



**UNICAMP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO  
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

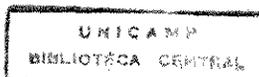
**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR  
PARA OBTENÇÃO DE PRODUTOS DE ALTO VALOR  
AGREGADO**

**AUTOR:** Quím. ELENISE BANNWART DE MORAES

**ORIENTADORA:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. MARIA REGINA WOLF MACIEL

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

*Agosto - 1999*



37243

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	
V.	Es.
TECN.	00/39329
PPOR.	229/99
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	29/10/99
N.º CPD	

CM-00136623-6

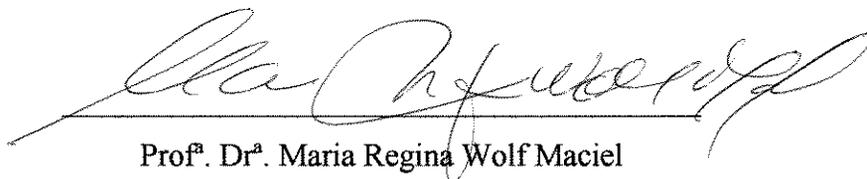
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

M791a Moraes, Elenise Bannwart de  
Avaliação do processo de destilação molecular para  
obtenção de produtos de alto valor agregado. / Elenise  
Bannwart de Moraes.--Campinas, SP: [s.n.], 1999.

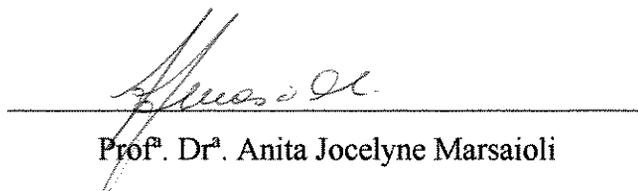
Orientadora: Maria Regina Wolf Maciel  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Química fina. 2. Vitamina A. 3. Destilação. I.  
Maciel, Maria Regina Wolf. II. Universidade Estadual  
de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III.  
Título.

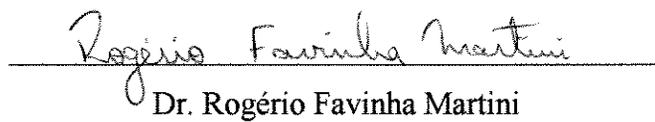
Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 31 de agosto de 1999 pela Banca Examinadora constituída pelos Professores Doutores:



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



Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Anita Jocelyne Marsaioli



Dr. Rogério Favinha Martini

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Elenise Bannwart de Moraes e aprovada pela Comissão Julgadora em 31 de agosto de 1999.

A handwritten signature in black ink, written in a cursive style. The signature is positioned above a horizontal line.

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

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que, de uma forma ou de outra, colaboraram para a realização deste trabalho.

Em especial:

A Deus, pelo dom da vida e pela sabedoria.

Aos meus pais, Benedito e Filomena, pelo apoio incondicional, pelo carinho e por tudo que sou hoje.

Ao Mario, pelo seu carinho e compreensão em todas as horas, estando sempre pronto para ajudar-me sem mesmo tê-lo pedido.

À minha Orientadora e amiga, Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Regina, por ter-me dado a oportunidade de crescer profissionalmente, aprendendo muitas coisas novas com a realização deste trabalho.

Ao amigo César B. Batistella, meu mais sincero agradecimento, por ter me ensinado a começar a ser uma engenheira química, devido ao seu grande talento, experiência e, acima de tudo, sua humildade de passar todos os seus conhecimentos.

À Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Anita J. Marsaioli, do Instituto de Química - UNICAMP e aos seus alunos de doutorado, pelo grande apoio no começo de uma parte deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Daniel Barrera Arellano, pelo empréstimo da estrutura do Laboratório de Óleos e Gorduras - FEA - UNICAMP.

À Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pelo apoio financeiro.

## **RESUMO**

Nos dias atuais, está sendo dada uma grande importância para os produtos vindos de fontes naturais, os quais são produtos de alto valor agregado, obtidos com alta tecnologia e pertencem à área dos produtos de química fina. Dentre estes produtos, estão as vitaminas, produtos para a fabricação de cosméticos, produtos farmacêuticos, corantes, etc.

Muitas vezes, a maioria destes produtos são moléculas de alto peso molecular ou termicamente sensíveis, dificultando a separação ou purificação por meios tradicionais, na maioria das vezes uma destilação convencional, onde utilizam-se elevadas temperaturas, que acabam decompondo esses materiais.

Com o intuito de proceder com a separação ou purificação destes tipos de produtos, surge a tecnologia de destilação molecular, que é um tipo especial de vaporização a baixas pressões e, correspondentemente, baixas temperaturas, minimizando perdas por decomposição térmica.

É um processo, no entanto, que exige bastante conhecimento para ser conduzido. Pequenas variações nas condições de processo, resultam em grandes alterações nas características das correntes emergentes.

Basicamente, existem dois tipos de equipamentos para a realização da destilação molecular: o destilador molecular de filme descendente e o destilador molecular centrífugo. Uma modelagem rigorosa e a simulação destes destiladores é muito importante para estabelecer a viabilidade ou não de um processo e as condições de operação, para melhorar o rendimento e pureza do produto final e para estabelecer o índice de flexibilidade do processo.

Neste trabalho, estudou-se a modelagem matemática feita para os destiladores moleculares por Batistella (1996), a fim de familiarização com o processo de destilação molecular e com o *software* desenvolvido para o sistema óleo de palma, na recuperação de carotenos (pró-vitamina A). Foi realizado um estudo, através de simulações, para otimizar tanto a vazão mássica de alimentação quanto a temperatura de operação, a fim de obter a concentração de carotenos perto dos 30000 ppm (pois estudos demonstraram que é em torno desse valor que consegue-se chegar experimentalmente) em uma única etapa de destilação. Outro objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um processo para a obtenção de álcoois de lanolina. Avaliou-se a obtenção de álcoois de lanolina através da destilação molecular. Pretende-se mostrar que, muitas vezes, a matéria-prima necessita de uma preparação para poder ser utilizada na destilação molecular.

## ***ABSTRACT***

In the current days, great importance is being given to products that come from natural sources, belonging to the class of products of fine chemistry, which are products of high added value and obtained with high technology. These products are vitamins, substances for the production of cosmetics, pharmaceutical products, coloring products, among others.

Quite often, most of these products are molecules of high molecular weight or thermally sensitive, hindering the separation or purification through traditional methods, most of the time a conventional distillation, where they are subjected to high temperatures, which decompose these materials.

An alternative to succeed in the separation or purification of such products is the use of molecular distillation, which is a peculiar case of evaporation: it operates under low pressure values and, therefore, at relatively low temperatures, minimizing the thermal decomposition.

However, it is necessary to have large comprehension of molecular distillation to operate it, since small variations in the process conditions may result in great alterations in the characteristics of the product streams.

There are basically two types of molecular distillation apparatuses: falling film and centrifugal. The rigorous modeling and simulation of such devices is very important to establish the availability or not of a process and its operating conditions, to improve the yield and purity of the final product and to establish the flexibility index of the process.

In this work, the mathematical modeling for molecular distillators developed by Batistella (1996) was studied, in order to be familiarized with the molecular distillation process as well as with the software developed for the palm oil system, in the recovery of carotenoids (pro-vitaminA). The optimization of both the feed flow rate and the operating temperature was studied in this work through simulations. The aim was to obtain a concentration of carotenoids near 30000 ppm in just one distillation step. Another objective was to develop a process for obtaining lanolin alcohols and to evaluate the performance of molecular distillation to obtain lanolin alcohols. It is also shown that, in most cases, the raw material needs a preparation before being used in the molecular distillation process.

# ÍNDICE

<b>RESUMO</b> .....	I
<b>ABSTRACT</b> .....	II
<b>SÍMBOLOS USADOS</b> .....	VI
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	VIII
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	X
<b>CAPÍTULO I</b>	
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DESTE TRABALHO DE TESE .....	01
I.1    Introdução .....	01
I.2    Objetivos .....	03
<b>CAPÍTULO II</b>	
REVISÃO DA LITERATURA .....	05
II.1    Introdução .....	05
II.2    Definição do processo de destilação molecular .....	05
II.3    Contribuições da Literatura - Destilação Molecular .....	06
II.4    Contribuições da Literatura - Álcoois de Lanolina .....	11
II.5    Aplicações da Destilação Molecular .....	12
II.6    Conclusões .....	13
<b>CAPÍTULO III</b>	
PRÁTICA COM O PROCESSO DA DESTILAÇÃO MOLECULAR: MODELAGEM, PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA E OPERAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS .....	14
III.1    Introdução .....	14
III.2    Destilador Molecular de Filme Descendente .....	14
III.2.1    Modelagem Matemática .....	17

III.2.1.1	Perfil de Velocidade .....	17
III.2.1.2	Taxa de Evaporação da Superfície sob Vácuo .....	18
III.2.1.3	Perfil de Temperatura na Camada Líquida .....	19
III.2.1.4	Perfil de Concentração na Camada Líquida .....	20
III.2.1.5	Composição Local do Destilado .....	21
III.2.1.6	Fator de Separação Local .....	22
III.2.2	Resolução Numérica do Sistema de Equações .....	22
III.2.2.1	Algoritmo .....	23
III.3	Destilador Molecular Centrífuco .....	23
III.3.1	Modelagem Matemática .....	26
III.3.1.1	Perfis de Velocidades e Espessura do Filme .....	26
III.3.1.2	Taxa de Evaporação da Superfície sob Vácuo .....	29
III.3.1.3	Perfil de Temperatura na Camada Líquida .....	29
III.3.1.4	Perfil de Concentração na Camada Líquida .....	30
III.3.1.5	Composição Local do Destilado .....	31
III.3.1.6	Fator de Separação Local .....	32
III.3.2	Resolução Numérica do Sistema de Equações .....	32
III.3.2.1	Algoritmo .....	33
III.4	Trabalho Experimental - Metodologia a ser seguida .....	33
III.4.1	Preparação da matéria-prima – etapa anterior à destilação molecular .....	34
III.4.2	Simulação dos destiladores – estabelecer as melhores condições de processo .....	35
III.4.3	Como colocar em funcionamento o destilador molecular .....	35
III.4.4	Monitoramento da operação da destilação molecular .....	36
III.4.5	Variáveis do processo .....	37
III.4.6	Análise das correntes efluentes .....	37
III.4.7	Armazenamento das amostras .....	37
III.5	Obtenção de carotenos do óleo de palma via destilação molecular .....	38
III.5.1.	Preparação do óleo de palma .....	38
III.5.1.1.	Neutralização do óleo de palma .....	38
III.5.1.2	Transesterificação do óleo de palma .....	39
III.6.	Conclusões .....	41

## CAPÍTULO IV

ESTUDOS DE SIMULAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE CONDIÇÕES OPERACIONAIS OTIMIZADAS PARA A RECUPERAÇÃO DE $\beta$ -CAROTENO (PRÓ-VITAMINA A) DO ÓLEO DE PALMA .....	43
---	----

IV.1	Introdução .....	43
IV.2	Simulação .....	43
IV.3	Destilador Molecular de Filme Descendente .....	44
IV.3.1	Resultados .....	44
IV.4	Destilador Molecular Centrífuco .....	50
IV.4.1	Resultados .....	50
IV.5	Conclusões .....	56

## **CAPÍTULO V**

PROCESSO PARA A OBTENÇÃO DE ÁLCOOIS DE LANOLINA .....	57
V.1 Introdução .....	57
V.2 Composição da Lanolina .....	57
V.3 Álcoois de Lanolina - grau USP .....	59
V.4 Materiais e Métodos .....	59
V.4.1 Materiais .....	59
V.4.1.1 Matéria-prima .....	59
V.4.1.2 Equipamentos e Instrumentos .....	60
V.4.2 Métodos .....	60
V.5 Primeiros Ensaios .....	61
V.6 Resumo do Processo Desenvolvido .....	62
V.7 Processo desenvolvido .....	62
V.8 Descrição do Processo Desenvolvido .....	65
V.9 Equipamentos básicos de Processo .....	70
V.10 Utilidades para o Processamento .....	71
V.11 Produtividade Operacional .....	71
V.12 Escala de tempo do Processo .....	72
V.13 Recuperação de Solventes e Derivados de Lanolina .....	72
V.14 Tratamento de Efluentes .....	75
V.15 Controle de Processo .....	75
V.16 Controle de Qualidade dos Álcoois de Lanolina .....	76
V.17 Destilação Molecular .....	77
V.18 Conclusões .....	78

## **CAPÍTULO VI**

CONCLUSÕES .....	80
------------------	----

## **CAPÍTULO VII**

BIBLIOGRAFIA .....	83
--------------------	----

## SÍMBOLOS USADOS

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

## **SÍMBOLOS GREGOS**

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

## **SUBSCRITOS**

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

## LISTA DE FIGURAS

Figura III.1. Esquema simplificado de um destilador molecular de filme descendente ...	15
Figura III.2. Perfil do escoamento do líquido destilante e coordenadas .....	16
Figura III.3. Esquema de um destilador molecular centrífugo .....	25
Figura III.4. Fluxo de materiais num destilador centrífugo .....	25
Figura III.5. Esquema do evaporador e suas coordenadas .....	26
Figura III.6. Diagrama do processo de neutralização do óleo de palma .....	39
Figura III.7. Diagrama do processo de transesterificação do óleo de palma .....	40
Figura IV.1: Variação da concentração de carotenos (ppm) <i>versus</i> a porcentagem da destilação para várias vazões mássicas a 120°C .....	45
Figura IV.2 Variação da concentração de carotenos (ppm) <i>versus</i> a porcentagem da destilação para várias vazões mássicas a 130°C .....	45
Figura IV.3: Variação da concentração de carotenos (ppm) <i>versus</i> a porcentagem da destilação para várias vazões mássicas a 140°C .....	46
Figura IV.4: Variação da concentração de carotenos (ppm) <i>versus</i> a porcentagem da destilação para várias vazões mássicas a 150°C .....	46
Figura IV.5: Variação da concentração de carotenos (ppm) <i>versus</i> a porcentagem da destilação para várias vazões mássicas a 160°C .....	47
Figura IV.6: Variação da concentração de carotenos (ppm) <i>versus</i> a porcentagem da destilação para várias vazões mássicas a 170°C .....	47
Figura IV.7: Variação da concentração de carotenos (ppm) <i>versus</i> a porcentagem da destilação para várias vazões mássicas a 180°C .....	48
Figura IV.8: Variação da concentração de carotenos (ppm) <i>versus</i> a porcentagem da destilação para várias vazões mássicas a 150°C .....	50
Figura IV.9: Variação da concentração de carotenos (ppm) <i>versus</i> a porcentagem da destilação para várias vazões mássicas a 160°C .....	51
Figura IV.10: Variação da concentração de carotenos (ppm) <i>versus</i> a porcentagem da destilação para várias vazões mássicas a 170°C .....	51
Figura IV.11: Variação da concentração de carotenos (ppm) <i>versus</i> a porcentagem da destilação para várias vazões mássicas a 180°C .....	52

Figura IV.12: Variação da concentração de carotenos (ppm) <i>versus</i> a porcentagem da destilação para várias vazões mássicas a 190°C .....	52
Figura IV.13: Variação da concentração de carotenos (ppm) <i>versus</i> a porcentagem da destilação para várias vazões mássicas a 200°C .....	53
Figura IV.14: Variação da concentração de carotenos (ppm) <i>versus</i> a porcentagem da destilação para várias vazões mássicas a 210°C .....	53
Figura IV.15: Variação da concentração de carotenos (ppm) <i>versus</i> a porcentagem da destilação para várias vazões mássicas a 220°C .....	54
Figura IV.16: Variação da concentração de carotenos (ppm) <i>versus</i> a porcentagem da destilação para várias vazões mássicas a 230°C .....	54
Figura V.1. Diagrama de Blocos do Processo .....	64
Figura V.2. Diagrama de blocos do processo de recuperação do solvente e ácidos de lanolina da torta de filtração .....	74

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela V.1. Dados físicos e químicos da lanolina .....	58
Tabela V.2. Álcoois de lanolina - Grau USP .....	59
Tabela V.3. Escala de tempo de produção de álcoois de lanolina .....	72
Tabela V.4. Resultados obtidos para o processo desenvolvido .....	76

# CAPÍTULO I

## *INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DESTE TRABALHO DE TESE*

### **I.1. INTRODUÇÃO**

Nos dias atuais, está sendo dada uma grande importância para os produtos vindos de fontes naturais, os quais são produtos de alto valor agregado, obtidos com alta tecnologia e pertencem à área dos produtos de química fina. Dentre estes produtos, estão as vitaminas, produtos para a fabricação de cosméticos, produtos farmacêuticos, corantes, entre outros.

Muitas vezes, a maioria destes produtos são moléculas de alto peso molecular ou termicamente sensíveis, dificultando a separação ou purificação por meios tradicionais, na maioria das vezes uma destilação convencional, onde utilizam-se elevadas temperaturas, que acabam decompondo esses materiais.

