}) - T(\Delta S_{ab} + \Delta S_{bc} + \Delta S_{cd}) \quad (8)$$

As etapas ab, bc e cd representam resfriamento, mudança de fase a temperatura constante e aquecimento, respectivamente, e as mudanças de entalpias (ΔH) e entropias (ΔS) em cada etapa são iguais a :

$$\Delta H_{ab} = \int_T^{T^f} C_p^l \cdot dT, \quad \Delta H_{bc} = -\Delta H^f \text{ e } \Delta H_{cd} = \int_{T^f}^T C_p^s \cdot dT \quad (9a-b-c)$$

$$\Delta S_{ab} = \int_T^{T^f} \frac{C_p^l}{T} \cdot dT, \quad \Delta S_{bc} = -\frac{\Delta H^f}{T^f} \text{ e } \Delta S_{cd} = \int_{T^f}^T \frac{C_p^s}{T} \cdot dT \quad (10a-b-c)$$

onde:

ΔH^f é o calor latente de fusão.

C_p é o calor específico à pressão constante.

T_i^f é a temperatura de fusão do componente puro i .

Reagrupando os termos das equações (9a-b-c) e (10a-b-c)

$$\Delta H_i^{ls} = -\Delta H_i^f + \int_T^{T^f} (C_p^l - C_p^s) \cdot dT \quad (11)$$

$$\Delta S_i^{ls} = -\frac{\Delta H_i^f}{T} + \int_T^{T^f} \frac{(C_p^l - C_p^s)}{T} \cdot dT \quad (12)$$

Agrupando as equações (11) e (12) e substituindo na equação (6), temos:

$$\frac{f_i^{os}}{f_i^{ol}} = \exp\left(\frac{\Delta H_i^f}{RT} \left(\frac{T}{T_i^f} - 1\right) + \frac{\Delta C_p}{R} \left(\frac{T}{T_i^f} - 1\right) - \frac{\Delta C_p}{R} \ln \frac{T_i^f}{T}\right) \quad (13)$$

A proporção das fugacidades (f_i^{os} / f_i^{ol}) está ligada diretamente às propriedades dos componentes puros.

A Combinação das equações (5) e (13) resulta uma expressão para o coeficiente de atividade (γ_i) em função das propriedades dos componentes puros e os dados do equilíbrio.

$$\gamma_i x_i = \exp\left(\frac{\Delta H_i^f}{RT} \left(\frac{T}{T_i^f} - 1\right) + \frac{\Delta C_p}{R} \left(\frac{T}{T_i^f} - 1\right) - \frac{\Delta C_p}{R} \ln \frac{T_i^f}{T} + \frac{P \Delta v_i^{sl}}{RT}\right) \quad (14)$$

6.1.3 Determinação do Coeficiente de Atividade (γ_i)

O coeficiente de atividade é uma função importante para a termodinâmica no equilíbrio de fases. Aproveitando a relação entre o coeficiente de atividade e a energia livre de Gibbs em excesso como uma propriedade molar parcial (Modell, 1983), definida por.

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\delta \Delta G^{Ex}}{\delta n_i} \right)_{T,P,n_j(i)} \quad (15)$$

Tem-se também da termodinâmica clássica de fluido (Modell, 1983).

$$\Delta H^{Ex} = \Delta U^{Ex} + P V^{Ex} \quad (16)$$

$$\Delta G^{Ex} = \Delta H^{Ex} - T \Delta S^{Ex} \quad (17)$$

Para o cálculo da energia de Gibbs pode-se utilizar a teoria das soluções regulares (Prausnitz, 1986) a qual estabelece, que $\Delta S^{Ex} = 0$ e $\Delta V^{Ex} = 0$, isto é, a entropia em excesso é igual a zero, desde que não haja alterações no volume final da mistura. Logo com a adoção desta teoria, obtém-se (Prausnitz, 1986).

$$\ln \gamma_i = \frac{V_i}{RT} (\delta_m - \delta_i)^2 \quad (18)$$

com

$$\delta_m = \sum_i^n \phi_i \delta_i$$

Nesta equação:

δ_i é o parâmetro de solubilidade do componente i puro.

ϕ_i sua fração volumétrica.

O parâmetro de solubilidade de Hildebrand (δ), é definido como a densidade da energia de coesão.

$$\delta = \left(\frac{\Delta U^v}{V} \right)^{1/2} \quad (19)$$

Para estimar o valor do (δ) é necessário calcular a energia de vaporização (ΔU^v) e o volume na fase líquida. A equação B-W-R generalizada (Lee & Kessler, 1975) pode ser empregada para o cálculo da energia de vaporização utilizando-se a definição das funções de partida na termodinâmica (Modell, 1993). A descrição do método para o cálculo de V e ΔU^v utilizando-se a equação B-W-R é apresentada no Apêndice D (Giordani, 1996).

A forma mais simplificada de representar a equação de soluções regulares de Scatchard-Hildebrand é obtida considerando a interação entre duas moléculas diferentes. Para um sistema binário, considerando esta interação, a equação (18) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\ln \gamma_1 = \frac{V_1 \phi_2^2}{RT} \left[(\delta_1 - \delta_2)^2 + 2l_{12} \delta_1 \delta_2 \right] \quad (20)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{V_2 \phi_1^2}{RT} \left[(\delta_1 - \delta_2)^2 + 2l_{12} \delta_1 \delta_2 \right] \quad (21)$$

onde:

l_{12} é uma constante binária, que caracteriza a interação soluto/solvente e é normalmente próxima a zero.

O coeficiente de atividade a pressão P pode ser expresso em relação a pressão de uma atmosfera pela relação Modell (1983):

$$\gamma_{i(P)} = \gamma_{i(P=1)} \exp \int_1^P \frac{\bar{V}_i}{RT} \cdot dP \quad (22)$$

Prausnitz (1986) propôs a seguinte relação:

$$\bar{V}_i = B x_1 x_2 \quad (23)$$

onde:

B é uma constante independente da pressão.

x_1 e x_2 composição na fase líquida.

Combinando as equações (23), (22) e (21), obtém-se finalmente a expressão para o coeficiente de atividade:

$$\ln \gamma_2 = \frac{v_2 \phi_1^2}{RT} \left[(\delta_1 - \delta_2)^2 + 2l_{12} \delta_1 \delta_2 \right] + \frac{B(P-1)x_1^2}{RT} \quad (24)$$

As equações (18), (20) e (21) podem ser generalizadas para misturas com mais de dois componentes. A expressão geral do coeficiente de atividade para uma mistura de m componentes é (Pruanitz, 1986).

$$RT \ln \gamma_k = v_k \sum_i^m \sum_j^m \phi_i \phi_j \left[D_{ik} - \frac{1}{2} D_{ij} \right] \quad (25)$$

onde $D_{ij} = (\delta_i - \delta_j)^2 + 2l_{ij} \delta_i \delta_j$

para um componente i, $l_{ii} = D_{ii} = 0$

6.2 Aplicação do Modelo

6.2.1 Resultado do modelo com ajuste dos dados experimentais

A isoterma do equilíbrio binário entre o colesterol sólido e fluido supercrítico para diferentes pressões é calculada baseada nas equações (14), (19) e (24) e para o equilíbrio ternário foi considerado as equações (14), (19) e (25).