A tecnologia da destilação molecular aparece com o intuito de obter sucesso na separação ou purificação destes tipos de produtos, sendo um tipo especial de vaporização a baixas pressões e, correspondentemente, baixas temperaturas, minimizando perdas por decomposição térmica (Batistella e Maciel, 1996<sub>c</sub>).

O Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) sob a coordenação da Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Regina Wolf Maciel, onde hoje se realizam várias pesquisas na área de Destilação Molecular, tanto a nível teórico-computacional quanto experimental, pode ser considerado um dos maiores do Brasil nesta área e que detém o domínio desta nova tecnologia.

A destilação molecular é uma forma de evaporação em que a taxa é governada somente pela taxa de moléculas que escapam da superfície do líquido, diferentemente da destilação convencional e da evaporação, pois não existe retorno das moléculas evaporadas para a fase líquida (não há equilíbrio líquido-vapor), e a temperatura e a taxa de evaporação são determinadas pela quantia de calor fornecido ao líquido (pela superfície aquecida do evaporador) e não devem ser influenciadas pela condição do vapor. O processo pode ocorrer a temperaturas maiores que a correspondente ao ponto de bolha da mistura. Então, a destilação molecular ocorre a uma taxa de vaporização que é a maior possível, mas é preciso que o condensador esteja a uma distância da superfície de evaporação correspondente ao livre percurso médio das moléculas evaporantes e deve estar operando eficientemente. Neste caso, nem o ponto de bolha, nem a formação de bolha são fatores determinantes, o que difere da destilação convencional. Difere também da evaporação pelo fato de que a destilação molecular ocorre quando existe uma diferença de temperatura entre as superfícies de evaporação e condensação, e é independente da condição da fase vapor (Greenberg, 1972).

Ainda, a destilação molecular pode levar vantagens em relação às outras técnicas para a separação e/ou concentração, pois não há necessidade de introdução de componentes estranhos aos produtos naturais e isto é desejado pelo mercado.

Porém, é um processo que exige bastante conhecimento para ser conduzido. Pequenas variações nas condições de processo irão resultar em grande alterações nas características das correntes emergentes (Batistella e Maciel, 1996<sub>a,b</sub>).

Existem, basicamente, dois tipos de equipamentos para a realização da destilação molecular: o destilador molecular de filme descendente e o destilador molecular centrífugo. Uma modelagem rigorosa e a simulação destes destiladores é muito importante para estabelecer a viabilidade ou não de um processo e as condições de operação, para melhorar o rendimento e pureza do produto final e para estabelecer o índice de flexibilidade do processo (Batistella e Maciel, 1996<sub>a,b,c</sub>).

A modelagem matemática para ambos os destiladores moleculares foi desenvolvida por Batistella (1996) que validou o modelo considerando o sistema dietilftalato-dietilsebacato para o

destilador molecular centrífugo e o sistema dibutilftalato-dibutilsebacato para o destilador molecular de filme descendente, pois estes sistemas são ideais sob o ponto de vista termodinâmico.

Foi proposto um novo estudo no LDPS, que era fazer a simulação, agora com o sistema óleo de palma a fim de recuperar carotenos (pró-vitamina A), para ambos os destiladores moleculares e ainda, além da simulação, fazer o estudo experimental para convalidação dos dados obtidos via simulação. Obtiveram-se valores próximos a 30000 ppm para a concentração de carotenos via destilação molecular em um único estágio, partindo do óleo neutro e transesterificado, que apresentava em média 600 ppm de concentração de carotenos (Batistella e Maciel, 1998).

Com respeito à obtenção de álcoois de lanolina, optou-se por um processo inédito na literatura via destilação molecular. Porém, no decorrer dos estudos, só foi possível obter álcoois de lanolina de grau USP através de uma determinada rota química, garantindo sua viabilidade técnica, econômica e ambiental, já que é um produto de química fina. E, então, posteriormente a essa rota química, utilizou-se a destilação molecular a fim de obter álcoois de qualidade ainda superior, utilizados para determinados cosméticos.

## **I.2. OBJETIVOS**

Os objetivos deste trabalho são:

- Estudar a modelagem matemática feita para os destiladores moleculares por Batistella (1996), a fim de se familiarizar com o processo de destilação molecular e com o *software* desenvolvido para o sistema óleo de palma, na recuperação de carotenos (pró-vitamina A);
- Fazer um estudo, através de simulações, para otimizar tanto a vazão mássica de alimentação quanto a temperatura de operação, a fim de obter a concentração de carotenos perto dos 30000 ppm (pois estudos demonstraram que é em torno desse valor que se consegue chegar experimentalmente) em uma única etapa de destilação;
- Desenvolver um processo para a obtenção de álcoois de lanolina;

- Avaliar a purificação dos álcoois de lanolina através da destilação molecular;
- Mostrar que, muitas vezes, a matéria-prima necessita de uma preparação para poder ser utilizada na destilação molecular.

## **CAPÍTULO II**

### ***REVISÃO DA LITERATURA***

#### **II.1. INTRODUÇÃO**

Neste capítulo, serão apresentadas a definição do processo de destilação molecular, contribuições da literatura para a destilação molecular e para a obtenção de álcoois de lanolina e aplicações da destilação molecular.

#### **II.2. DEFINIÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR**

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

Assim, a destilação molecular encontrará utilidade na separação e purificação de materiais sensíveis termicamente ou de alto peso molecular (Erciyas et al., 1987).

Na destilação convencional, em qualquer instante, a superfície do destilando é uma amostra verdadeira do líquido (devido à alta turbulência presente na fase líquida) e a difusão das moléculas voláteis para a superfície é rápida em comparação com a velocidade de evaporação. Já na destilação molecular, o fluxo do líquido destilando é extremamente comportado; aí a

convecção devido à ebulição não existe, e a difusão é dificultada pela viscosidade alta e pelos pesos moleculares elevados. Para que a destilação molecular seja eficiente é necessário haver a renovação mecânica do filme superficial onde ocorre a evaporação. Isto pode ser feito de três formas: pela agitação vigorosa do líquido, pelo fluxo gravitacional ou pelo espalhamento mecânico do líquido (Perry e Chilton, 1980 e Batistella, 1996).

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

### II.3. CONTRIBUIÇÕES DA LITERATURA - DESTILAÇÃO MOLECULAR

Como já se sabe, a destilação é o único método para a separação de materiais sensíveis ao calor, de alto peso molecular, pela qual a decomposição térmica pode ser evitada ou reduzida a um mínimo. Com o desenvolvimento da química, a indústria química estava sentindo a necessidade de uma tecnologia nova para a purificação ou separação de tais substâncias. Esta foi a razão pela qual vários pesquisadores começaram a estudar os problemas teóricos e cinéticos e tentar fazer um *design* de um equipamento para a destilação molecular (Holló et al., 1971). O desenvolvimento do método começou perto da década de 1930, com o aparecimento de trabalhos publicados por Waterman e Nijholt (1927) que separou o óleo de côco, Burch (1928) que purificou resíduos de petróleo não destiláveis de alto peso molecular (óleos de Apiezon) e Hickman (1936) que produziu vitaminas a partir de óleos de peixe, utilizando um destilador de filme descendente.

Na década de 1940, foram feitas algumas revisões da literatura por Detwiler e Markley (1940), Todd (1943) e Hickman (1944) e novos equipamentos industriais foram desenvolvidos, como o destilador molecular de filme descendente com sistema de raspagem e o destilador

molecular centrífugo (Hickman, 1943), apresentando inúmeros processos aplicativos em destilação molecular, bem como detalhes mecânicos e operacionais dos equipamentos desenvolvidos.

Já na década de 1960, Burrows (1960) escreveu um livro sobre destilação molecular, onde apresentou a primeira modelagem, embora simples, do destilador molecular de filme descendente e Watt (1963) escreveu um livro sobre destiladores moleculares.

A primeira modelagem simplificada de um destilador molecular centrífugo foi apresentada por Greenberg (1972), onde considerava o fluxo de um líquido puro sobre a superfície cônica em rotação do destilador.

Holló et al. (1971) escreveram um livro, onde apresentaram as principais aplicações industriais da destilação molecular, dando ênfase, principalmente, na obtenção de óleos essenciais.

Maa e Tsay (1973) estudaram a eficiência de separação do destilador molecular, considerando os efeitos do resfriamento da superfície de evaporação, da não idealidade da mistura líquida introduzindo o coeficiente de atividade, e da depleção do composto mais volátil.

Foi demonstrado, experimentalmente, por Kawala (1974) que o coeficiente de separação é função da temperatura, mais do que da composição da mistura.

O processo de destilação molecular foi descrito por Perry e Chilton (1980), que apresentaram tópicos teóricos e alguns esquemas dos diversos equipamentos que são encontrados no mercado.

Na década de 1980, vários trabalhos foram realizados, a maioria deles na parte de modelagem, na introdução de novos conceitos, como o da propriedade anisotrópica da fase vapor (Kawala, 1983).

Nos trabalhos de modelagem dos processos de transporte em destiladores moleculares, Bhandarkar e Ferron (1988) deram o primeiro passo no sentido da completa caracterização da destilação em alto vácuo, descrevendo equações completas de balanços de massa, energia, e momentum, porém, utilizando a equação de Langmuir (1913) para o cálculo da taxa de evaporação. Essa foi a abordagem utilizada no trabalho de Batistella (1996).

Uma modelagem matemática para o destilador molecular com refluxo foi desenvolvida, pela primeira vez, por Ishikawa et al. (1992). Os resultados apresentaram consistência com os valores experimentais, porém, com alguns desvios, resultantes da ausência da equação de balanço de calor e da equação de balanço de massa bastante simplificada.

Lutisan e Cvengros (1995<sub>a</sub>) definiram um modelo uni-dimensional de destilação molecular baseado na simulação direta do método Monte Carlo. As velocidades da partícula, dentro do espaço de destilação, são calculadas pela aplicação do modelo desenvolvido. Utilizando os dados obtidos, pode-se determinar outras variáveis, dentre elas, densidade de partícula, frequência de colisão, livre percurso médio e temperatura cinética relacionada a um espaço particular no espaço de destilação. Foi feita também uma comparação da eficiência da destilação molecular, utilizando superfícies de evaporação côncavas e convexas.

Redmann et al. (1995) separam uma mistura de ácidos caprílicos livres e caprilatos de frutose, obtidos por biocatálise, através da destilação molecular. A temperatura e a pressão ótimas foram determinadas, devido à sensibilidade desses componentes ao calor.

Lutisan e Cvengros (1995<sub>b</sub>) estudaram o efeito da pressão do gás inerte no processo de destilação molecular. Foi desenvolvido um modelo uni-dimensional de destilação molecular para sistemas de dois componentes na presença de um gás inerte. O efeito da composição do líquido, a temperatura de evaporação, a temperatura de condensação, a distância entre o evaporador e o condensador, o arranjo do espaço de destilação e a pressão do gás inerte na transferência de massa e eficiência de separação foram discutidas neste trabalho.

Uma descrição do processo de destilação molecular foi feita por Batistella e Maciel (1996<sub>a</sub>), para mostrar as principais aplicações para processos químicos. Foi descrito o processo

de transferência do estágio líquido para ambos os destiladores moleculares: o de filme descendente e o centrífugo. O líquido flui no evaporador rotativo cônico do destilador centrífugo e no evaporador cilíndrico do destilador de filme descendente. As equações que caracterizam ambos processos são os balanços de massa, energia e momentum e a taxa de evaporação de Langmuir. As equações são desenvolvidas pelo método de diferenças finitas. Foi estudado, também, o efeito de vários parâmetros para sistemas binários. Foi realizada uma análise comparativa entre os equipamentos: destilador molecular de filme descendente e destilador molecular centrífugo.

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

Batistella e Maciel (1996<sub>b</sub>) mostraram análises de sensibilidade paramétrica da destilação molecular para os dois tipos mais importantes de equipamentos de destilação (centrífugo e de filme descendente).

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

Batistella e Maciel (1996<sub>c</sub>) avaliaram a aplicação da destilação molecular nas separações de produtos de química fina.

Uma análise comparativa entre ambos os equipamentos, enfatizando características particulares entre eles, como por exemplo, tempos relativos de destilação, condições e perfis de temperaturas, etc, foi feita por Batistella e Maciel (1996<sub>d</sub>). Este trabalho é inédito na literatura.

Batistella e Maciel (1997<sub>a</sub>) apresentaram uma comparação usando destiladores centrífugos operando em cascata e em refluxo.

Batistella e Maciel (1997<sub>b</sub>) obtiveram carotenos a partir do óleo de palma, utilizando um destilador de filme descendente.

Micov et al. (1997) derivaram equações de balanço para um destilador contínuo para uma mistura binária em um destilador de filme descendente. A relação da transferência de calor e massa no filme líquido nas superfícies de evaporação e condensação foram levadas em conta, assim como também, a transferência de massa na fase vapor.

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

Batistella et al. (1998) estudaram a modelagem do destilador molecular de filme descendente, validando-a com dados experimentais, para o sistema óleo de palma na concentração de carotenos.

A influência da introdução de uma peneira entre o evaporador e o condensador sobre a taxa de evaporação do destilador molecular foi mostrada por Lutisan et al. (1998). O estudo enfoca a melhora da composição do destilado, embora diminui a taxa de destilação, principalmente quando ocorre transferência física (respingo) do líquido destilado, do evaporador para o condensador.

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

Shimada et al. (1999) estudaram a produção contínua do lipídeo estruturado contendo ácidos gama-linoleicos e caprílicos. Devido às várias reações químicas que acontecem no decorrer do processo, a destilação foi empregada para separar o óleo transesterificado da mistura da reação. Observou-se que, nenhum glicerídeo foi encontrado no destilado e o óleo transesterificado foi recuperado como resíduo.

Cvengros e Filistein (1999) minimizaram o problema associado com o contaminante PCB presente nos óleos minerais usando a destilação molecular.

#### **II.4. CONTRIBUIÇÕES DA LITERATURA - ÁLCOOIS DE LANOLINA**

Um número reduzido de referências foi encontrado na literatura a respeito da produção de álcoois de lanolina, e as poucas referências disponíveis tinham limitações quanto ao uso de produtos tóxicos, caros, de baixo rendimento, de difícil operação, etc (Truter, 1956). As principais referências estão discutidas a seguir.

Drekter e Conrad (1942) utilizaram um processo de saponificação com hidróxido de bário e assim foi possível recuperar a fração de isocolesterol por tratamento com acetona quente, separando-o dos sabões de bário. A fração de colesterol foi extraída do filtrado, já seco, usando metanol quente, cristalizando os colesteróis com etanol.

Vaterrodt et al. (1951) apresentaram um processo onde se opera com pressões um pouco acima de 1 atm, com elevadas temperaturas (115°C), onde fizeram a saponificação com 75-85% de NaOH, utilizando-se álcool isopropílico. Depois, os sabões de sódio foram convertidos em sabões de cálcio, com a adição de um excesso de CaCl<sub>2</sub>, seguindo de neutralização e extração dos álcoois de lanolina com cetonas.

Von Rudloff (1951) utilizou uma solução de uréia para separar os álcoois alifáticos dos álcoois totais. Conseguiu-se separar apenas 21%.

A Societé Anon. d'Innovation Chimiques (1970) desenvolveu um método para obtenção de álcoois de lanolina através da hidrólise da lanolina com hidróxido de lítio e extraída com diclorometano. O rendimento foi baixo, obtendo um produto com coloração escura e alto índice de acidez, além de utilizar reagente caro e solvente tóxico.

O processo, desenvolvido neste trabalho, apresentou melhor desempenho em relação aos processos descritos anteriormente, obtendo a maioria dos itens de caracterização dos álcoois de lanolina dentro das especificações, com uso de materiais baratos e de reduzida toxicidade, com baixo grau de complexidade operacional, com uso de equipamentos convencionais e elevado rendimento: 92%.

## II.5. APLICAÇÕES DA DESTILAÇÃO MOLECULAR

Abaixo estão mostradas algumas das aplicações da destilação molecular (Batistella, 1996):

- Aplicações em análise química para identificação de compostos em uma mistura (Myher, 1993).
- Destilação de produtos industriais sintéticos com pontos de ebulição elevados como plastificadores, dímeros de ácidos graxos, separação de mono e di-glicerídios (Holló et al., 1971 e Perry e Chilton, 1980).
- Participação em etapas de síntese de produtos farmacêuticos como na produção de ranitidina (CODETEC, 1992).
- Produção da vitamina A a partir dos  $\alpha$ ,  $\beta$ -carotenos obtidos do óleo de palma (Ooi et al., 1994 e Batistella et al., 1998) e do óleo da fruta da palmeira buriti (CODETEC, 1992).
- Produção da vitamina E a partir dos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  tocoferóis obtidos do destilado de desodorização do óleo de soja (DDOS) (CODETEC, 1992).
- Produção da vitamina K (Hickman, 1943).

- Purificação de óleos de silicões de alto peso molecular (Rees, 1980).
- Purificação e fracionamento de óleos essenciais (Holló et al., 1971)
- Separação de produtos de alto peso molecular derivados do petróleo, como por exemplo, os óleos de Apiezon (Burch, 1928, Holló, et al., 1971 e Rees, 1975).