Na tabela 6.1 apresenta-se algumas das propriedades físicas do colesterol.

Tabela 6.1 Propriedades físicas do colesterol (Domanska et al.,1994)

| | |
|-------------------------------|--------------|
| Temperatura de fusão T^f | 421 °K |
| Calor específico ΔC_p | 8,8 J/ °K |
| Calor latente ΔH^f | 280,34 J/mol |

Para adequar o modelo aos resultados experimentais, considerou-se ajustar o modelo representando o equilíbrio.

Com finalidade de determinar o parâmetro mais adequado para o ajuste, optou-se pela análise de sensibilidade considerando a temperatura crítica, pressão crítica e o parâmetro l_{12} como variáveis ajustáveis. A Tabela 6.2 apresenta os resultados desta análise.

Tabela 6.2 Análise de sensibilidade a uma temperatura de 40 °C

| Pressão (bar) | $\frac{\Delta x}{x} / \frac{\Delta T_c}{T_c} \times 100$ | $\frac{\Delta x}{x} / \frac{\Delta P_c}{P_c} \times 100$ | $\frac{\Delta x}{x} / \frac{\Delta l_{12}}{l_{12}} \times 100$ |
|---------------|--|--|--|
| 85 | -8,07 | 2,18 | -20,33 |
| 100 | -4,47 | 4,58 | 20,93 |
| 130 | -3,26 | 5,94 | 21,24 |
| 140 | -2,28 | 6,63 | 21,32 |
| 160 | -1,37 | 7,28 | 21,31 |

Como pode-se observar na Tabela 6.1 um pequeno ajuste na temperatura e pressão crítica gera pequenas variações nas composições na fase supercrítica.

Entretanto, para pequenos ajustes no parâmetro l_{12} encontra-se que a composição na fase supercrítica aumenta apreciavelmente.

Conclui-se que a composição é sensível a pequenas variações no parâmetro l_{12} . Baseado na análise de sensibilidade portanto l_{12} foi utilizado para ajustar os dados experimentais.

6.2.2 Sistema Etano / Colesterol puro

Na Figura 6.1 é mostrado o ajuste realizado para o sistema colesterol puro / etano. Foi procurado um valor de l_{12} que minimiza a diferença entre os valores, calculado e experimental, da solubilidade do colesterol na fase supercrítica.

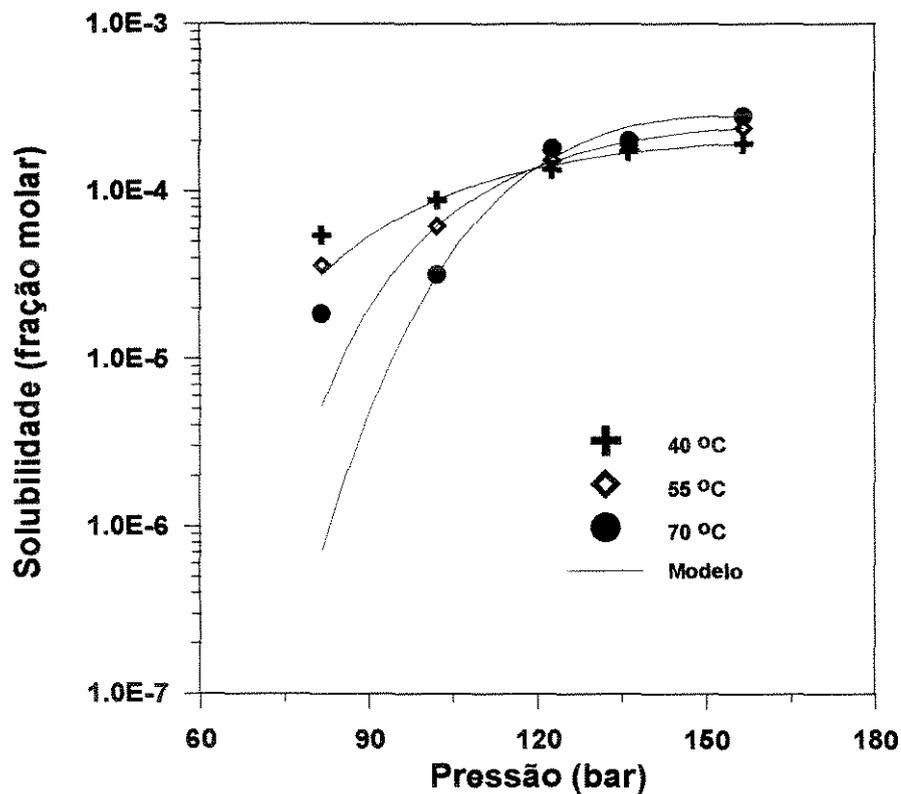


Figura 6.1 Ajuste dos dados experimentais do sistema Colesterol / Etano

Como se pode observar nas três isotermas a curva ajustada apresenta uma melhor concordância a pressões altas. Para pressões baixas o ajuste denota uma apreciável diferença com os dados experimentais. Os dados são correlacionados pelo modelo com um erro médio de 10%. Cabe destacar que esta diferença é maior para temperaturas altas (70 °C), uma vez que, a pressões menores a solubilidade do é colesterol baixa. Os paramemetros de interação binaria são de -0,111, -0,152 e 0,182 a 40, 55 e 70 °C respectivamente.

As porcentagens de erro médio e máximo obtidos neste trabalho são comparados com os erros conseguidos com as equações de estado de Peng-Robinson e Patel-Teja, mostrado na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 Sistema etano-colesterol para uma temperatura de 40 °C

| | Erro medio(%) |
|------------------------|----------------------|
| Peng-Robinson * | 20,6 |
| Patel-Teja * | 10,5 |
| Este trabalho | 10,0 |

* Singh et al. 1993

Na tabela 6.1 mostra-se as porcentagens de erro para uma temperatura de 40 °C. Cabe destacar que nas duas equações de estado o fluido supercrítico foi considerado como um gás comprimido.

Como pode-se notar que considerando ao fluido supercrítico como um líquido expandido obteve-se relativamente bons resultados.

6.2.3 Sistema Etano-CO₂/ Colesterol puro

Para correlacionar o sistema ternário (etano-CO₂- colesterol), neste modelo são utilizados os parâmetros de interação binária etano-colesterol ($l_{13} = -0,111$) e CO₂-colesterol ($l_{23} = 0,0465$), onde a interação solvente-cosolvente é considerado igual a zero ($l_{13} = 0$). Os resultados são apresentados na Figura 6.2 para os sistemas binários e ternários.

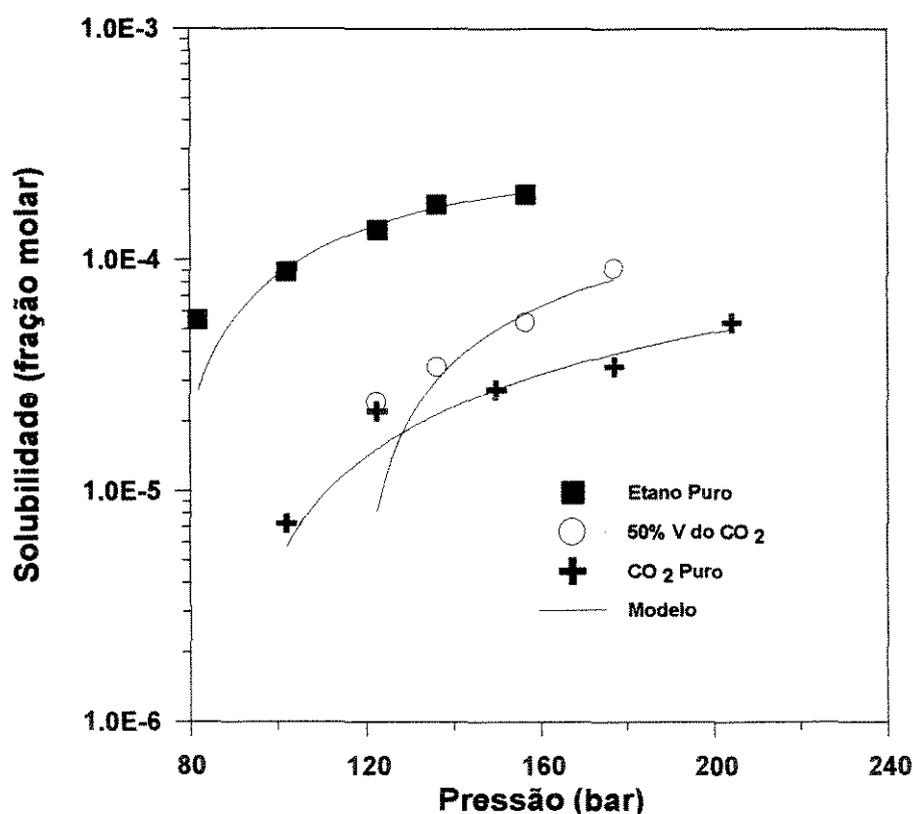


Figura 6.2 Correlação das solubilidades nos sistemas binários e ternário

Como pode-se observar na figura 6.2 o modelo descreve o sistema ternário com o erro médio é de 22%, e um erro máximo de 68% nas pressões baixas. Este mesmo comportamento foi encontrado quando o sistema ternário é ajustado com a equação de estado de Peng-Robinson (Foster et al.,1993).

Capítulo 7

Conclusões e Recomendações

7.1 Conclusões

- Neste trabalho foram mostrados os resultados dos levantamentos experimentais da solubilidade de colesterol puro e o óleo de manteiga em etano e CO₂ supercríticos.
- A solubilidade de colesterol em etano supercrítico aumenta com a pressão, o comportamento da solubilidade com a temperatura depende da pressão do sistema. As pressões menores, a solubilidades, diminuem com o aumento da temperatura.
- O óleo de manteiga extraído pelo etano supercrítico aumenta com a pressão e diminui com a temperatura nas condições investigadas neste estudo.
- As condições de pressão e temperatura para obter maiores rendimentos na remoção de colesterol do óleo de manteiga encontra-se na faixa de 158-170 bar e temperatura de 70 °C.
- No fracionamento do óleo de manteiga com etano supercrítico a 138 e 172 bar e 40°C foi possível obter frações com diferentes comportamentos reológicos e temperaturas de cristalização. As primeiras frações apresentam temperaturas de cristalização menores que óleo inicial. As últimas frações apresentam temperaturas de cristalização maiores que o óleo inicial.
- Extraído-se o óleo de manteiga com etano a 172 bar e 40 °C, com o processo combinado de extração/adsorção, foi possível remover praticamente todo o colesterol das frações de óleo de manteiga, de 2,18mg/g a 0,06mg/g.

- Os dados de solubilidade apresentados para o colesterol mostram que o colesterol é mais solúvel no etano supercrítico que no CO₂ supercrítico nas mesmas condições.
- Para extrair todo o óleo de manteiga a 172 bar e 40 °C foi necessário 1600 L (1,97 Kg) de etano e 16000 L (28,8 Kg) de CO₂. Este resultado confere ao etano como solvente alternativo no fracionamento no óleo de manteiga, obtendo-se altos rendimentos com volumes menores que dióxido de carbono.
- O modelo termodinâmico utilizado para descrever o comportamento da solubilidade de colesterol em etano, CO₂ e misturas, mostrou ser satisfatório na correlação das solubilidades em etano e CO₂ supercríticos.

7.2 Recomendações

- Determinar as solubilidades e teor de colesterol de óleo de manteiga com misturas de etano-CO₂ a diferentes proporções, objetivando a utilização do etano como um co-solvente efetivo na extração do colesterol.
- Determinar a temperatura de cristalização utilizando Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) já que é uma técnica muito utilizada para fornecer temperaturas de cristalaização dos triglicerídeos que podem ser comparados aos obtidos por viscosimetria.
- Realizar estudos adequados para caracterizar a operação de adsorção do colesterol em alumina e outros adsorventes, objetivando a determinação das condições ótimas de adsorção.
- Os comportamentos de solubilidade do colesterol e triglicerídeos em etano supercrítico, podem ser explorados para o desenvolvimento de processos de

separação que permita obter uma separação melhor do colesterol do óleo de manteiga com a mudança da temperatura.

- Descrever uma modelagem termodinâmica e simulação de equilíbrio de fases dos sistemas etano/óleo de manteiga.

Apêndice A

Determinação do teor de colesterol

Saponificação

Amostra de óleo de manteiga homogenizada, pesava-se 0,2 g de amostra diretamente no tubo de ensaio de 50 ml com tampa rosqueável. Adicionava-se 10ml de KOH-MeOH 2N. O tubo bem fechado e colocado num banho de água a 100 °C durante 60 minutos.