## II.6. CONCLUSÕES

Destilação molecular é um processo que foi desenvolvido para permitir a purificação de produtos sensíveis termicamente ou de alto peso molecular. A destilação molecular é um tipo particular de evaporação, que leva em conta o conceito do percurso livre médio e onde se tem altas taxas de destilação por área destilante, reduzindo, assim, o tempo de exposição do produto ao calor do processo. A principal característica dessa tecnologia é a pressão ser extremamente baixa, em torno de  $10^{-3}$  mmHg. Com isso, a temperatura de destilação também será reduzida, o que impedirá a decomposição do material durante o processo. Os estudos de destilação molecular tiveram início na década de 40 com Hickmann, e até hoje existem ainda poucos trabalhos realizados que esclareçam de forma completa todos os pontos envolvidos neste processo. Este assunto faz parte de uma das linhas de pesquisas do LDPS/FEQ/UNICAMP e, devido à grande aceitação deste tema, pretende-se continuar estudando-o cada vez mais profundamente.

## **CAPÍTULO III**

### ***PRÁTICA COM O PROCESSO DA DESTILAÇÃO MOLECULAR: MODELAGEM, PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA E OPERAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS***

#### **III. 1. INTRODUÇÃO**

Neste capítulo serão descritas atividades de prática e conhecimento: do simulador já existente (DISMOL), a níveis de modelagem matemática do processo de destilação molecular e das variáveis nele envolvidas, tanto para o destilador molecular de filme descendente como para o destilador molecular centrífugo; da preparação da matéria-prima antes de entrar no destilador e da operação dos destiladores. Neste capítulo houve a familiarização com todos esses itens, sendo que o estudo da parte da modelagem matemática foi baseado em Batistella (1996).

#### **III.2. DESTILADOR MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE**

Um equipamento típico de destilação molecular de filme descendente está mostrado esquematicamente na figura III.1. A parte principal do destilador consiste de um evaporador e de um condensador, ambos cilíndricos e concêntricos (Batistella, 1996). A distância entre as paredes do evaporador e do condensador são da ordem de 2 a 5 cm, em cujo espaço físico existe vácuo, normalmente da ordem de  $10^{-4}$  a  $10^{-3}$  mmHg. O evaporador pode ou não ser aquecido internamente. O condensador é dotado de uma camisa para circulação de fluido de resfriamento, normalmente água. Todo o sistema é evacuado por bombas de alto vácuo. Para se conseguir alto vácuo é necessário empregar duas ou mais bombas de vácuo em série. O vácuo final é obtido

com bombas de difusão de Langmuir. Num segundo estágio de vácuo, usam-se bombas rotativas mecânicas seladas a óleo, as quais operam com pressões da ordem de  $10^{-1}$  mmHg. A capacidade do sistema de vácuo, em  $m^3/s$ , depende da taxa de destilação do destilador molecular. As dimensões principais desse equipamento são da ordem de 10 cm de altura para escala de laboratório até 5 metros de altura para escala industrial (Batistella e Maciel, 1994).

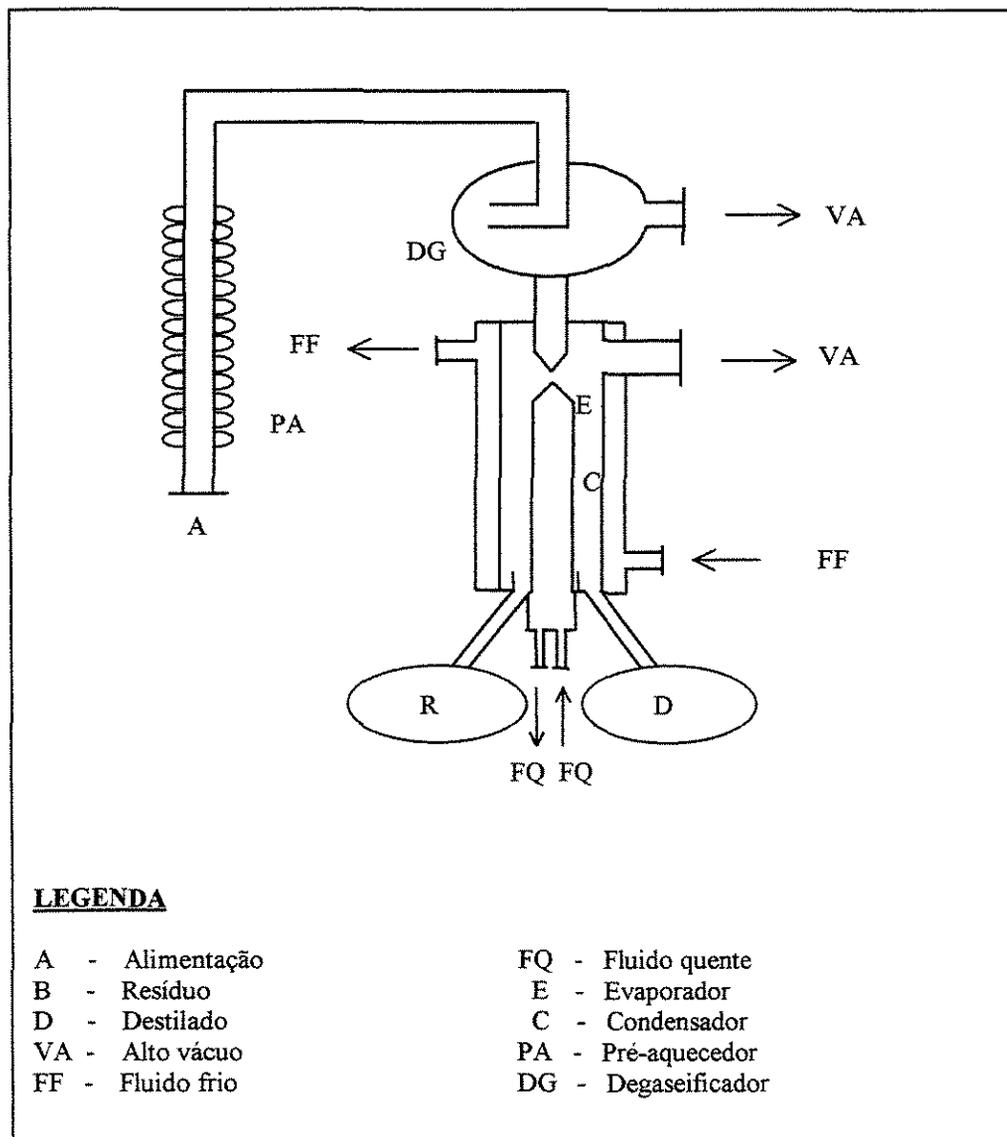


Figura III.1. Esquema simplificado de um destilador molecular de filme descendente (Kawala e Stephan, 1989).

O destilador molecular de filme descendente se utiliza da força da gravidade e de um sistema de agitação para que o líquido destilante flua eficientemente através do evaporador. O destilador de filme descendente deve operar na posição vertical.

No destilador molecular de filme descendente (figura III.1), o líquido, após ser degaseificado, entra pela parte superior do equipamento onde é espalhado sobre a superfície de evaporação através de um eficiente sistema de agitação o qual promove agitação e distribuição durante todo o percurso do líquido destilante, cujo perfil de velocidade de escoamento está apresentado na figura III.2. O sistema de agitação praticamente toca a superfície de evaporação, garantindo, desta forma, a formação de uma fina camada de líquido sobre o evaporador. Esta condição é fundamental para que a relação área de evaporação por volume destilante seja a máxima possível. O aquecimento do evaporador é feito pelo líquido térmico que circula pela jaqueta (lado mais externo do destilador). O condensador é composto por um sistema de serpentinas em vidro, colocado na parte central do destilador por onde circula um fluido frio (no caso, água). Na parte inferior do destilador existe um sistema de chicanas que separa o líquido destilado (condensado) do líquido concentrado (que não evaporou). A partir deste ponto, cada corrente vai para um determinado recipiente. Todo o sistema, inclusive estes recipientes, operam sob alto vácuo.

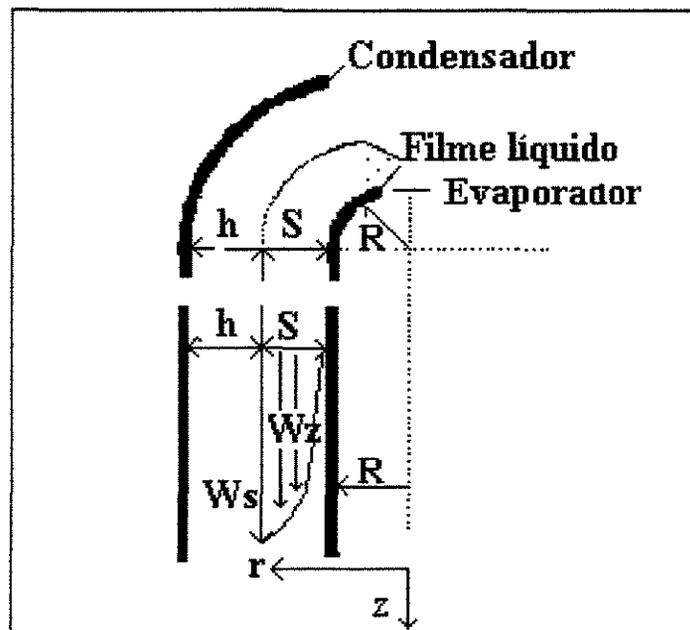


Figura III.2. Perfil do escoamento do líquido destilante e coordenadas.

## III.2.1. MODELAGEM MATEMÁTICA

### III.2.1.1 PERFIL DE VELOCIDADE

A figura III.2 apresenta a distribuição da velocidade num filme líquido fluindo descendente na superfície do evaporador de um destilador molecular de filme descendente. Esse perfil de velocidade se refere ao escoamento laminar e isotérmico de um filme. Em muitos casos de destilação molecular, o líquido destilante é altamente viscoso e, assim, o número de Reynolds é pequeno. Pode-se assumir nessas hipóteses que praticamente nenhuma onda é formada na superfície do filme descendente (Kawala e Stephan, 1989). Sob tais condições, o perfil de velocidade no filme é dado pela equação (Stephan, 1988):

$$W_z = \frac{g\rho}{\eta} S^2 \left[ \frac{r-R}{S} - \frac{1}{2} \left( \frac{r-R}{S} \right)^2 \right] \quad (\text{III.1})$$

sendo que  $r$  varia na faixa de  $R < r < R+S$ , e onde  $\eta$  e  $\rho$  representam a viscosidade e a densidade médias do líquido destilante, respectivamente.

O perfil de velocidade  $W_z$  do filme líquido é usado nas equações de balanço de massa e energia para o cálculo dos perfis de concentração e de temperatura, respectivamente, e também para o cálculo do tempo de retenção do líquido no destilador (tempo de destilação).

A taxa do fluxo de massa do líquido ( $\dot{m}$ ) é dado por:

$$\dot{m} = \frac{2\pi R g \rho^2}{3\eta} S^3 \quad (\text{III.2})$$

Para o cálculo da espessura do filme líquido em um dado ponto do evaporador do equipamento, o fluxo de massa do vapor ( $\dot{G}$ ), que é obtido a partir da equação da continuidade do filme evaporando, deve ser levado em consideração:

$$\frac{dm}{dz} + 2\pi R \dot{G} = 0 \quad (\text{III.3})$$

ou

$$m = m_0 - 2\pi R \int_{z_0}^z \dot{G} dz \quad (\text{III.4})$$

Substituindo-se a equação III.4 na equação III.2, tem-se a expressão para a espessura do filme:

$$S = \left[ 3\eta \left( \frac{m_0}{2\pi R g \rho^2} - \frac{1}{g \rho^2} \int_{z_0}^z \dot{G} dz \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III.5})$$

Essa equação é usada no cálculo do perfil de velocidade e nas equações de balanço de massa e energia como a variável independente de integração dessas equações.

### III.2.1.2. TAXA DE EVAPORAÇÃO DA SUPERFÍCIE SOB VÁCUO

A taxa efetiva da evaporação superficial é obtida da teoria cinética dos gases, levando-se em conta as propriedades anisotrópicas do vapor (Kawala, 1983). A equação para a taxa foi derivada de uma modificação do modelo de Burrows (1960). A modificação está baseada na suposição de que a propriedade anisotrópica das moléculas vaporizadas perde sentido se o número de colisões for maior que dois (Kawala e Stephan, 1989). Considerando isto, a equação da taxa é dada por:

$$\dot{E}_i = C_i P_i^{sat} \left( \frac{M_i}{2\pi R_g T} \right)^{\frac{1}{2}} \left[ 1 - (1-F) \left( 1 - e^{-\frac{h}{k\beta}} \right)^B \right] \quad (\text{III.6})$$

onde,

$$F = \frac{A_k}{A_k + A_v} \quad (\text{III.7})$$

Resultados experimentais (Kawala, 1983) indicam que a melhor concordância entre experimentos e modelo é obtida quando a equação III.6 for usada com  $B = 5$ . O grau de anisotropia,  $k$ , da fase vapor no espaço entre o evaporador e o condensador é dado pela equação III.8 (Kawala e Stephan, 1989):

$$\log k = 0,2F + 1,38(F + 0,1)^4 \quad (\text{III.8})$$

A equação da taxa de evaporação é utilizada no cálculo da espessura do filme líquido e nas condições de contorno nos balanços de massa e energia. No balanço de massa, a taxa de evaporação provoca um gradiente de concentração de todos os componentes na superfície de evaporação do líquido, enquanto que no balanço de energia a taxa de evaporação provoca um gradiente de temperatura na superfície de evaporação. A partir da equação da taxa pode-se determinar a quantidade de destilado e a quantidade de resíduo resultantes na destilação e, também, a composição local do destilado.

### III.2.1.3. PERFIL DE TEMPERATURA NA CAMADA LÍQUIDA

A entalpia de vaporização de um líquido escoando sobre a superfície do evaporador sem aquecimento e evaporando sob vácuo é suprida pela energia contida internamente nas camadas do líquido. A evaporação ocorre na superfície livre do líquido e o calor requerido é suprido pelas camadas interiores do líquido por condução e convecção. Isto produz um gradiente radial de temperatura no líquido. Ainda mais, um gradiente axial de temperatura também ocorre, o que provoca alteração na taxa de evaporação. O fluxo de calor devido à convecção natural é pequeno e pode ser desprezado (Kawala e Stephan, 1989).

A temperatura no líquido obedece à equação de Fourier-Kirchhoff, a qual tem a seguinte forma em coordenadas cilíndricas para fluxo de calor estacionário (somente fluxo vertical do líquido e transferência de calor axial desprezível):

$$W_z \frac{\partial T}{\partial z} = \alpha \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right] \quad (\text{III.9})$$

Esta equação representa o balanço de energia para um sistema multicomponente e fornece os perfis de temperatura no filme líquido, que permite calcular a taxa de evaporação e da composição local do destilado, além de tornar possível a avaliação da máxima temperatura que o produto foi exposto.

A condição inicial e as condições de contorno são:

$$1) T = T_0 \quad \text{para } z = 0 \quad \text{e} \quad R \leq r \leq R+S \quad (\text{III.10})$$

$$2) \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (\text{evaporador sem aquecimento}) \quad (\text{III.11})$$

ou  $\left. \begin{array}{l} \\ T = T_w \quad (\text{evaporador com aquecimento}) \end{array} \right\} \text{ para } r = R \text{ e } 0 \leq z \leq L \quad (\text{III.12})$

$$3) \frac{\partial T}{\partial r} = - \frac{\sum (E_i \Delta H_i^{vap})}{\lambda} \quad \text{para } r = R+S \quad \text{e} \quad 0 \leq z \leq L \quad (\text{III.13})$$

### III.2.1.4. PERFIL DE CONCENTRAÇÃO NA CAMADA LÍQUIDA

Na destilação de misturas multicomponentes, a taxa de evaporação na superfície é rápida comparada com a taxa de difusão do filme líquido o que, adicionalmente, resulta numa distribuição de concentração radial e axial.

A concentração na camada líquida para uma mistura multicomponente pode ser expressa pela seguinte equação (válida para difusão axial e fluxos radial e circular desprezíveis):

$$Wz \frac{\partial C_i}{\partial z} = D_i \left( \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} \right) \quad (\text{III.14})$$

Esta equação representa o balanço de massa de uma mistura multicomponente, onde a transferência de massa é representada pela difusividade mássica ( $D$ ), e fornece os perfis de concentração no filme líquido e, também, a concentração final do resíduo, sendo possível avaliar a taxa de evaporação e o fator de separação local.