Extração do insaponificável com éter (AOAC 933.08, 1990)

A seguir, apresenta-se o procedimento para a extração dos insaponificáveis:

- use 25 ml de água para transferir a solução saponificada para o funil de separação.
- enxágue o tubo com 25 ml de éter etílico e transfira o líquido para o funil.
- descarte a fase inferior (aquosa) drenando-a.
- despeje a fase de éter do funil pela abertura superior para um 2º funil de separação contendo 10 ml de água.
- enxágue a abertura superior do 1º funil com uma quantidade mínima de éter e adicione ao 2º funil.
- extraia a solução de sabão restante no 1º funil 2 (duas) vezes, com 25 ml de éter/vez e combine com o 2º funil.
- enxágue com rotação as fases de éter combinadas no funil com 10 ml de água.
- descarte a fase inferior (aquosa) do 2º funil drenando-a.
- lave a fase restante (éter) do 2º funil 2 (duas) vezes, cada vez com 10 ml de água, agitando vigorosamente e drenando a fase aquosa a cada vez.
- lave a solução de éter 3 (três) vezes, alternando com 10 ml de KOH 0,5N e 10 ml

- de água e descartando a fase inferior a cada vez.
- lave a solução de éter com porções de 10 ml de água até que não seja mais alcalina.
 - transfira o éter para um béquer e deixe evaporar até ca. 5 ml e, então, transfira quantitativamente usando um pouco de éter para um tubo de ensaio.
 - deixe evaporar o éter e, então, adicione 2-3 ml de acetona.
 - aqueça até secar em vapor ou banho de água.
 - resuspenda em precisamente 2 ml de hexano grau GC.

Injeção das amostras no CG

- misture 0,5 ml de solução padrão de 5 α -colestano (0,20 mg 5 α -col/ ml hexano) com 0,5 ml da solução dos insaponificáveis em hexano obtida da etapa anterior.
- injete 0,5 μ l no cromatografo.

Apêndice B

Tabelas

Tabela B.1 Solubilidade do colesterol no etano supercrítico

| Pressão (bar) | Solubilidade (fração molar) x 10 ⁵ | | | |
|---------------|---|-------|-------|---------|
| | 40 °C | 55 °C | 70 °C | 40 °C * |
| 85 | 5,51 | 3,66 | 1,87 | 5,90 |
| 100 | 8,94 | 6,24 | 3,19 | 8,10 |
| 130 | 13,6 | 15,4 | 18,1 | 13,4 |
| 140 | 17,4 | 18,8 | 20,2 | 15,7 |
| 160 | 19,3 | 24,0 | 28,2 | 18,4 |

* Dados de Singh et al., 1993

Tabela B.2 Solubilidade do Óleo de Manteiga em (g óleo / g etano)

| Pressão | 40 °C | 55 °C | 70 °C |
|---------|-------|-------|-------|
| 103 | 0,17 | 0,57 | 0,25 |
| 138 | 1,17 | 0,77 | 0,62 |
| 160 | 1,79 | 1,42 | 0,81 |
| 172 | 2,41 | 1,77 | 1,21 |
| 207 | 6,84 | 4,58 | 3,27 |
| 241 | 21,8 | 12,3 | 9,21 |

Tabela B.3 Teor de Colesterol no Óleo de Manteiga (mg/g óleo)

| Pressão | 40 ° C | 55 ° C | 70 ° C |
|----------------|---------------|---------------|---------------|
| 103 | 2,82 | 2,42 | 2,32 |
| 138 | 3,10 | 2,84 | 2,97 |
| 160 | 3,25 | 4,50 | 5,39 |
| 172 | 4,38 | 4,05 | 5,64 |
| 207 | 2,96 | 3,03 | 3,05 |
| 241 | 2,44 | 2,76 | 2,95 |

Tabela B.4 Rendimentos na extração a volumes diferentes de etano

| Etano (L) | Rendimento da extração (%) | |
|------------------|-----------------------------------|----------------|
| | 172 bar | 138 bar |
| 200 | 8,13 | 2,82 |
| 400 | 27,55 | 10,21 |
| 600 | 46,56 | 18,95 |
| 800 | 63,89 | 27,12 |
| 1000 | 78,04 | 34,75 |
| 1200 | 91,07 | 42,7 |
| 1400 | | 49,94 |
| 1600 | | 56,13 |
| 1800 | | 62,65 |
| 2000 | | 68,11 |
| 2200 | | 73,87 |
| 2400 | | 79,27 |

Tabela B.5 Variações nos teores de colesterol das frações

| Etano (L) | Teor de Colesterol | |
|-----------|--------------------|---------|
| | 172 bar | 138 bar |
| 200 | 3,42 | 2,88 |
| 400 | 3,08 | 2,77 |
| 600 | 2,42 | 2,85 |
| 800 | 1,99 | 2,92 |
| 1000 | 1,82 | 2,96 |
| 1200 | 1,29 | 2,68 |
| 1400 | | 2,52 |
| 1600 | | 1,78 |
| 1800 | | 1,71 |
| 2000 | | 1,80 |
| 2200 | | 1,48 |
| 2400 | | 1,45 |

Tabela B. 6 Rendimentos das extrações do óleo de manteiga com e sem alumina a 40 °C e 172 bar.

| Litros de etano | Rendimento da extração (%) | | |
|-----------------|----------------------------|-----------------|----------------|
| | sem alumina | 100g de alumina | 50g de alumina |
| 200 | 8,13 | 2,04 | 4,38 |
| 400 | 27,55 | 21,09 | 23,74 |
| 600 | 46,56 | 34,54 | 40,94 |
| 800 | 63,89 | 49,58 | 53,23 |
| 1000 | 78,04 | 62,47 | 65,93 |
| 1200 | 91,07 | 74,13 | 78,02 |

Tabela B.7 Teores de colesterol nas frações obtidas após a adsorção na alumina

| Litros de Etano | Colesterol (mg/ góleo) | |
|------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| | 100g de alumina | 50g de alumina |
| 200 | 0,056 | 0,101 |
| 400 | 0,061 | 0,114 |
| 600 | 0,099 | 0,189 |
| 800 | 0,093 | 0,183 |
| 1000 | 0,092 | 0,231 |
| 1200 | 0,133 | 0,226 |

Apêndice C

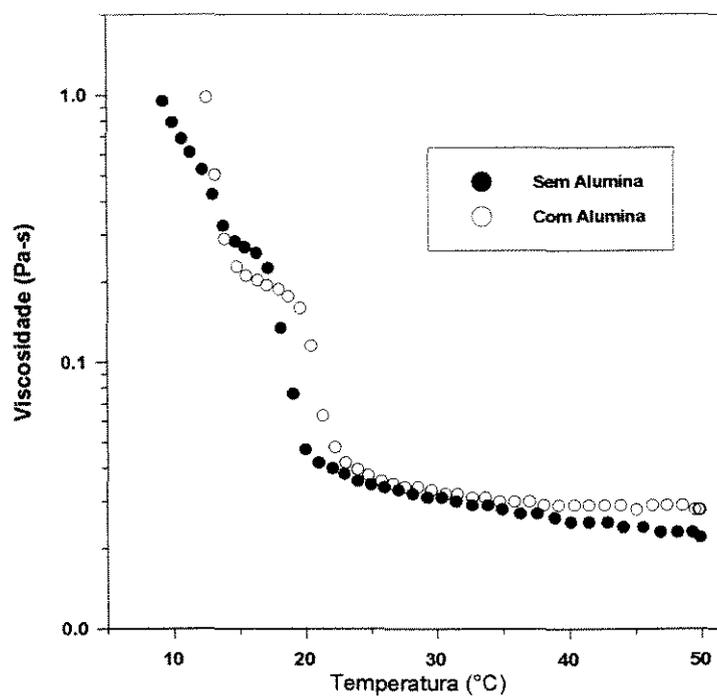


Figura C.1 Viscosidade na 1ª fração do óleo de manteiga com e sem Alumina a 40 °C e 172 bar.

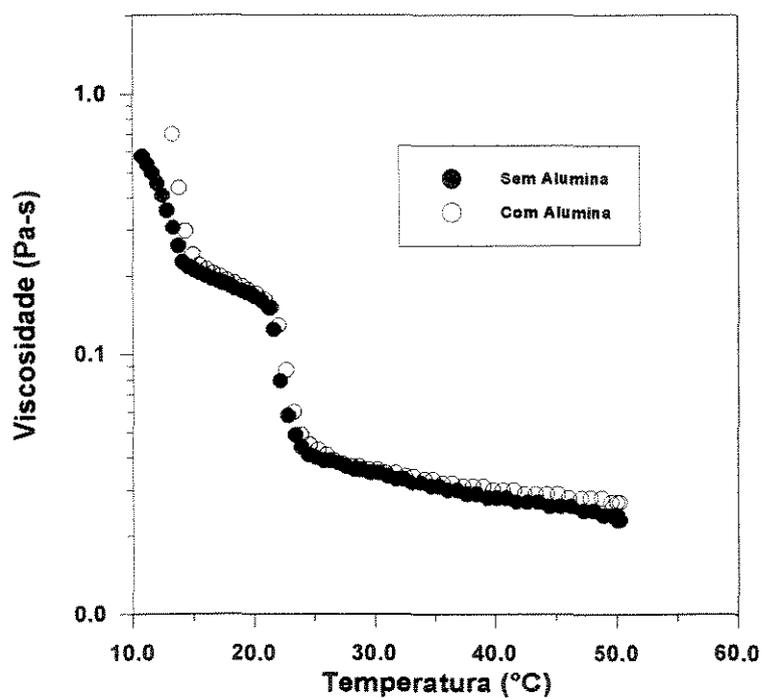


Figura C.2 Viscosidade na 3ª fração do óleo de manteiga com e sem Alumina a 40 °C e 172 bar.

Apêndice D

Parâmetro de Solubilidade

Para a determinação do Parâmetro de Solubilidade do fluido supercrítico, utilizou-se o método descrito por Giordani (1996), que parte da definição de parâmetro de solubilidade mostrada por Prausnitz *et al.*, 1986:

$$\delta = \left(\frac{\Delta u^v}{V} \right)^{1/2} \quad (\text{D-1})$$

Para o cálculo deste parâmetro é necessário determinar o volume na fase líquida, e Δu^v que é a energia de vaporização até o estado de gás ideal da substância. A seguir apresenta-se o procedimento para o cálculo de V e Δu^v , para finalmente determinar o parâmetro de solubilidade (δ).

Calculo do volume:

Um método para resolver a equação de B-W-R foi desenvolvido por Lee & Kesler (Lee, 1975) em que aplica-se o princípio dos estados correspondentes de Pitzer (Prausnitz, 1986; Modell, 1983) segundo o qual :

$$Z = Z^{(0)} + \omega \cdot \frac{(Z^{(r)} - Z^{(0)})}{\omega^{(r)}} \quad (\text{D-2})$$

A equação dada desta forma torna-se muito conveniente:

$$Z = \frac{P_r V_r}{T_r} = 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^3} + \frac{c_4}{T_r^3 V_r^2} \left(\beta + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \exp\left(\frac{-\gamma}{V_r^2}\right) \quad (\text{D-3})$$

pois como será mostrado a seguir tanto $Z^{(0)}$ quanto $Z^{(r)}$ (fatores de compressibilidade) são calculados da mesma forma, apenas mudam-se as constantes:

onde

Z é o fator de compressibilidade

P_r, V_r, T_r são as propriedades reduzidas.

c_4, β, γ são constantes adimensionais da equação de B-W-R.

B, C, D são funções da temperatura reduzida, iguais a :

$$B = b_1 - \frac{b_2}{T_r} - \frac{b_3}{T_r^2} - \frac{b_4}{T_r^3} \quad (\text{D-4})$$

$$C = c_1 - \frac{c_2}{T_r} + \frac{c_3}{T_r^3} \quad (\text{D-5})$$

$$D = d_1 + \frac{d_2}{T_r} \quad (\text{B-6})$$

onde as constantes $b_1, b_2, b_3, b_4, c_1, c_2, c_3, c_4, d_1, d_2, \beta$ e γ são constantes que variam para o fluido de referência e fluido simples, apresentados a seguir:

Tabela D-1 - Constantes para a Equação de B-W-R reduzida

| Constante | Fluido Simples | Fluido de Referência |
|-------------------|----------------|----------------------|
| b_1 | 0.1181193 | 0.2026579 |
| b_2 | 0.265728 | 0.331511 |
| b_3 | 0.154790 | 0.027655 |
| b_4 | 0.030323 | 0.203488 |
| c_1 | 0.0236744 | 0.0313385 |
| c_2 | 0.0186954 | 0.0503618 |
| c_3 | 0.0 | 0.016901 |
| c_4 | 0.042724 | 0.041577 |
| $d_1 \times 10^4$ | 0.155488 | 0.48736 |
| $d_2 \times 10^4$ | 0.623689 | 0.0740336 |
| β | 0.65395 | 1.226 |
| γ | 0.060167 | 0.03754 |
| $\omega^{(r)}$ | - | 0.3978 |

Para o cálculo do Z para o fluido de interesse deve-se seguir o seguinte procedimento:

- 1) Determinam-se os valores de T_r e P_r para as condições de temperatura e pressão desejadas;
- 2) Com as constantes para o fluido simples, resolve-se a equação (D-3) para V_r , sendo que este é o volume para o fluido simples.
- 3) A partir dos valores de T_r , P_r e do V_r , determinado no item 2, calcula-se o valor de $Z^{(0)}$;
- 4) Repete-se os itens de 1 a 3, porém agora empregando as constantes para o fluido de referência, o que fornece o valor de $Z^{(r)}$;
- 5) Com os valores de $Z^{(0)}$ e $Z^{(r)}$ calcula-se o valor de Z, através da equação (D-2), utilizando o fator acêntrico fluido.