A condição inicial e as condições de contorno são:

$$1) C_i = C_{i0} \quad \text{para } z = 0 \quad \text{e} \quad R \leq r \leq R+S \quad (\text{III.15})$$

$$2) \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \quad \text{para } r = R \quad \text{e} \quad 0 \leq z \leq L \quad (\text{III.16})$$

$$3) \frac{\partial C_i}{\partial r} = - \frac{E_i - X_i \left( \sum E_j \right)}{D_i} \quad \text{para } r = R+S \quad \text{e} \quad 0 \leq z \leq L \quad (\text{III.17})$$

### III.2.1.5. COMPOSIÇÃO LOCAL DO DESTILADO

A composição local do destilado,  $Y$ , pode ser calculada através da equação:

$$Y_i = \frac{E_i / M_i}{\sum_{j=1}^n (E_j / M_j)} \quad (\text{III.18})$$

onde  $n$  é o número de componentes do líquido destilante.

A partir da composição local do destilado é possível determinar a composição média da corrente efluente do destilador molecular e também obter o fator de separação local, permitindo, assim, avaliar o grau máximo de separação e analisar se a separação foi a desejada, ou seria necessário mudar as condições de processo, ou mesmo, utilizar mais de um estágio.

### III.2.1.6. FATOR DE SEPARAÇÃO LOCAL

O fator de separação local,  $\gamma$ , pode ser calculado através da equação:

$$\gamma_i = \frac{Y_i}{I - Y_i} \frac{I - C_i}{C_i} \quad (\text{III.19})$$

onde  $C_i$  representa a concentração em fração molar do componente  $i$  na superfície de evaporação.

Com o fator de separação local é possível obter o valor do fator de separação geral, bem como avaliar o poder de separação do equipamento. Analisando-o paralelamente com o valor da temperatura ao longo da destilação, pode-se tirar informações para a otimização da temperatura na destilação de forma a obter o melhor fator de separação possível, sem comprometer a estabilidade térmica dos componentes.

### III.2.2. RESOLUÇÃO NUMÉRICA DO SISTEMA DE EQUAÇÕES

As equações diferenciais parciais (III.9) a (III.17) são resolvidas numericamente por um método implícito das diferenças finitas (Carnahan et al., 1969). Este método se apresentou extremamente estável e consistente para o sistema de equações em estudo (Batistella, 1996).

A espessura do filme foi dividido em 200 intervalos iguais, enquanto que o comprimento do evaporador foi dividido em 100 intervalos iguais.

O sistema de equações resultantes das equações III.9 a III.17 em diferenças finitas é resolvido da seguinte forma: para cada valor de  $z$ , o valor de  $r$  variará de  $r = R$  (parede do evaporador) até  $r = R+S$  (superfície de evaporação). Dessa forma é gerado um conjunto de  $\frac{[(R+S) - S]}{\Delta r} + 1$  equações independentes. Essas equações apresentam coeficientes que geram uma matriz tridiagonal, a qual é facilmente resolvida pelo método de eliminação de Gauss (Carnahan et al., 1969).

### III.2.2.1. ALGORITMO

O sistema de equações representando a modelagem do destilador molecular de filme descendente pode ser resolvido, simplificada, da seguinte forma:

- 1- Resolução da equação III.6
- 2- Resolução da equação III.5
- 3- Resolução da equação III.1
- 4- Resolução do sistema de equações em diferenças finitas geradas pelas equações III.9 a III.13
- 5- Resolução do sistema de equações em diferenças finitas geradas pelas equações III.14 a III.17
- 6- Incrementar o valor de  $r$  em  $\Delta r$
- 7- Retornar ao passo 4 até  $r = R+S$
- 8- Incrementar o valor de  $z$  em  $\Delta z$
- 9- Retornar ao passo 1 até  $z = L$
- 10- Fim

### III.3. DESTILADOR MOLECULAR CENTRÍFUGO

Um equipamento típico de destilação molecular centrífuga é mostrado esquematicamente na figura III.3. O fluxo de materiais através do destilador é mostrado esquematicamente na figura III.4. A cúpula que envolve o destilador geralmente é em vidro e tem por finalidade

básica isolar o processo do meio externo, permitindo o vácuo. Apresenta-se também como um condensador complementar, resfriado a ar.

No destilador molecular centrífugo (figura III.3), o líquido a ser destilado é aquecido até a temperatura de alimentação, degaseificado em um recipiente anterior ao destilador e entra no evaporador. O líquido é conduzido por um tubo até o centro do rotor, onde apresenta uma cavidade para melhor espalhar o líquido. Pela força centrífuga gerada pela rotação do disco, o líquido destilante é espalhado na forma de uma película muito fina, onde é parcialmente evaporado. O vapor gerado é condensado no condensador, e na parte inferior do destilador é coletado e retirado do sistema. O líquido restante sobre o evaporador é conduzido até as bordas do rotor, e então é coletado por uma calha concêntrica ao rotor e retirado do sistema, conforme nota-se nas figuras III.3 e III.4.

O condensador tem a forma de um disco, de diâmetro próximo ao do evaporador, e normalmente fica a uma distância média de alguns centímetros do evaporador cônico. Através de uma chicana simples, a água circula pelo condensador. O evaporador tem o formato de um disco cônico, onde está fixo na base por meio de rolamentos e sistema de gaxetas e movido por um motor elétrico conferindo um movimento de rotação. O evaporador (rotor) é aquecido por radiação de um calefator elétrico, que dispõe de isolantes térmicos laterais e posteriores para melhor conservar o calor.

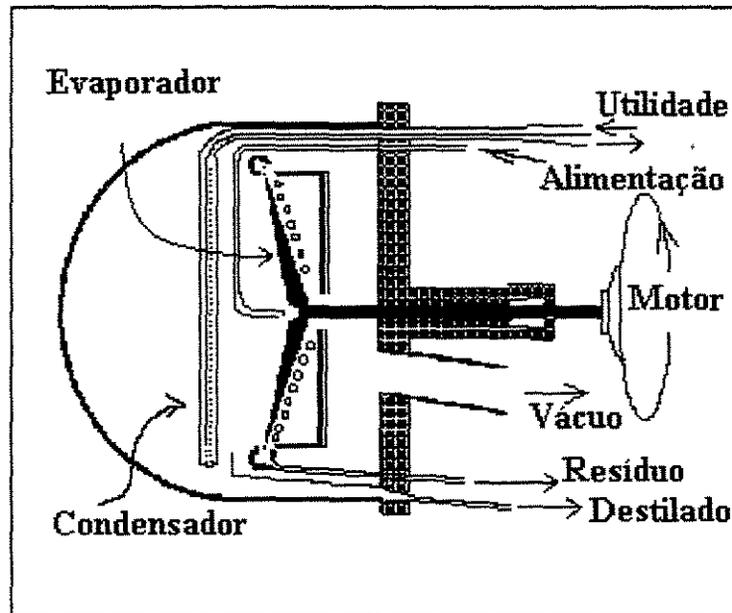


Figura III.3. Esquema de um destilador molecular centrífugo

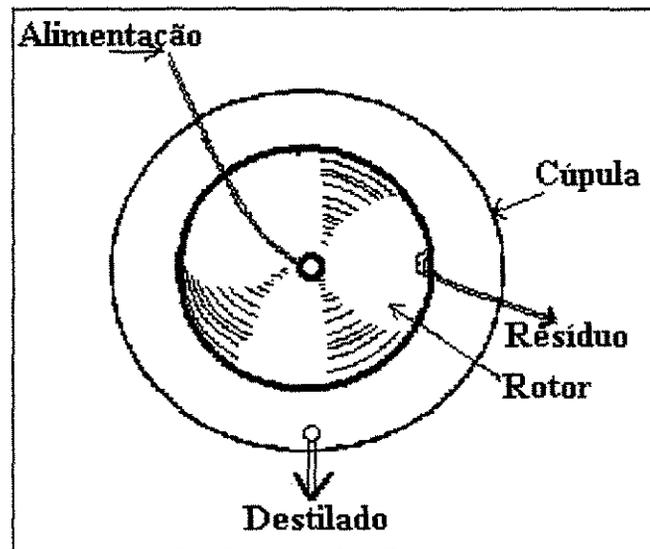


Figura III.4. Fluxo de materiais num destilador centrífugo

Uma vez que o líquido destilante é mantido no evaporador pela força centrífuga, a operação é independente da força de gravidade (Bruin, 1969), e o rotor pode ser horizontal ou vertical. Um ângulo conveniente para os destiladores pequenos (evaporadores de 12 a 36 in de diâmetro) é com o evaporador inclinado para cima com um ângulo próximo a  $45^\circ$ , para facilitar

o escoamento das correntes efluentes. Os rotores dos destiladores de maior porte giram em eixo vertical (Perry e Chilton, 1980).

O sistema de vácuo é obtido do mesmo modo que para o destilador molecular de filme descendente, tendo que atingir vácuo da ordem de  $10^{-4}$  mmHg.

### III.3.1. MODELAGEM MATEMÁTICA

#### III.3.1.1. PERFIS DE VELOCIDADES E ESPESSURA DO FILME

As equações dos perfis de velocidades mostram o comportamento do escoamento da corrente destilante e fornecem informações para os cálculos da espessura do filme líquido e dos balanços de massa e energia.

A figura III.5 apresenta esquematicamente o evaporador e seus sistema de coordenadas.

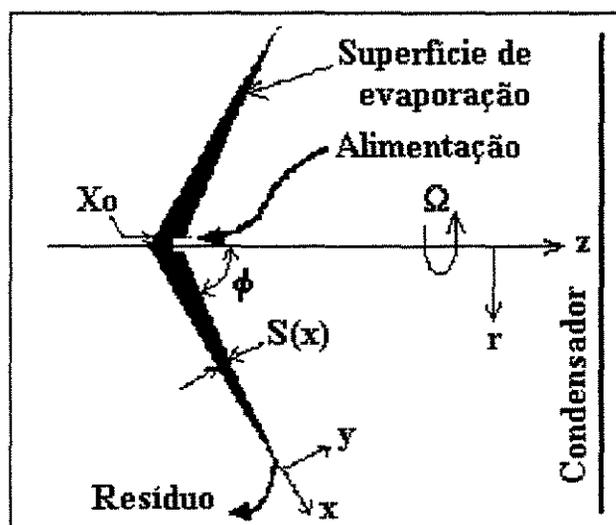


Figura III.5. Esquema do evaporador e suas coordenadas.

A figura III.5 apresenta a distribuição do líquido na superfície do evaporador. Isso mostra que a velocidade do escoamento depende fundamentalmente da posição em que o líquido se encontra no rotor, bem como da sua posição na camada do filme.

A equação da continuidade para o líquido escoando em um filme muito fino no sistema de coordenadas conforme figura III.5 é:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{u}{x} - \frac{v \cot \phi}{x} = 0 \quad (III.20)$$

onde  $u$  e  $v$  são velocidades nas direções  $x$  e  $y$  respectivamente. Geralmente, assume-se simetria axial. A equação III.20 pode ser obtida de uma figura de forma cilíndrica baseada no sistema  $(z, r)$  reescrevendo os operadores diferenciais no sistema  $(x, y)$ , onde  $x = z \cos \phi + r \sin \phi$  e  $y = z \sin \phi - r \cos \phi$  (Bhandarkar e Ferron, 1988).

As condições de contorno são:

$$1) u = u_0 \quad \text{para } x = x_0 \text{ (alimentação)} \quad (III.21)$$

$$2) v = 0 \quad \text{para } y = 0 \quad (III.22)$$

A equação de movimento é simplificada assumindo que:

- 1) o filme líquido apresentando um desenvolvimento pleno, assume perfil de velocidade para estado estacionário em  $x > x_0$ ;
- 2) os gradientes de pressão do líquido são negligenciáveis;
- 3) efeitos gravitacionais são desprezíveis;
- 4) variações da temperatura, concentração e viscosidade são pequenas através do filme (na direção  $y$ ).

A viscosidade cinemática média é assumida como sendo:

$$\bar{\nu}(x) = \frac{\int_0^{S(x)} \nu(x, y) dy}{S(x)} \quad (III.23)$$

Com certeza, essas considerações também são justificadas pelo fato que o filme líquido é muito fino comparada a dimensão do evaporador ( $S(x) \ll L$ ) (Emslie, 1958), e assim, pode-se escrever a equação de momento simplificada.

$$\bar{v}(x) \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = -\Omega^2 x \text{sen}^2(\phi) \quad (\text{III.24})$$

com as seguintes condições de contorno:

$$1) \quad u = 0 \quad \text{para} \quad y = 0 \quad (\text{III.25})$$

$$2) \quad \frac{\partial u}{\partial y} = 0 \quad \text{para} \quad y = S(x) \quad (\text{III.26})$$

Integrando analiticamente a equação III.24 obtém-se a equação de velocidade na direção x:

$$u = \frac{\Omega^2 x y \text{sen}^2 \phi}{\bar{v}} \left( \frac{-y}{2} + S \right) \quad (\text{III.27})$$

A velocidade média é definida por:

$$\bar{u} = \frac{\int_0^S u dy}{S} \quad (\text{III.28})$$

então:

$$\bar{u} = \frac{S^2 \Omega^2 x \text{sen}^2 \phi}{3\bar{v}} \quad (\text{III.29})$$

A velocidade na direção y pode ser determinada através da equação III.20 conhecendo-se a equação III.27:

$$v = \frac{\Omega^2 y^2 \text{sen}^2 \phi}{\bar{v}} \left[ \frac{y}{3} - \left( S + \frac{x \Delta S}{2 \Delta x} \right) \right] \quad (\text{III.30})$$

A espessura do filme líquido escoando sobre o rotor pode ser determinado usando-se a equação de balanço de massa e a equação de velocidade III.29, obtendo-se a seguinte expressão final:

$$S = \left[ \frac{\left( m_o - \sum_{x=x_o}^x \left( \sum_{j=1}^n E_j \right) \pi \Delta x \sin \phi (2x + \Delta x) \right)}{\frac{\pi \rho \Omega^2 x \sin^2 \phi}{3\nu} (2x \sin \phi - S \cos \phi)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III.31})$$

### III.3.1.2. TAXA DE EVAPORAÇÃO NA SUPERFÍCIE SOB VÁCUO

A taxa de evaporação na superfície de um líquido sob condições de alto vácuo é dada pela equação de Langmuir (1913):

$$E_i = C_i P_i^{sat} \left( \frac{M_i}{2\pi R_g T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.32})$$

Esta equação é precisa se o número de moléculas retornando ao evaporador após colisões é negligenciável. Isto é verdade quando a pressão de operação é aproximadamente  $10^{-3}$  mmHg ou menos, e quando a condensação do destilado é completa (condensador de alta eficiência).

A equação da taxa de evaporação fornece informação a respeito da quantidade destilada e composição do vapor, além de permitir a resolução das equações de balanços.

### III.3.1.3. PERFIL DE TEMPERATURA NA CAMADA LÍQUIDA

De acordo com a figura III.5, a equação de balanço de energia fornece:

$$u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} = \alpha \left( \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{1}{x} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\cot \phi}{x} \frac{\partial T}{\partial y} \right) \quad (\text{III.33})$$

com as seguintes condições de contorno:

$$1) T = T_o \quad \text{para } x = x_o \quad (III.34)$$

$$2) T = T_w \text{ (temperatura do rotor)} \quad (III.35)$$

ou } para  $y = 0$

$$\frac{\partial T}{\partial y} = 0 \text{ (rotor isolado)} \quad (III.36)$$

$$3) \frac{\partial T}{\partial r} = -\left[1 + (S')^2\right]^{\frac{1}{2}} \frac{\sum (E_i \Delta H_i^{vap})}{\lambda} \quad \text{para } y = S(x) \quad (III.37)$$

onde  $S'$  é dado pela equação:

$$S' = \frac{\Delta S}{\Delta x} \quad (III.38)$$

Deve ser observado que o fluxo de calor devido à radiação pode ser desprezado, uma vez que a superfície dos óleos usualmente destilados em equipamentos de alto-vácuo tem baixa emissividade (aproximadamente 0,5) e ainda, as temperaturas envolvidas são usualmente moderadas (Bhandarkar e Ferron, 1988).

O perfil de temperatura fornece informações sobre o comportamento térmico nas diversas camadas que compõe o filme destilante, bem como os valores da temperatura superficial, fundamental para o cálculo da taxa de evaporação e da concentração superficial.

### III.3.1.4. PERFIL DE CONCENTRAÇÃO NA CAMADA LÍQUIDA

De acordo com a figura III.5, a equação de balanço de massa fornece:

$$u \frac{\partial C_i}{\partial x} + v \frac{\partial C_i}{\partial y} = D_i \left( \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} + \frac{1}{x} \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{\cot \phi}{x} \frac{\partial C_i}{\partial y} \right) \quad (\text{III.39})$$

com as seguintes condições de contorno:

$$1) C_i = C_{i0} \quad \text{para} \quad x = x_0 \quad (\text{III.40})$$

$$2) \frac{\partial C_i}{\partial y} = 0 \quad \text{para} \quad y = 0 \quad (\text{III.41})$$

$$3) \frac{\partial C_i}{\partial r} = - \left[ 1 + (S')^2 \right]^{1/2} \frac{E_i - X_i \left( \sum_{j=1}^n E_j \right)}{\rho D_i} \quad \text{para} \quad y = S(x) \quad (\text{III.42})$$

onde  $S'$  é dado pela equação III.38.

A equação III.39 representa o balanço de massa de uma mistura multicomponente, onde a transferência de massa é representada pela difusividade mássica,  $D$ .

As equações de perfis de concentração mostram o comportamento das composições nas diversas camadas do filme destilante, bem como a concentração superficial, permitindo o cálculo da taxa de evaporação. No final do processo de destilação, é possível obter a composição média do resíduo através do perfil de concentração.

### III.3.1.5. COMPOSIÇÃO LOCAL DO DESTILADO

Com o conhecimento da composição do destilado é possível calcular a composição média da corrente final de destilado (o vapor gerado ao longo de todo evaporador) após integração da superfície de evaporação.

A composição local do destilado,  $Y$ , pode ser calculada através da equação:

$$Y_i = \frac{E_i / M_i}{\sum_{j=1}^n (E_j / M_j)} \quad (III.43)$$

onde  $n$  é o número de componentes do destilando.

### III.3.1.6. FATOR DE SEPARAÇÃO LOCAL

Conhecendo-se o fator de separação local é possível saber a eficiência de separação no decorrer da destilação em relação aos vários componentes do sistema.

O fator de separação local,  $\gamma$ , pode ser calculado através da equação:

$$\gamma_i = \frac{Y_i}{1 - Y_i} \frac{1 - C_i}{C_i} \quad (III.44)$$

onde  $C_i$  representa a concentração em fração molar do componente  $i$  na superfície de evaporação.

### III.3.2. SOLUÇÃO NUMÉRICA DO SISTEMA DE EQUAÇÕES

As equações III.33 a III.42 são transformadas em equações diferenciais e resolvidas através de um método de diferenças finitas implícito (Carnahan et al., 1969). Esse método mostrou ser convergente e muito estável para o sistema de equações apresentado.

A espessura do filme foi dividido em 200 intervalos iguais, e o comprimento do evaporador foi dividido em 100 intervalos iguais.

O sistema de equações resultantes das equações III.33 a III.42 em diferenças finitas é resolvido da seguinte forma: para cada valor de  $x$  o valor de  $y$  variará de  $y = 0$  (parede do evaporador) até  $y = S$  (superfície de evaporação). Dessa forma, é gerado um conjunto de  $\frac{S}{\Delta y} + 1$  equações independentes. Essas equações apresentam coeficientes que geram uma matriz tridiagonal, a qual é facilmente resolvida pelo método de eliminação de Gauss (Carnahan et al., 1969).

### III.3.2.1. ALGORITMO

O sistema de equações representante da modelagem do destilador molecular centrífugo pode ser resolvido, simplificada, da seguinte forma:

- 1- Resolução da equação III.32
- 2- Resolução da equação III.31
- 3- Resolução das equações III.27, III.30 e III.29
- 4- Resolução do sistema de equações em diferenças finitas geradas pelas equações III.33 a III.38
- 5- Resolução do sistema de equações em diferenças finitas geradas pelas equações III.39 a III.42
- 6- Incrementar o valor de  $y$  em  $\Delta y$
- 7- Retornar ao passo 3 até  $y = S$
- 8- Incrementar o valor de  $x$  em  $\Delta x$
- 9- Retornar ao passo 1 até  $x = L$
- 10- Fim

### III.4. TRABALHO EXPERIMENTAL - METODOLOGIA A SER SEGUIDA

Sempre quando se quer utilizar o processo de destilação molecular, é necessário seguir alguns passos. Dentre eles: a preparação da matéria prima, a necessidade da simulação a fim de

conhecer o sistema e estabelecer melhores condições de operação do equipamento, a operação em si do equipamento, quais são os controles operacionais que se fazem necessários e quais são as estratégias de operação, dentre outros cuidados, sem deixar de lado o pós-destilação molecular, que é a parte do armazenamento do material já destilado.

Essa metodologia a ser seguida vale para ambos os destiladores moleculares. Vai depender de vários fatores, a escolha do destilador. Pode-se também usar ou não o aquecimento na corrente de alimentação (Batistella, 1996).

#### **III.4.1. PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA - ETAPA ANTERIOR À DESTILAÇÃO MOLECULAR**

Na maioria das vezes, este processo de preparação da matéria-prima se faz necessário, por esta não estar em condições de ser introduzida no destilador molecular. Essa matéria prima pode conter sólidos, como por exemplo, restos de materiais em óleos que resultam da extração em plantas, e deve, então, ser submetida a uma filtração a fim de eliminá-los. Ou pode apresentar compostos muito voláteis à pressão de operação utilizada no processo de destilação molecular (da ordem de  $10^{-3}$  mmHg), como por exemplo, água, solventes, sendo necessário, então, remover esses voláteis da matéria-prima através de uma evaporação simples em pressões reduzidas, pois assim não irão interferir no processo. Ou ainda a matéria prima pode apresentar compostos de peso molecular elevado, como por exemplo, o óleo de palma, necessitando transformar estes compostos pesados em compostos mais leves, através de reações químicas, facilitando e até mesmo permitindo o uso do processo da destilação molecular em condições mais brandas.

O sabão também é outro contaminante que pode estar presente na matéria-prima que já foi tratada. Isto também vai interferir na destilação molecular, portanto, sua eliminação por completo deve ser feita por meio de lavagens ou através do uso de *sorbamol*.

A presença de gases na corrente a ser destilada não tem tanto problema, pois estes serão eliminados no degaseificador.

Se, por um acaso, tratamentos muito complexos terão de ser feitos, às vezes a destilação molecular torna-se inviável ou até mesmo impraticável. Isso vai depender de cada caso, o qual terá de ser muito bem estudado.

#### **III.4.2. SIMULAÇÃO DOS DESTILADORES - ESTABELECEM AS MELHORES CONDIÇÕES DE PROCESSO.**

A simulação é utilizada em ambos os destiladores para prever as melhores condições de operação, a fim de atingir o resultado desejado. Isso economiza tempo e direciona os ensaios experimentais. A simulação é bem vinda, pois a destilação molecular é um processo muito sensível às variáveis de operação, como temperatura, concentração, pressão, vazão, o que é explicado pela alta taxa de destilação presente no equipamento e pelo reduzido tempo de residência do material a ser destilado. E, ainda, através da simulação, é possível avaliar os tempos de contato do material nas altas temperaturas do evaporador, podendo, dessa forma, estabelecer novas condições de processo para que a decomposição térmica do material por tempo de exposição seja mínima. Mas, para se ter idéia de quanto o material sofreu decomposição térmica, isso só poderá ser avaliado após os ensaios experimentais, pois o simulador não leva em consideração o efeito da decomposição térmica. De uma maneira geral, quanto maior o tempo de contato, maiores são os efeitos de decomposição térmica. Desta forma, é fundamental observar esta variável para obter uma concentração tal que não prejudique a qualidade do material por decomposição. A relação é direta: quanto maior a concentração desejada, maior será o tempo de destilação e, conseqüentemente, maior o tempo de contato. É importante salientar que, através de uma simples simulação não é possível se chegar ao melhor tempo de contato, pois este deve ser obtido via ensaios experimentais. O ideal é trabalhar com a simulação e experimentalmente para que um dado enriqueça o outro (Batistella, 1999).

#### **III.4.3. COMO COLOCAR EM FUNCIONAMENTO O DESTILADOR MOLECULAR**

Após a preparação da matéria-prima e feitas as simulações para estabelecer as melhores condições do processo, parte-se para o experimento da destilação molecular.

Para dar a partida no destilador, é preciso seguir vários passos, enumerados a seguir. Isto serve tanto para o destilador molecular de filme descendente quanto para o destilador molecular centrífugo.

1. No sistema de resfriamento da bomba difusora e no condensador, deve-se circular água;
2. Ligar módulo de destilação na corrente elétrica;
3. Ligar sistema de vácuo, composto pela bomba mecânica de dois estágios;
4. Ligar sistema de aquecimento do evaporador e ajustar a temperatura de aquecimento;
5. Ligar sistema de agitação do evaporador;
6. Ajustar a temperatura da alimentação;
7. Estabelecer o valor da vazão de alimentação;
8. Colocar nitrogênio líquido no *trap* do sistema de vácuo, a fim de que a pressão chegue ao valor de  $10^{-3}$  mmHg;
9. Ligar bomba difusora, quando a pressão do destilador atingir, com as bombas mecânicas, valores inferiores a  $10^{-1}$  mmHg;
10. Esperar até o vácuo atingir valores de  $10^{-3}$  mmHg;
11. Ligar a bomba dosadora, iniciando, assim, a destilação molecular.

#### III.4.4. MONITORAMENTO DA OPERAÇÃO DA DESTILAÇÃO MOLECULAR

Durante a operação da destilação molecular, tudo tem que ser monitorado. Assim, será possível corrigir os desvios dos valores ajustados, caso existam, já que os resultados da simulação não levam em conta a não idealidade da matéria-prima, como por exemplo, a presença de voláteis em altas proporções ou mesmo taxas de alimentação elevadas, que excedem às limitações do equipamento.

Serão citados, agora, os cuidados que devem ser tomados:

- Prestar sempre atenção no valor do vácuo, com o cuidado de estar estável na pressão exigida pelo processo;
- Prestar sempre atenção na temperatura de destilação, observando se o desvio está muito grande;

- Verificar se não há entupimentos nos tubos que levam tanto o destilado quanto o concentrado para seus recipientes coletores;
- não esquecer de abastecer o *trap*, sempre que for necessário, com fluido frio;
- não deixar faltar água de resfriamento para o condensador e bomba difusora;
- isolar a bomba difusora (por meio das válvulas) antes de quebrar o vácuo do sistema, pois esta bomba opera com pressões menores que  $10^{-1}$  mmHg, pressões maiores que este valor a danificaria;
- sempre verificar os níveis de óleo das bombas e mancais do sistema do evaporador;

#### **III.4.5. VARIÁVEIS DO PROCESSO**

Os ensaios experimentais de destilação devem retirar o maior número possível de informações. Quando se tem inúmeras variáveis de processo para serem analisadas, o que se faz é fixar todas as variáveis de operação, com exceção de uma, para um grupo de ensaio. Através do simulador, estabelece-se uma faixa onde a variável a ser estudada será alterada. Com isso, consegue-se saber qual a influência desta variável no comportamento do destilador. O mesmo faz-se com todas as outras variáveis, obtendo, então a caracterização geral do processo. Feito isso, pode-se escolher as melhores condições de operação para tal sistema.

#### **III.4.6. ANÁLISE DAS CORRENTES EFLUENTES**

As correntes efluentes, concentrado e destilado, são analisadas por cromatógrafos, refratômetros, entre outros, a fim de determinar a concentração destas, podendo assim, avaliar as condições de processo utilizadas.

#### **III.4.7. ARMAZENAMENTO DAS AMOSTRAS**

Nesta etapa, deve-se ter cuidado em onde armazenar as amostras colhidas no experimento da destilação molecular. Na maioria das vezes, estas amostras devem ser estocadas sob refrigeração, evitando portanto, algum tipo de decomposição, seja térmica ou luminosa.

## III.5. OBTENÇÃO DE CAROTENOS DO ÓLEO DE PALMA VIA DA DESTILAÇÃO MOLECULAR

### III.5.1. PREPARAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA

Participei desta etapa, juntamente com o aluno de doutorado César Batistella (Batistella, 1999).

Como já descrito anteriormente, a maioria das matérias-primas devem ser tratadas antes de serem introduzidas no destilador molecular. Agora, será apresentado mais um exemplo, o óleo de palma, do qual podem-se obter os carotenos, que são pró vitamina A, isto quer dizer que, *in vivo* se transformam em vitamina A.

A seguir serão apresentadas as etapas da preparação do óleo de palma para destilação molecular.

#### III.5.1.1. NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA

O óleo de palma bruto apresenta de 2 a 3% de ácidos graxos livres. E essa porcentagem já causaria um grande problema na reação de transesterificação (próxima etapa), pois o reagente básico utilizado nesta reação seria desativado. Desta forma, faz-se necessário a etapa de neutralização do óleo de palma, a fim de chegar a valores em torno de 0,3% de ácidos graxos livres.

Então, foi feita uma reação de neutralização, que transformam os ácidos em sabões, e estes são removidos por centrifugação seguida de lavagem, a fim de minimizar o conteúdo de sabão. Trata-se, ainda, com *sorbamol*, para garantir a eliminação dos resíduos de sabão. Seca-se a vácuo e filtra-se para a remoção do *sorbamol* utilizado.

O diagrama seguinte (figura III.6), resume o processo de neutralização:

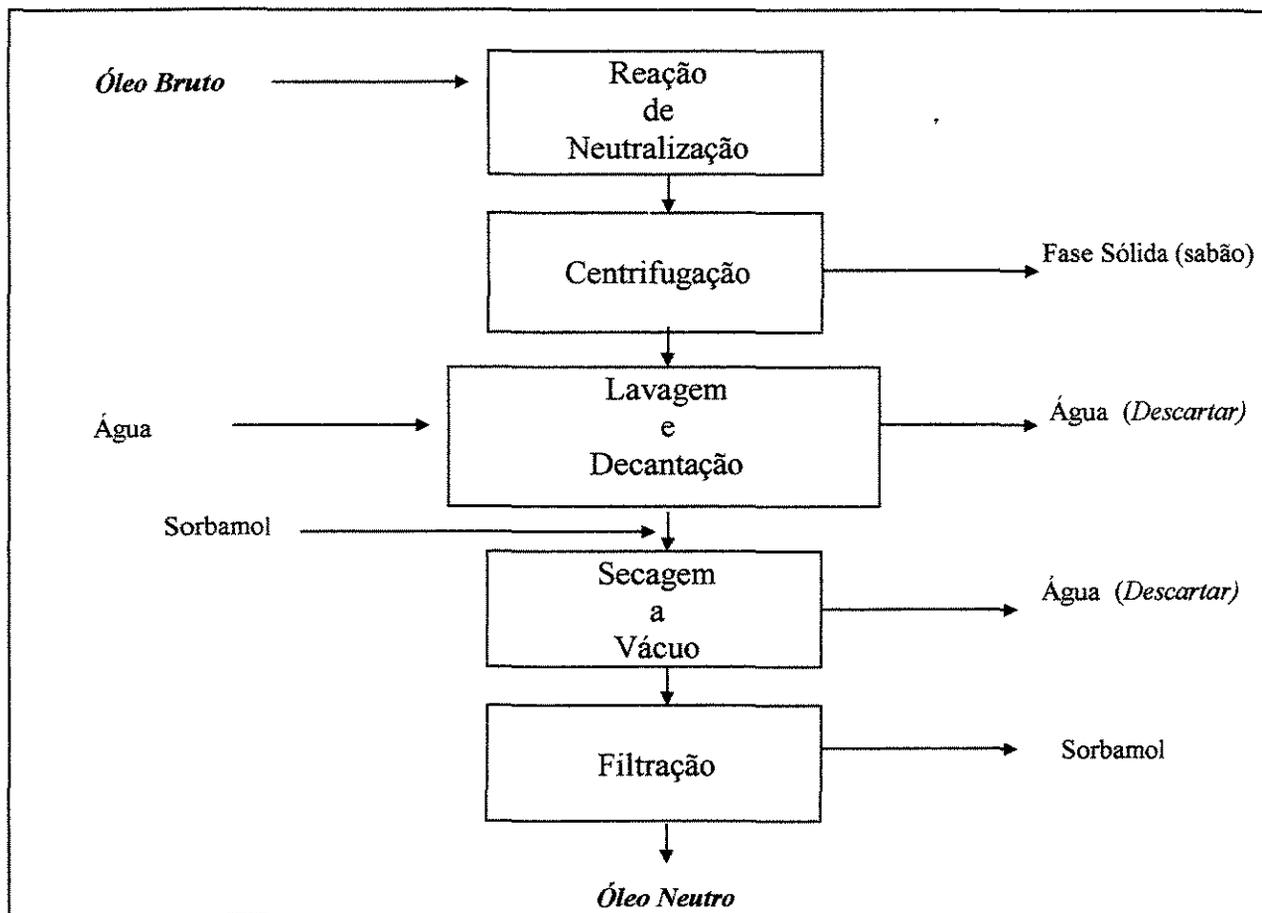


Figura III.6. Diagrama do processo de neutralização do óleo de palma.

Utilizando-se este processo, a conversão foi de 98% e a perda de carotenos foi de 3%. Por esse processo de neutralização, a acidez livre do óleo de palma reduziu-se a 0,3% e, portanto, será possível, agora utilizá-lo na próxima etapa, a reação de transesterificação.

### III.5.1.2. TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA

O óleo de palma é composto por elementos de alto peso molecular, como por exemplo, os glicerídeos, que possuem peso molecular na faixa de 700 a 1000 e, desta forma, seria necessário temperaturas altíssimas para conseguir-se concentrar os carotenos o que, no final, os decomporia, já que se tratam de produtos sensíveis termicamente.