Com o valor de Z obtido pelo método acima, pode-se facilmente chegar ao valor do volume do fluido na fase líquida, pela relação:

$$V = \frac{ZRT}{P} \quad (D-7)$$

Cálculo de Δu^v :

Para o cálculo da energia de vaporização, foi utilizada a definição das funções de partida na Termodinâmica (Modell, 1983), onde uma função de partida é definida como a diferença entre o valor de uma determinada propriedade num estado qualquer e seu valor no estado de gás ideal a uma mesma temperatura. O volume ocupado pela substância no estado ideal, V^0 , foi determinada pela equação dos gases ideais, onde nas condições de temperatura e pressão de interesse tem-se:

$$V^0 = \frac{RT}{P} \quad (D-8)$$

A função de partida da energia está relacionada à energia de vaporização pela relação (Prausnitz, 1986; Modell, 1983):

$$\Delta u^v = U^{GI} - U^L = -(U^L - U^{GI}) = -[U(T, V) - U^0(T, V)] \quad (D-9)$$

Tem-se pela termodinâmica clássica de fluido (Modell, 1983), que:

$$\Delta U = \Delta A + T \cdot \Delta S \quad (D-10)$$

então:

$$U(T, V) - U^0(T, V^0) = [A(T, V) - A^0(T, V^0)] + T \cdot [S(T, V) - S^0(T, V^0)] \quad (D-11)$$

Da Termodinâmica é conhecida uma expressão que permite o cálculo da função de partida da energia de Helmholtz a partir de uma equação explícita em termos de pressão (Modell, 1983):

$$A(T, V) - A^0(T, V^0) = - \int_{\infty}^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) \cdot dV + RT \ln \frac{V^0}{V} \quad (D-12)$$

sabendo-se que:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S \quad (D-13)$$

Então a equação (D-12) pode ser diferenciada em relação a T, com V constante, para obter a função de partida para a entropia,

$$S(T, V) - S^0(T, V^0) = \frac{\partial}{\partial T} \int_{\infty}^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) \cdot dV - R \ln \frac{V^0}{V} \quad (D-14)$$

Substituindo as equações (D-12) e (D-14) na equação (D-11), obtém-se a expressão para Δu^V em função de uma equação de estado:

$$\Delta u^V = - \int_{\infty}^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) \cdot dV + T \cdot \frac{\partial}{\partial T} \int_{\infty}^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) \cdot dV \quad (D-15)$$

Ou, para que seja possível a utilização da equação de B-W-R na forma reduzida,

$$\Delta u^v = -RT_c \int_{\infty}^v \left(P_r - \frac{T_r}{V_r} \right) \cdot dV_r + T_r \cdot \frac{\partial}{\partial T_r} \int_{\infty}^v \left(P_r - \frac{T_r}{V_r} \right) \cdot dV_r \quad (D-16)$$

Substituindo a expressão da equação de B-W-R na forma reduzida em um dos termos integrais da equação (D-15), obtém-se:

$$\int_{\infty}^v \left(P_r - \frac{T_r}{V_r} \right) \cdot dV_r = T_r \left\{ -\frac{B}{V_r} - \frac{C}{2V_r} - \frac{D}{5V_r^5} + \frac{c_4}{2\gamma T_r^3} \left[-\beta - 1 + \left(\beta + 1 + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \cdot e^{-\gamma/V_r^2} \right] \right\} \quad (D-17)$$

Voltando esta expressão à equação (D-15), derivando em relação a T_r , vem:

$$\frac{\Delta u^v}{RT_c} = T_r \cdot \left\{ -\frac{b_2 + \frac{2b_3}{T_r} + \frac{3b_4}{T_r^2}}{V_r T_r} - \frac{c_2 - \frac{3c_3}{T_r^2}}{2T_r V_r^2} + \frac{d_2}{5T_r V_r^5} + 3E \right\} \quad (D-17)$$

onde

$$E = \frac{c_4}{2\gamma T_r^3} \left[\beta + 1 - \left(\beta + 1 + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \cdot e^{-\gamma/V_r^2} \right] \quad (D-18)$$

Para o cálculo da expressão:

$$\frac{\Delta u^v}{RT_c} = -\frac{(U - U^0)}{RT_c} \quad (D-19)$$

deve ser empregado um método semelhante ao utilizado para a determinação do fator de compressibilidade:

1) Com os valores de T_r e P_r , obtém-se o valor de $V_r^{(0)}$ pelo método anterior, então

calcula-se o valor de $\left[\frac{(U - U^0)}{RT_c}\right]^{(0)}$, com as equações (D-17), (D-19) e (D-20)

utilizando as constantes para o fluido simples;

2) Analogamente, com os valores de T_r e P_r obtém-se o valor de $V_r^{(r)}$ e determina-se o

valor de $\left[\frac{(U - U^0)}{RT_c}\right]^{(r)}$, com as equações (D-18), (D-19) e (D-20) utilizando

as constantes para o fluido de referência;

3) Determina-se então $\left[\frac{(U - U^0)}{RT_c}\right]$ para o fluido de interesse por uma expressão na

forma da expressão (D-2):

$$\frac{(U - U^0)}{RT_c} = \left[\frac{(U - U^0)}{RT_c}\right]^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(r)}} \left\{ \left[\frac{(U - U^0)}{RT_c}\right]^{(r)} - \left[\frac{(U - U^0)}{RT_c}\right]^{(0)} \right\} \quad (D-21)$$

4) Com este valor obtido, pode-se determinar o valor de Δu^v :

$$\Delta u^v = - \left[\frac{(U - U^0)}{RT_c}\right] \cdot RT_c \quad (D-22)$$

Na tabela D-2, apresenta-se alguns parâmetros de solubilidade do CO_2 a diferentes pressões e 40 °C.

Tabela D.2 Parâmetro de solubilidade de CO_2 supercrítico

| Pressão (bar) | Parâmetro de solubilidade (δ) [(cal/mol ³) ^{0.5}] | |
|---------------|--|-------------|
| | Este modelo | Literatura* |
| 120 | 4,57 | 4,30 |
| 160 | 5,65 | 5,50 |
| 200 | 6,11 | 5,90 |
| 330 | 6,86 | 6,90 |

* Arul et al., 1994

Abstract

In the last few decades, the world in general has undergone changes in its eating habits. We have come to avoid high cholesterol and high fat food and replace it with a more healthy diet. This change in habits resulted in a large reduction of whole milk consumption and derivatives such as milk fat and butter oil.

Due to their high cholesterol and fat contents, butter and butter oil have limited applications. The fractionation of butter oil and removal of cholesterol are attractive alternatives in the production of new milk fats with distinct characteristics for the particular food application.

This work presents the results obtained for the utilization of supercritical ethane in the removal of cholesterol and fractionation of butter oil. The specific objectives were: 1) determination of cholesterol and butter oil in supercritical ethane, 2) fractionation of butter oil using a combined extraction/adsorption process, 3) development of a thermodynamic model to correlate the solubilities of pure cholesterol in supercritical ethane.

The solubilities of cholesterol and butter oil in supercritical ethane were determined at 40, 55 and 70 C, and pressures varying from 85 to 240 bar using an experimental apparatus that permits the independent control of temperature and pressure. The fractionation of butter oil was carried out using a combined extraction/adsorption process and thereby obtaining fractions with low cholesterol content and varying crystallization temperature.

A thermodynamic model based on solid/fluid equilibrium and considering the supercritical fluid phase as an expanded liquid was able to correlate the cholesterol solubilities in supercritical ethane.