Então, o que se deve fazer, é quebrar essas moléculas de glicerídeos em ésteres mais leves derivados destes, para que a destilação molecular seja eficiente, pois ésteres mais leves exigem menor temperatura de evaporação para a pressão do processo ( $10^{-3}$  mmHg).

Através de uma reação de transesterificação, é possível transformar os glicerídeos em componentes mais leves, os ésteres etílicos, que possuem peso molecular na faixa de 240 a 350, permitindo e até facilitando a destilação, pois o peso molecular dos ésteres gerados são ainda menores que o peso molecular dos carotenos, que é 537.

A reação de transesterificação é feita conforme mostra o diagrama da figura III.7:

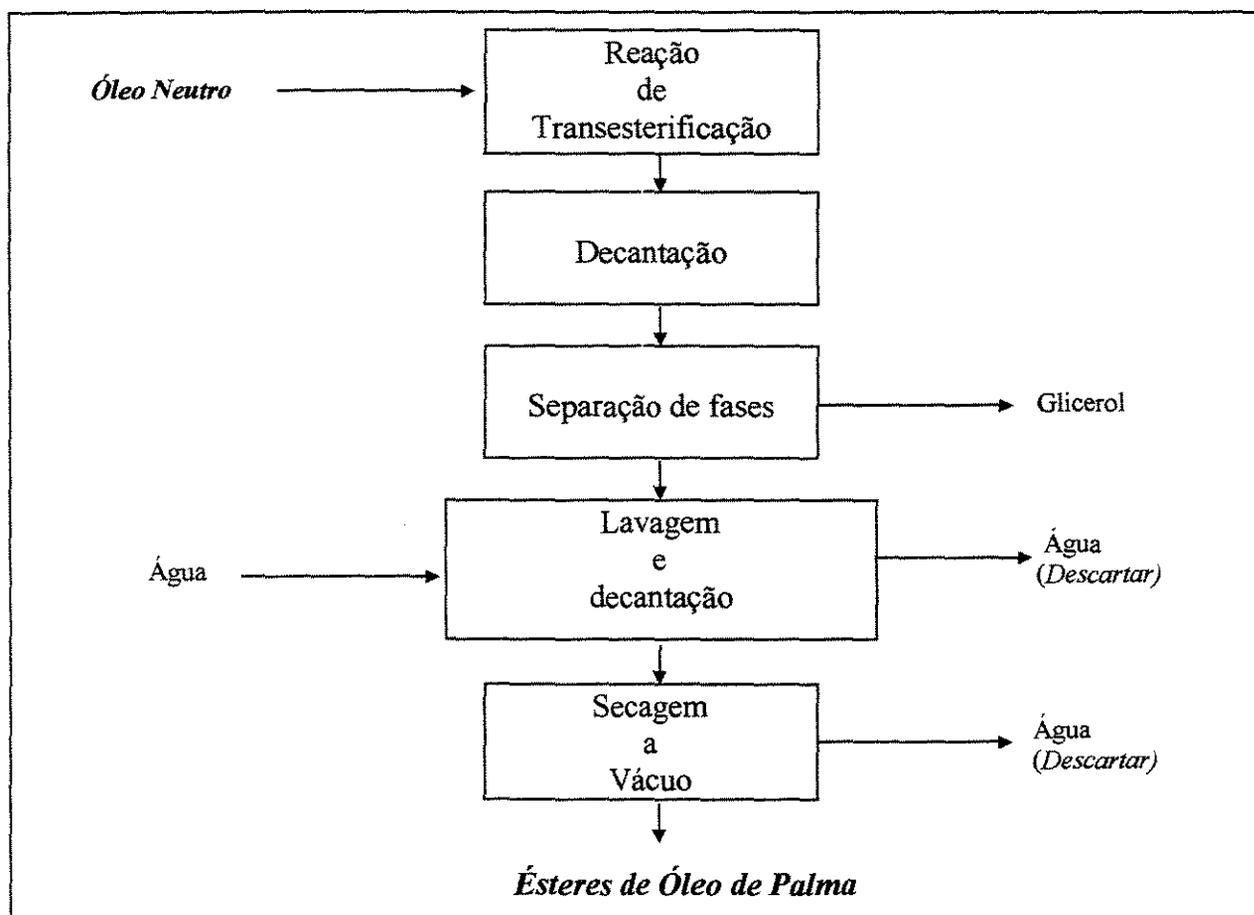


Figura III.7. Diagrama do processo de transesterificação do óleo de palma.

Como pode ser observado na figura III.7, os glicerídeos sofrem uma reação com álcool etílico e com a ajuda de um reagente básico se transformam em ésteres etílicos. Após essa reação, os gliceróis são removidos do meio reacional através da decantação. Depois disso, é feita a lavagem para eliminação completa do reagente básico, do etanol e dos sabões. Seca-se a vácuo a fim de eliminar os materiais voláteis (como a água e o etanol) antes da destilação molecular. Assim, a destilação molecular terá um maior desempenho, se estas etapas forem bem feitas.

A conversão do processo escolhido é bem alta, pois as reações feitas em tempos reduzidos, apresentaram uma conversão global em ésteres etílicos de 93%. Neste mesmo intervalo de tempo, a conversão dos triglicerídeos (compostos de maior peso molecular) chegou aos 98%, com perdas de carotenos de 4%.

### **III.6. CONCLUSÕES**

Na primeira parte deste capítulo, foi feita uma breve revisão da literatura, usando como base a tese de Batistella (1996), onde se encontra a modelagem rigorosa de ambos destiladores moleculares: o de filme descendente e o centrífugo. Assim, foi possível aprender bastante sobre o processo de destilação molecular, pois com a modelagem se conhece as variáveis do processo, direcionando melhor o trabalho experimental.

A metodologia apresentada mostra as principais etapas para um bom desempenho do trabalho experimental com a destilação molecular. Procurou-se cercar todos os problemas, ou melhor, a maioria destes, que se encontram no decorrer do processo. Mas, estudando outros processos, pode ser que esta metodologia seja alterada ou melhorada. Ficou evidente que, para os processos aqui estudados, um pré-tratamento da matéria-prima foi fundamental para um bom desempenho da destilação molecular.

Na preparação do óleo de palma foi necessário fazer a neutralização do óleo bruto, depois fazer a transesterificação do óleo neutro e, somente então, partir para a destilação

molecular, propriamente dita. Feito isso, foi possível concentrar, os carotenos de 600 ppm (concentração inicial) a 30000 ppm (concentração obtida via destilação molecular).

De acordo com a metodologia geral apresentada do processo da destilação molecular (item III.4), após a preparação da matéria prima, neste caso o óleo de palma, vem a simulação de ambos destiladores moleculares para estabelecer as melhores condições de processo para o sistema óleo de palma e, finalmente, o experimento da destilação molecular, a análise das correntes concentrado e destilado e o armazenamento destas. Toda esta metodologia, entre outros estudos, estão bem detalhados na tese de doutorado do aluno César Batistella (Batistella, 1999).

## CAPÍTULO IV

### ***ESTUDOS DE SIMULAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE CONDIÇÕES OPERACIONAIS OTIMIZADAS PARA A RECUPERAÇÃO DE $\beta$ - CAROTENO ( PRÓ-VITAMINA A) DO ÓLEO DE PALMA***

#### **IV.1. INTRODUÇÃO**

Neste capítulo serão realizadas simulações para determinar condições operacionais otimizadas para a recuperação de  $\beta$  - carotenos (pró-vitamina A) do óleo de palma, para ambos os destiladores moleculares: de filme descendente e centrífugo. Estes dados são extremamente úteis para a operação prática do equipamento.

#### **IV.2. SIMULAÇÃO**

O simulador utilizado é o DISMOL desenvolvido na tese de mestrado de Batistella (1996) por meio da modelagem matemática dos perfis de concentração e de temperatura no filme líquido sobre o evaporador, conhecendo-se as velocidades de escoamento e taxa de evaporação. Como resultados, têm-se as concentrações e as taxas de saída das correntes destiladas e concentradas, a taxa de evaporação e o tempo de destilação. O simulador também permite análises comparativas entre os destiladores moleculares centrífugo e de filme descendente, além de permitir analisar os efeitos de aquecimento ou adiabático da destilação além de outros parâmetros de processo. Para tanto, o simulador necessita de propriedades do sistema a ser estudado como a pressão de vapor, entalpia, peso molecular, difusividade mássica e composição dos componentes envolvidos, e da densidade, condutividade térmica, capacidade calorífica e o livre percurso médio da mistura. Quanto ao equipamento, é necessário saber suas

dimensões, a taxa a ser alimentada e a sua temperatura de aquecimento. Quanto mais precisos forem os dados de propriedades do sistema, melhor será o resultado avaliado, principalmente a pressão de vapor dos componentes (Batistella et al., 1998).

Para se fazer uma simulação, utilizando-se o simulador anteriormente citado, DISMOL, é necessário entrar com todos os dados do material a ser destilado, no caso, o óleo de palma transesterificado, que possui a seguinte composição: 91.33% de ésteres etílicos de óleo de palma, 2.0% de triglicerídeos, 2.6% de diglicerídeos, 3.9% de monoglicerídeos, 100 ppm de tocoferóis e 600 ppm de carotenos.

Aqui serão apresentados resultados de simulações feitas para otimizar tanto a temperatura de operação quanto a vazão de alimentação. É importante ressaltar que o simulador não leva em conta os efeitos de decomposição térmica, mas como já se sabe que a concentração determinada experimentalmente é de aproximadamente 30000 ppm (Batistella e Maciel, 1998), se se obtiver valores muito superiores a este, significa que a decomposição térmica está ocorrendo.

### **IV.3 DESTILADOR MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE**

#### **IV.3.1. RESULTADOS**

Os gráficos a seguir correspondem aos estudos feitos a fim de otimizar a temperatura de operação e a vazão de alimentação para o destilador molecular de filme descendente. A capacidade deste destilador é de 2,0 kg/h.

A porcentagem da destilação refere-se ao caminho do filme líquido no evaporador, ou seja, é igual a zero no ponto da alimentação e será igual a 100% na saída do destilador.

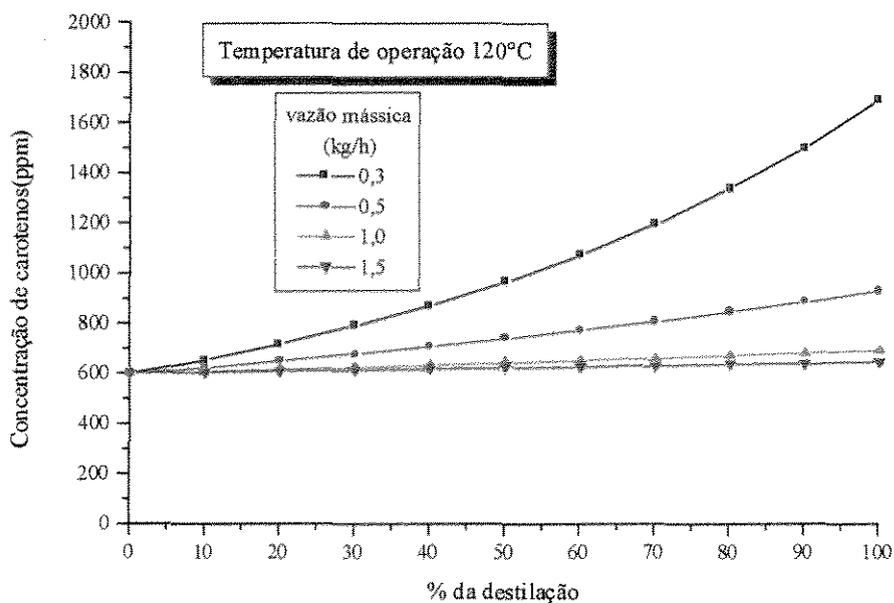


Figura IV.1: Variação da concentração de carotenos (ppm) versus a porcentagem da destilação para várias vazões mássicas a 120°C.

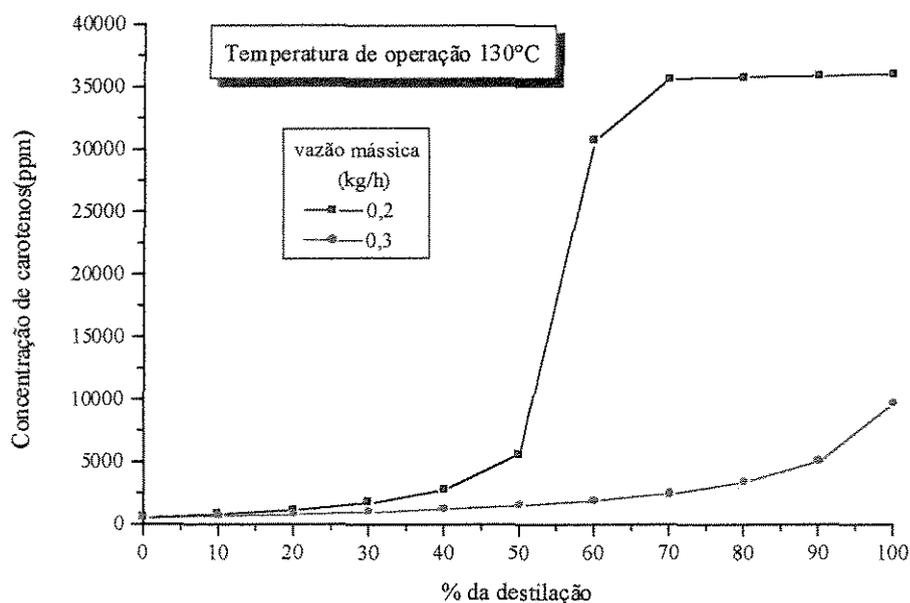


Figura IV.2: Variação da concentração de carotenos (ppm) versus a porcentagem da destilação para várias vazões mássicas a 130°C.

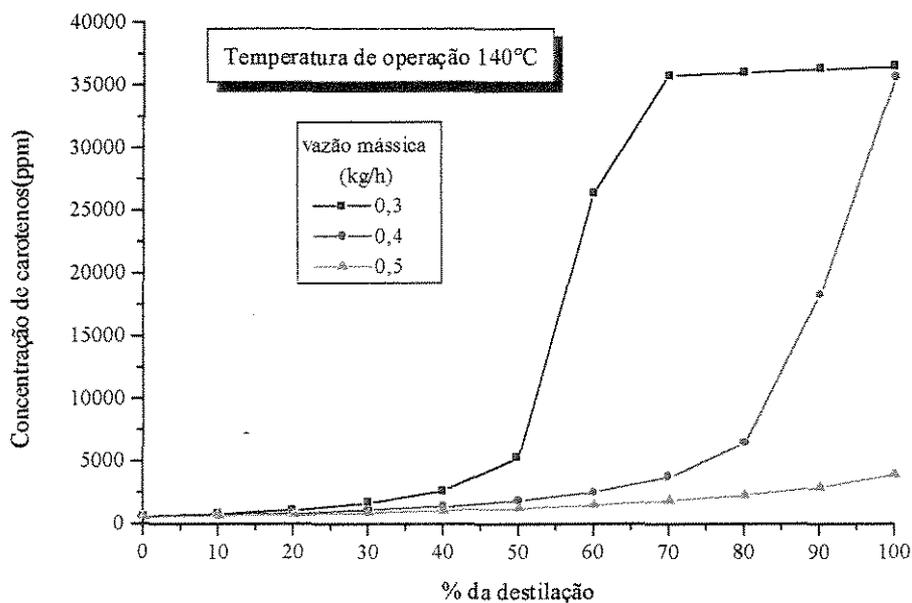


Figura IV.3: Variação da concentração de carotenos (ppm) versus a porcentagem da destilação para várias vazões mássicas a 140°C.

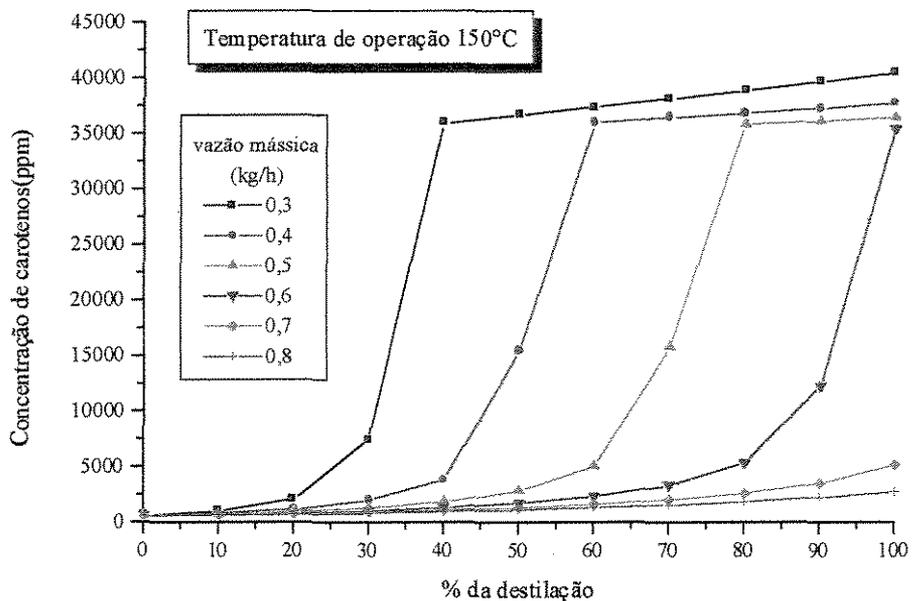


Figura IV.4: Variação da concentração de carotenos (ppm) versus a porcentagem da destilação para várias vazões mássicas a 150°C.