It is hoped that this work can contribute with relevant information in the development of processes that utilize supercritical ethane as an alternative solvent for the extraction and fractionation of natural and food products.

Key words: Supercritic Ethane, Supercritic CO₂ , Butter oil, Cholesterol, fractioning, Viscosity, Cristalization Temperature.

Referências Bibliográficas

- AOAC 933.08 Official Methods of Analysis, Residue (unsaponifiable) of Oils and Fats-Ethers, Extraction Method. Assoc. Off. Anal. Chem., Arlington VA, **971**, 1990.
- Arul, J., Tardif, R., Boudreau, A., McGinnis, D.S. and Lencki, R. W., Solubility of Milk Fat Triglycerides in Supercritical Carbon Dioxide, *Food Research International*, **27**, 459-467, 1994.
- Bamberge, T., Erickson, J. C., Cooney, C. L., Kumar, S. K., 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**, 327, 1988.
- Bhise, U. S.; Processos for Preparing Ethylene Glycol, U. S. Patent, 4,400,559, 1983.
- Bobbio, F. O., Bobbio, P. A.; *Introdução à Química de Alimentos*, segunda edição, São paulo, 1986.
- Bradley, R. L. Jr.; Removal of Cholesterol from Milk fat Using Supercritical Carbon Dioxide; *J. Dairy Sci.* **72**, (10), 2834-2840, 1989.
- Brunhara, S. S., Tese de Mestrado na Facultad de Engenharia Química da UNICAMP, São Paulo (em fase de conclusão), 1996.
- Brunner, G. and Peter S., On the Solubility of Glicerides and Fatty Acids in Compressed Gases in the Presence of an Entrainer, *Separation Sciencia and Technology*, **17**(1), 199-214, 1982.
- Caruso, J. G., Oliveira, A. J.; *Leite, Obtenção, Controle de Qualidade e Processamento*, Departamento de tecnologia Rural, ESALQ/USP, 1983.

- Chartil, Jr.; Solubility of Solids and Liquids in Supercritical Gases, *J. Phys. Chem.*; **86**, 3016-3033, 1982.
- Chen, H., Schwartz, S. J., Spanos, G. A., Fractionamento of Butter Oil by Supercritical Carbon Dioxide, *J. Dairy Sci.* **75**, (10), 2659-2669, 1992.
- Deet, H. C., Fitz-Geral, C. H. and Snow, A. J., A Gas Chromatographic Method for the Quantitative Determination of Free Acids in Milk and Milk Products, *N. Z. J. Dairy Sci. Technol.* **18**, 13, 1983.
- Dohrn, R. and Brunner, G., High-Pressure Fluid-Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (1988-1993), *Fluid Phase eq.* **106**, 213-282, 1995.
- Domanska, U., Klofutar, C., Paljk, S., Solubility of Cholesterol in Selected Organic Solvents, *Fluid Phase Equilibria*, **97**, 191-200, 1994.
- Ekart, M. P., Bennett, K. L., Ekart, S. M., Gurdial, G. S., Liotta, Ch. L. and Eckert, Ch. A., Cosolvent Interaction in Supercritical Fluid Solution, *AIChE Journal*, **39** (2), 235-248, 1993.
- Erkey, C. and Akgerman, A.; Chromatography Teoria: Aplicação Supercritical Fluid Extration, *AIChE Journal*, Vol 36, **11**, 1715-1721, 1990.
- Fennema, O. R., *Food Chemistry*, 2ª edição, Marcel Dekker, Inc. 1985.
- Foster, N. R., Singh, H., Sing, H., Yun, J. S., Tomasko, D. L. and Macnaughton, S. J., Polar and Nonpolar Cosolvent Effects on the Solubility of Cholesterol in Supercritical Fluid, *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 2849-2853, 1993.
- Freeley, R. M. Criner, P.E., and Watt, B. K., Cholesterol Content of Food, *J. Amer. Diet Assoc.* **61**, 134, 1991.
- Gilbert, S. W., Eckert, C. A., A Decorated Lattice-Gas Model of Supercritical Fluid Solubilities and Partial Molar Volumes, *Fluid Phase Equilibria* **30**, 41, 1986.

- Giordani, S. D., Estudo do Equilíbrio de Fases Sólido-Líquido em Sistemas Modelo de Hidrocarbonetos de alto Peso Molecular, Tese de Maestrado, Engenharia Química, Unicamp, 1996.
- Gurdial, G. S. and Foster, N. R., Solubility of o-Hydroxybenzoic Acid in Supercritical Carbon Dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**, 575-580, 1991.
- Hannay, J. B. and Hogart, J., On the Solubility of Solids in Gases, *Proc. Soc. Lond.* **29**, 324, 1897.
- Hollar, W. E. Jr., and Ehrlich P.; Solubility of Naphthalene in Mixtures of Carbon Dioxide and Ethane; *J.Chem. Eng. Data*, **35**, 271-275, 1990.
- Hradetzky, G., Bittrich, H.; Seletive Solvents, *Physical Sciences data*, **31**, 1989.
- Jay, A. J. and Steytler, D.C., Near critical Fluid as Solvents for β -Caroteno, *J. Supercritical Fluid* **5**, 274-282, 1989.
- Jenness, R., And Patton, S. "Principles od Dairy Chemistry", John Wiley & Sons Inc., New YorK, NY. 1959.
- Johnston, K. P. and Peck, D. G., Modeling Supercritical Mixture: How Preditive is it ?, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1115-1125, 1989.
- Johnston, K. P., Eckert, C. A., An Analytical Carnahan-Starling van der Waals Model for Solubility of Hydrocarbon Solid in Supercritical Fluid, *AICHE Journal*, **27**, 773, 1981.
- Joshi, D.H. and Prausnitz, J. M., Supercritical Fluid Extration with Mixed Solvents, *AICHE Journal* **30** (3), 522-525, 1984.
- Kantor, M.A.; Ligh Dairy Products: The need anual consequences; *Food Technol.* **44** (10): 81, 1990.
- Kaufmann, V. M., Biernoth, G. Frede, E., et al., Fraktionierung von Butterfett durch Extraktion mit überkritischem CO₂, *Milchwissenschaft*, **37** (2), 1982.