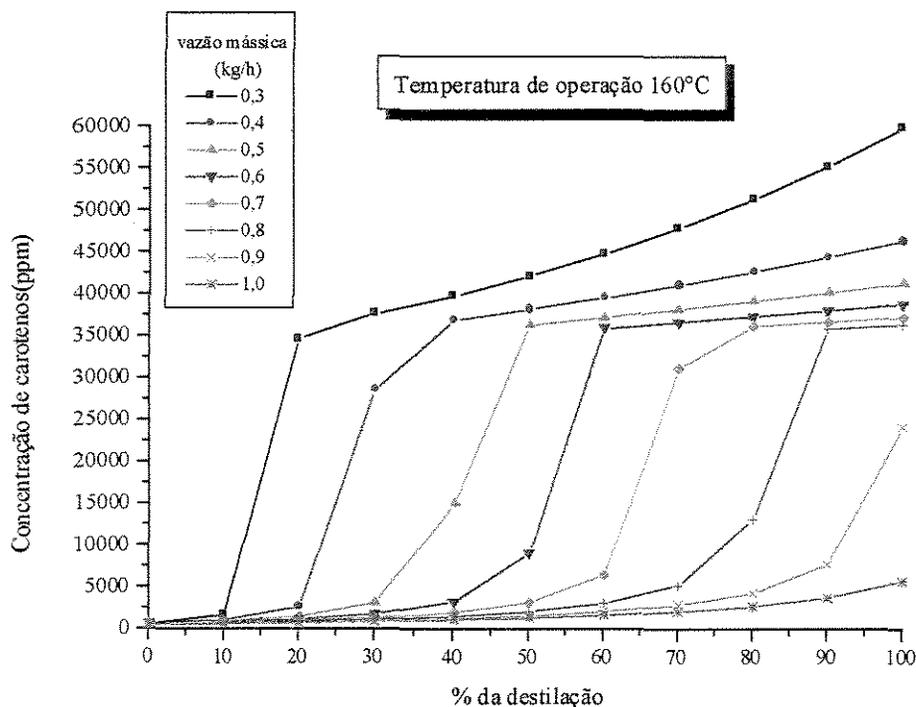


Figura IV.5: Variação da concentração de carotenos (ppm) versus a porcentagem da destilação para várias vazões mássicas a 160°C.

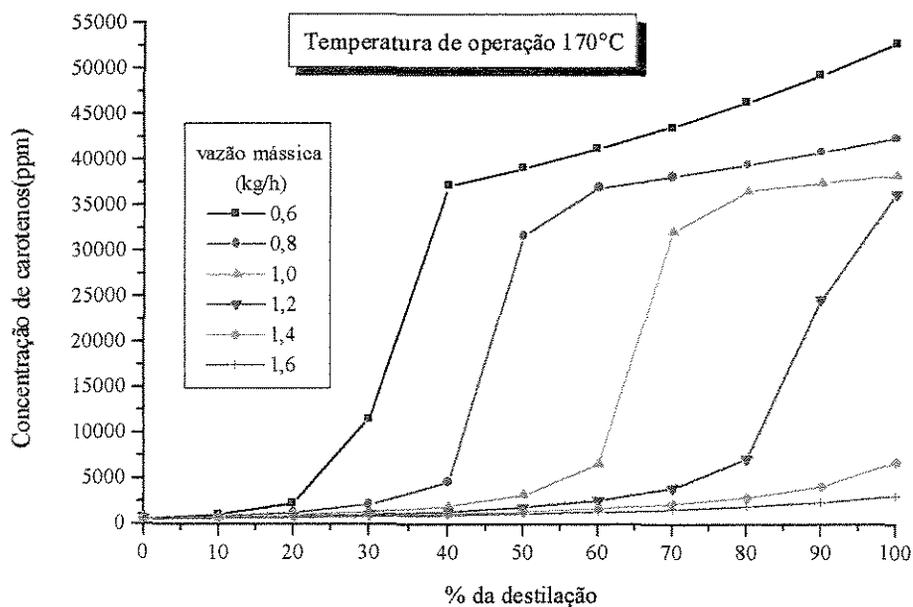


Figura IV.6: Variação da concentração de carotenos (ppm) versus a porcentagem da destilação para várias vazões mássicas a 170°C.

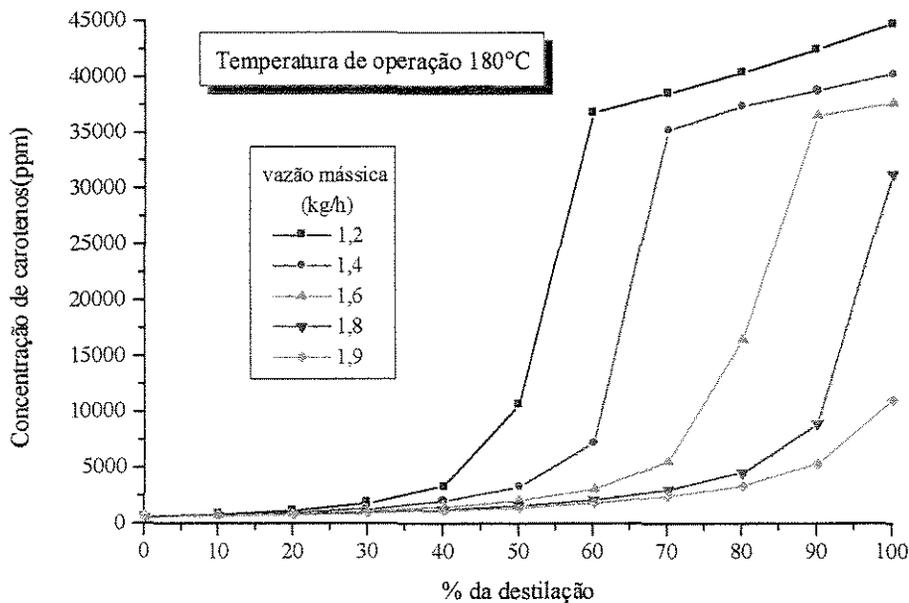


Figura IV.7: Variação da concentração de carotenos (ppm) *versus* a porcentagem da destilação para várias vazões mássicas a 180°C.

Experimentalmente, para o destilador molecular de filme descendente, as destilações foram feitas em temperaturas de 150 a 180°C e taxa de alimentação de 0.4 a 2.0 kg/h. A concentração inicial de carotenos foi de 600 ppm. O concentrado, rico em carotenos, foi analisado em um espectrofotômetro UV-visível para determinação de carotenos, com concentração aproximadamente igual a 30000 ppm. O material destilado, rico em ésteres etílicos, apresentou concentração de carotenos reduzida: menor que 3 ppm (Batistella e Maciel, 1998). Tendo estes dados experimentais como base, pode ser feita uma análise das figuras obtidas via simulação, a fim de otimizar a temperatura de operação e a vazão de alimentação para o destilador molecular de filme descendente.

Faz-se, então, uma análise das figuras apresentadas (figuras IV.1 a IV.7), observa-se em cada uma das figuras que a concentração de carotenos diminui à medida que a vazão mássica de alimentação aumenta, para uma mesma temperatura. Nestas figuras, observa-se também que, a uma temperatura de 120°C (figura IV.1), nem com vazões muito pequenas consegue-se alcançar a concentração desejada, que é de aproximadamente 30000 ppm. Já, a uma temperatura de 130°C (figura IV.2), somente com uma vazão muito pequena, 0.2 kg/h, chega-se à concentração

desejada, apesar que experimentalmente é impossível se trabalhar com esta vazão, devido à limitação do equipamento. A 140°C (figura IV.3), chega-se à concentração desejada em vazões iguais a 0.3 e 0.4 kg/h, o que ainda é difícil de se obter experimentalmente. A partir de 150°C (figura IV.4), a concentração desejada é alcançada com vazões de 0.3 a 0.6 kg/h, o que começa a ser possível de se obter experimentalmente. A 160°C (figura IV.5), observa-se que para uma vazão de 0.3 kg/h, até chegar aos 100% da destilação, a concentração atingida chega ao valor de 59803 ppm, o que nos leva a crer que já deva estar ocorrendo decomposição térmica, pela avaliação experimental onde verificou-se que o tempo de destilação foi acima de 5 minutos (Batistella, 1999) e para vazões de 0.4 a 0.8 kg/h consegue-se chegar na concentração desejada. A 170°C (figura IV.6), observa-se que para uma vazão de 0.6 kg/h, até chegar aos 100% da destilação, a concentração atingida chega ao valor de 52741 ppm, o que nos leva, também, a crer que já deva estar ocorrendo decomposição térmica e para vazões de 0.8 a 1.2 kg/h consegue-se chegar na concentração desejada. E, finalmente, a 180°C (figura IV.7), com vazões de 1.2 a 1.8 kg/h, consegue-se alcançar a concentração desejada.

No geral, é observado sempre que no início da destilação quase nada é concentrado. Conforme a destilação vai caminhando a concentração de carotenos, na fase líquida, vai aumentando. É possível observar um salto na concentração de carotenos. Neste ponto, ocorre forte taxa de evaporação dos componentes mais leves. A partir desta fase de destilação, ocorrerá uma evaporação consideravelmente menor e, portanto, a concentração de carotenos tenderá a se estabilizar em um ponto máximo. Este comportamento mostra que pode ser levantado um comprimento ótimo para o evaporador do destilador molecular.

Então, para o destilador molecular de filme descendente, a melhor faixa de temperatura é de 150 a 180°C, para vazões que variam de 0.3 a 1.8 kg/h, conforme as temperaturas de operação, pois quanto maior a temperatura, necessita-se de uma maior vazão.

## IV.4. DESTILADOR MOLECULAR CENTRÍFUGO

### IV.4.1. RESULTADOS

Os gráficos a seguir correspondem ao estudo feito a fim de otimizar a temperatura de operação e a vazão de alimentação para o destilador molecular centrífugo. A capacidade deste destilador é de 1.0 kg/h.

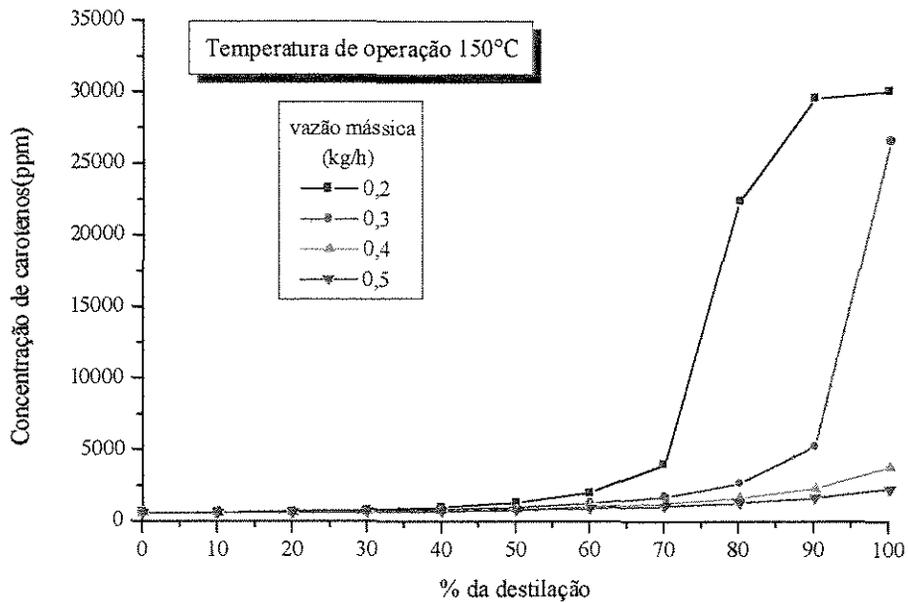


Figura IV.8: Variação da concentração de carotenos (ppm) *versus* a porcentagem da destilação para várias vazões mássicas a 150°C.

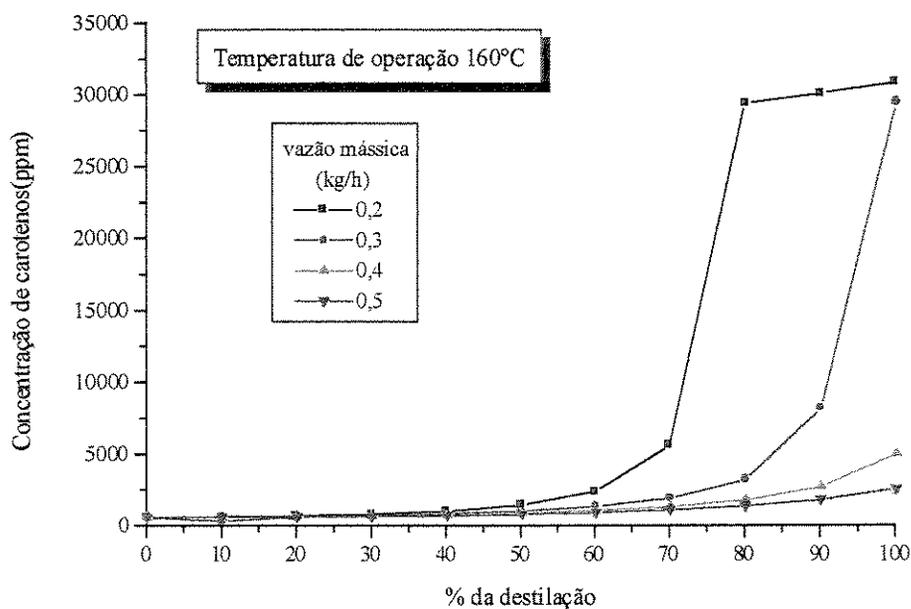


Figura IV.9: Variação da concentração de carotenos (ppm) *versus* a porcentagem da destilação para várias vazões mássicas a 160°C.

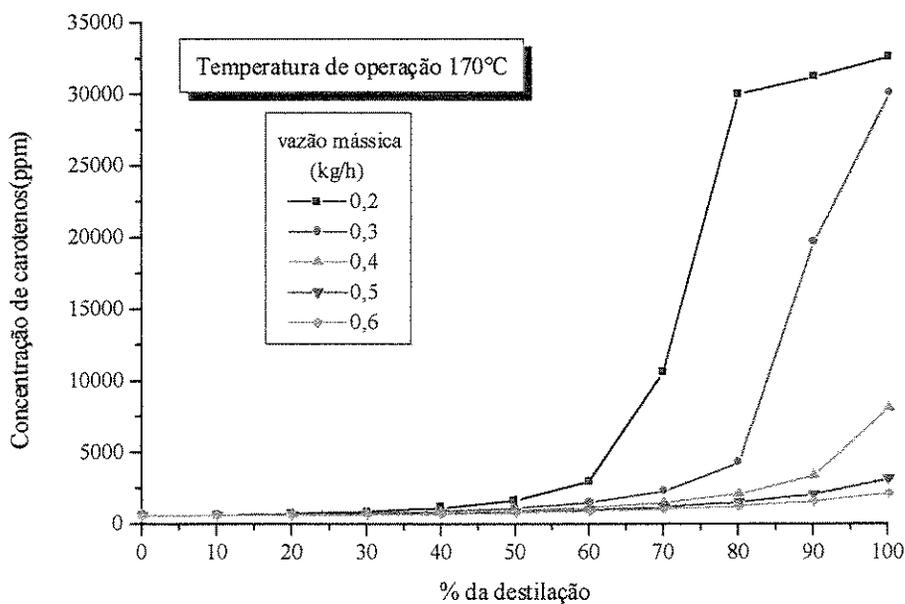


Figura IV.10: Variação da concentração de carotenos (ppm) *versus* a porcentagem da destilação para várias vazões mássicas a 170°C.

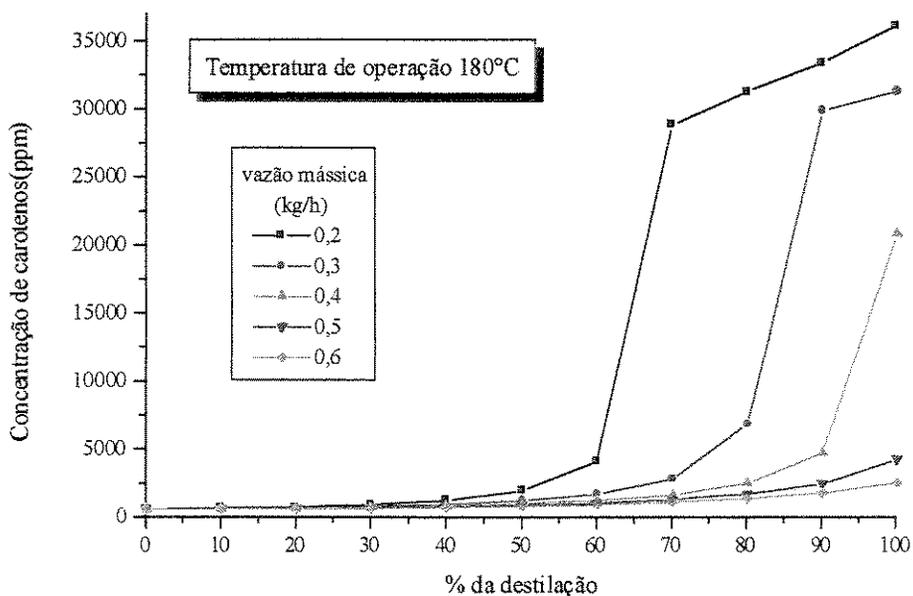


Figura IV.11: Variação da concentração de carotenos (ppm) versus a porcentagem da destilação para várias vazões mássicas a 180°C.