- Kim, C. H. Clark, A. B., Vimalchand, P. and Donoure, M. D., High-Pressure Binary Phase Equilibria of Aromatic Hydrocarbons with CO₂ and C₂H₆ , J. Chem. Eng. Data **34**, 391-395, 1989.
- Kim, Ch. H., Clark, B. A., Vimalchand, P., Donohue, M. D.; High-Pressure Binary Phase Equilibria of Aromatic Hydrocarbons with CO₂ and C₂H₆ . J. Chem. Eng. Data; **34**, 391-395, 1989.
- Kramer, A. and Thodos, G.; Adaptation of the Flory-Huggins Teory for Modeling Supercritical Solubilities of Solids, Ind. Eng. Chem. Res. **27**, 1506-1510, 1988.
- Kumar, S. K., Suter, U. W., Reid, R. C., A Statistical Mechanics Based Lattice Model Equation of State. Ind. Eng. Chem. Res. **26**, 2532, 1987.
- Kumar, S. K., Suter, U. W., Reid, R. C., Fractionation of Polymers with Supercritical Fluid, Fluid Fase Equilib. **29**, 373, 1986.
- LaCroix, D. E., Mattingly, W. A., Wong, N. P., and Alford, J. A., Cholesterol, Fat, and Protein in Dairy Products, J. Am. Diet Assc. **62**, 275, 1973.
- Lee, R. J. and Chao, K. C., Extration of 1-Methylnaphthalene and m-Cresol with Supercritical Carbon Dioxido and Ethane, Fluid Phase Eq. **43**, 329-340, 1988.
- Levelt-Sengers, J. M. H., Chang, R. F., Morrison, G.; Nonclassical Description of (dilute) Near-critical Mixtures, Am. Chem. Soc., Symp. ser. N° 300, 100, 1986.
- Modell, M., Reid, R. C. Thermodynamic and Its Aplications, Prentice-Hall, Inc., 2nd Edition, 1983.
- Mohamed, R. S., Kieckbusch, T. G., Remoção do Colesterol da Gordura do Leite; Projeto FAPESP, 1994.
- Morrison, R. T., Boyd, R. N., Química Orgânica, São Paulo, 1961.
- Neves, B. M., Solubilidade do Colesterol e do Óleo de Manteiga em Dióxido de Carbono Supercritico, Tese de Maestrado, Engenharia Química , Unicamp, 1996.

- Nielson, G. C., Levelt-Sengers, J. M. H., Decorated Lattice Gas Model for Supercritical Solubility *J. Phys. Chem.* **91**, 4078, 1987.
- Patel, N. C., Teja, A. S.; A new Cubic Equation of State for Fluid and Fluid Mixtures, *Chem. Eng. Sci.* **37**, 463-486, 1982.
- Peadar, P. A. and Lee, M. L.; Supercritical Fluid Chromatography: Methods and Principles, *Journal of Liquid Chromatography*, **5**, 179-221, 1982.
- Peter, S. and Jakob, H., The Rheological Behavior of Coexisting Phase in Systems Containing Fatty acid and Dense Gases, *J. supercritical Fluid*, **4**, 166-172, 1991.
- Prausnitz, J.M. *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, Prentice-Hall, 2nd Ed. 1986.
- Rizvi, S. S. H., Lim, S., Nikoopour, H., Sing, M. and Yu. Z., Supercritical Fluid processing of Milk Fat, In. *Engineering and Food*, (3), 145-158, 1989.
- Rizvi, S.S. H., Benado, A.L., Zollweg, J.A., and Daniels J. A.; Supercritical Fluid Extration: Fundamental Principles and Modelagin Methods; *Food Technol.* June, 55-65, 1986.
- Rizvi, S.S.H., Daniel, J.A. and Zollwey, J.A.; Supercritical Fluid Extration: Operation Principles and Food Application, *Food Technology*, july , 57-64, 1986.
- Sako, S., Ohgaki, K. and Katayama. T., Solubility of Naphtaleno and Indole in Supercritical Fluid, *J. Supercritical Fluid*, **1**, 1-6, 1988.
- Sandler, S. ; *Chemical and Engineering Thermodynamics*, John Wiley & Sons Inc., Second Edition, 1989.
- Santos, D. M., Fabricação de Manteiga, *Boletim do Instituto de Tecnologia dos Alimentos* N^o **36**, dezembro 1973.
- Schiemann, H. Weidner, E. and Peter, S., Interfacial Tension in Binary Systems Containing a Dense Gas, *J. Supercritical Fluid*, **6**, 181-189, 1993.

- Schmitt, W. J. and Reid, R. C.; Solubility of Monofunctional Organic Solids in Chemically diverse Supercritical Fluids. *J. Chem. Eng. Data*; **31**, 204-212, 1986.
- Shishikura, A., Fujimoto, K., Arai, K. and Saito, S.; Modification of Butter Oil by Extration with Supercritical Carbon Dioxide. *Agri. Biol. Chem.* **50** (5), 1209-1215, 1986.
- Singh, H., Yun, J. S., Macnaughton, S. J., Tomasko, D. L. and Foster, N. R., Solubility of Cholesterol in Supercritical Ethane and Binary Gas Mixtures Containing Ethane, *Ind, Eng. Chem.* **32**, 2841-2848, 1993.
- Sunfeld, E., Separation of Cholesterol from Butteroil by Treatment with Quilaja Saponina Solution and Diatomaceous Earth. University of California, Davis, CA, MS Thesis 1992.
- Sweeney, J. P. and Weihrauch, J. L., Summary of Available data for Cholesterol in Food and for Methods for its Determination. *CRC Crit. Rev. Food Sci.* **8**, 131, 1976.
- Thompson, M.P., Brunner, J.R., Stine, C. M. and Lindquist, K., Lipid Components of the Fat-globule Membrane, *J. Dairy Sci.* **44**, 1589, 1961.
- Tiltscher, H. Wolf, H. and Shelchshern J.; A Mild and Effective Method for the Reactivation or Maintenance of the Activity of Heterogeneous Catalyst, *Angew. Chem. Ind. Ed. Engl.*, **20**, 892, 1981.
- Unger, K. K. and Roumeliotis, P.; On-line High-Pressure Extration-High-Performance Liquid Chromatography, *Journal Chromatography*, **282**, 519-526, 1983.
- Vetere A., A Predictive Method for Calculating the Solubility of Solids in Supercritical Gases Application to Apolar Mixtures, *Chemical Engineering Science*, **34**, 1393-1400, 1979.
- Wong, J. M., Pearlman, R. S., Johnston, K. P.; Supercritical Fluid Mixtures: Prediction of the Phase Behavior, *J. Phys. Chem.* **89**, 2671-2675, 1985.

- Woo, A. H., and Lindsay, R. C., Method for the routine quantitative gas Chromatographic Analysis of Major Free Fatty Acids in Butter and Cream, *J. Dairy Sci.*, **63**, 1058, 1980.
- Yoon, J., Hartel, R. W., Hartel and Wang Y. Ch.; Analysis of Buterfat Extraction and Fractionation using Supercritical Carbon Dioxide. *J.Food Proc. and Preserv.* **17**, 471-484, 1993.
- Younglove, B.A., Ely, J. F., Thermo physical Propieperties of Fluid. II. Methane, Ethane, Propane, Isobutano, and Normal Butane. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **16(4)**, 577-624, 1987.
- Yun, S. L., Liong, K. K., Gurdial, G. S. and Foster, N. R.; Solubility of Cholesterol in Supercritical Carbon Dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**, 2476-2482, 1991.
- Ziger, D. H.; Eckert, C. A.; Correlation and Prediction of Solid-Supercritical Fluid Phase Equilibria, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. dev.* **22**, 582-593, 1982.