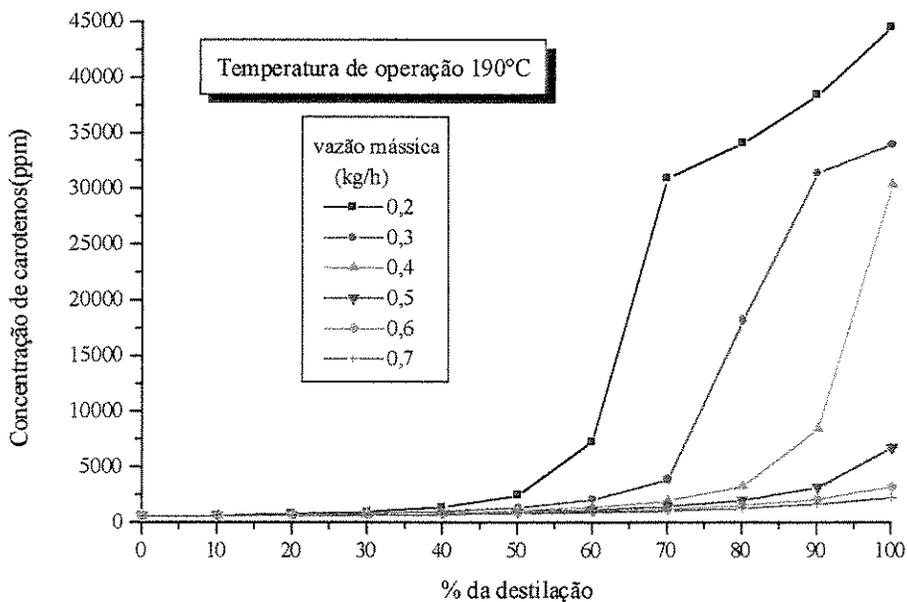


Figura IV.12: Variação da concentração de carotenos (ppm) versus a porcentagem da destilação para várias vazões mássicas a 190°C.

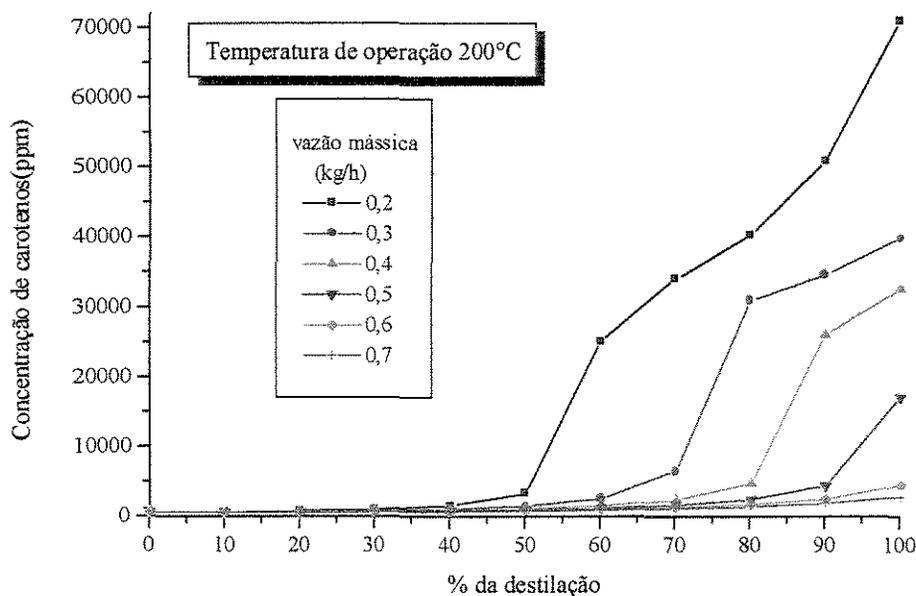


Figura IV.13: Variação da concentração de carotenos (ppm) *versus* a porcentagem da destilação para várias vazões mássicas a 200°C.

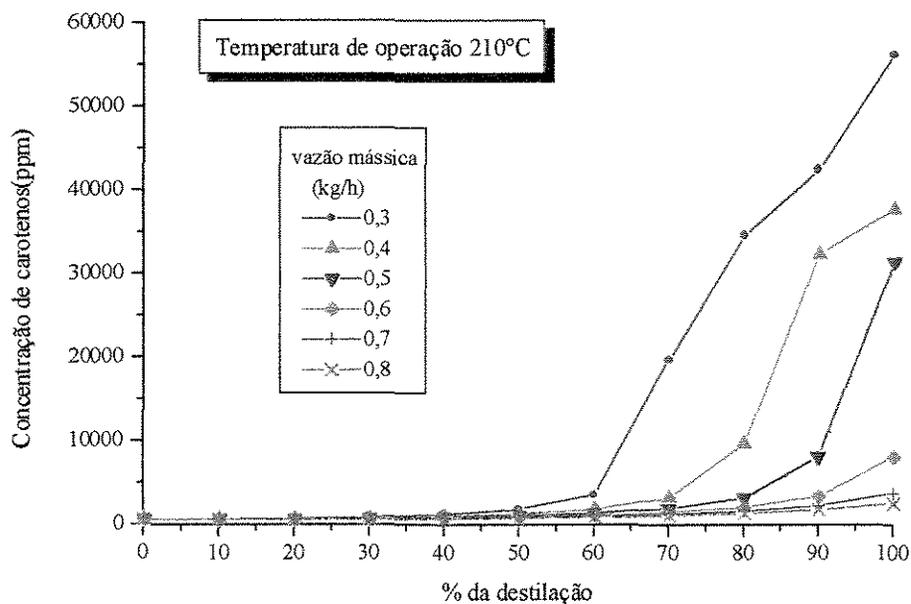


Figura IV.14: Variação da concentração de carotenos (ppm) *versus* a porcentagem da destilação para várias vazões mássicas a 210°C.

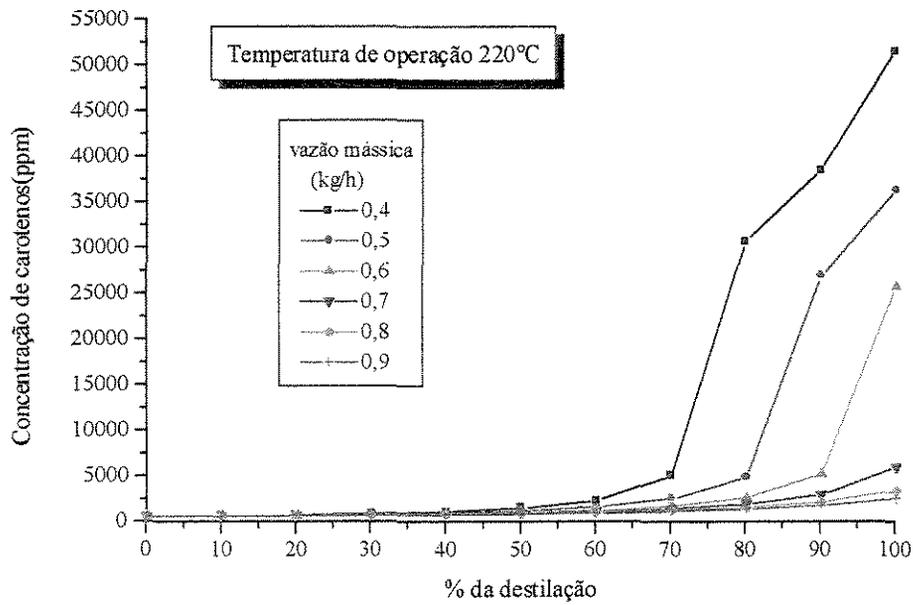


Figura IV.15: Variação da concentração de carotenos (ppm) *versus* a porcentagem da destilação para várias vazões mássicas a 220°C.

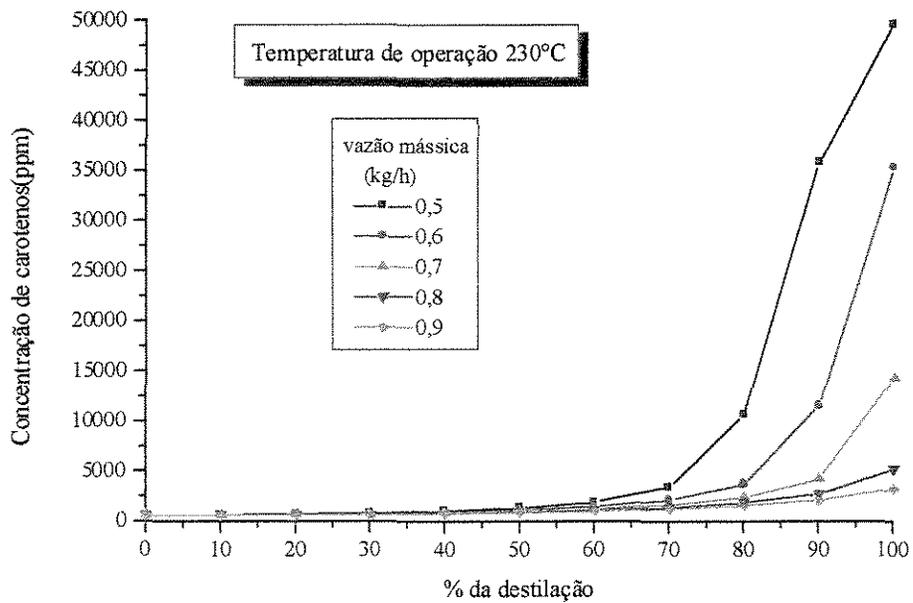


Figura IV.16: Variação da concentração de carotenos (ppm) *versus* a porcentagem da destilação para várias vazões mássicas a 230°C.

Experimentalmente, para o destilador molecular centrífugo, as destilações foram feitas em temperaturas de 180 a 220°C e taxa de alimentação de 0.3 a 0.7 kg/h. Outros detalhes são os mesmos para o destilador de filme descendente (Batistella e Maciel, 1998). Tendo estes dados experimentais como base, pode ser feita uma análise das figuras obtidas via simulação, a fim de otimizar a temperatura de operação e a vazão de alimentação para o destilador molecular centrífugo.

Fazendo-se, então, uma análise das figuras apresentadas (figuras IV.8 a IV.16), observa-se em cada uma das figuras que a concentração de carotenos diminui à medida que a vazão mássica de alimentação aumenta, para uma mesma temperatura. Nestas figuras, observa-se que, a uma temperatura de 150°C (figura IV.8), somente com uma vazão de 0.2 kg/h, chega-se à concentração desejada de 30012 ppm. A 160°C (figura IV.9), chega-se à concentração desejada em vazões iguais a 0.2 kg/h (30880 ppm) e 0.3 kg/h (29482 ppm). A 170°C e 180°C (figuras IV.10 e IV.11, respectivamente), a concentração desejada é alcançada também com vazões de 0.2 a 0.3 kg/h. A 190°C (figura IV.12), observa-se que para vazões de 0.2, 0.3 e 0.4 kg/h, é possível alcançar a concentração desejada. A 200°C (figura IV.13), para uma vazão de 0.2 kg/h, a concentração atingida chega ao valor de 70965 ppm, o que nos leva a crer que já deva estar ocorrendo decomposição térmica nos dados experimentais e para vazões de 0.3 e 0.4 kg/h, consegue-se chegar na concentração desejada. A 210°C (figura IV.14), observa-se que para uma vazão de 0.3 kg/h, até chegar aos 100% da destilação, a concentração atingida chega ao valor de 56248 ppm, o que nos leva, também, a crer que já deva estar ocorrendo decomposição térmica e para vazões de 0.4 e 0.5 kg/h consegue-se chegar na concentração desejada. Para uma temperatura de 220°C (figura IV.15), a melhor vazão é de 0.5 kg/h, pois para uma vazão de 0.4 kg/h, a concentração alcançada foi de 51561 ppm (possível decomposição térmica) e para uma vazão de 0.6 kg/h, a concentração alcançada foi de 25779 ppm. E, finalmente, a 230°C (figura IV.16), a melhor vazão é de 0.6 kg/h, pois para uma vazão de 0.5 kg/h, a concentração alcançada foi de 49702 ppm (possível decomposição térmica) e para uma vazão de 0.7 kg/h, a concentração alcançada foi de 14324 ppm.

No geral, também é observado sempre que no início da destilação quase nada é concentrado. Conforme a destilação vai caminhando a concentração de carotenos, na fase líquida, vai aumentando. É possível observar um salto na concentração de carotenos. Neste

ponto, ocorre forte taxa de evaporação dos componentes mais leves. Portanto, é interessante ressaltar que a concentração de carotenos não chega a se estabilizar (comportamento observado para o destilador de filme descendente). Isso acontece devido às altas temperaturas utilizadas no destilador centrífugo, que proporcionam a evaporação, além dos ésteres etílicos, dos mono e diglicerídeos.

Então, para o destilador molecular centrífugo, a melhor faixa de temperatura é de 180 a 230°C, para vazões que variam de 0.2 a 0.6 kg/h conforme as temperaturas de operação, pois quanto maior a temperatura, necessita-se de uma maior vazão.

#### **IV.5. CONCLUSÕES**

Com o estudo realizado para a otimização da vazão mássica e da temperatura de operação, chegou-se às seguintes conclusões:

Para o destilador molecular de filme descendente, a melhor faixa de temperatura é de 150 a 180°C, para vazões que variam de 0.3 a 1.8 kg/h conforme as temperaturas de operação, pois quanto maior a temperatura, necessita-se de uma maior vazão.

Para o destilador molecular centrífugo, a melhor faixa de temperatura é de 180 a 230°C, para vazões que variam de 0.2 a 0.6 kg/h conforme as temperaturas de operação, pois quanto maior a temperatura, necessita-se de uma maior vazão.

## **CAPÍTULO V**

### ***PROCESSO PARA A OBTENÇÃO DE ÁLCOOIS DE LANOLINA***

#### **V.1. INTRODUÇÃO**

Há muitas décadas, a lanolina tem sido usada como uma das mais importantes matérias-primas na indústria de cosméticos. Como a lanolina é composta por ésteres graxos, a partir da sua hidrólise, pode-se obter os álcoois e ácidos de lanolina (Drummond e Baker, 1929). Neste trabalho, tentou-se direcionar o estudo para a obtenção dos álcoois de lanolina, através de uma rota química, levando-se sempre em conta a viabilidade técnica, econômica e ambiental, utilizando materiais não-tóxicos ou de baixa agressividade ao homem.

#### **V.2. COMPOSIÇÃO DA LANOLINA**

Lanolina é o nome que foi dado por Braun e Liebreich, em 1882, para o primeiro refino da graxa de lã de carneiro. A lanolina possui um alto poder emulsificante e emoliente e, por isso, tornou-se muito usada como cosmético.

A lanolina é composta por ésteres ricos em colesterolis e lanosteróis e tem as seguintes características (tabela V.1):

Tabela V.1. Dados físicos e químicos da lanolina (Truter, 1956)

Cor	Amarelo a marrom claro
Densidade (a 15°C)	0.94-0.97
Ponto de fusão, °C	35-40
Ácidos livres, %	4-10
Álcoois livres, %	1-3
Índice de saponificação	95-120
Peso molecular	790-880
Ácidos graxos, %	50-55
Álcoois, %	50-45
Ácidos	
Ponto de fusão, °C	40-45
Peso molecular	330
Álcoois	
Ponto de fusão, °C	55-65
Peso molecular	370

Analisando a tabela V.1. acima, tem-se que, após a hidrólise da lanolina, pode-se obter de 45 a 50% de álcoois e 50 a 55% de ácidos graxos de lanolina . A fração ácida é composta por ácidos normais, ácidos iso, ácidos ante-iso,  $\alpha$ -hidroxi ácidos normais, iso e ante-iso, além de ácidos graxos insaturados e polihidroxi ácidos (Motiuk, 1979a). A fração alcoólica da lanolina é composta por álcoois alifáticos, esteróis (p.e. colesterol, dihidro-colesterol) e trimetil esteróis (p.e. lanosterol, dihidro-lanosterol) (Motiuk, 1979b) .

Logo, a lanolina é uma fonte riquíssima de componentes, principalmente na área de cosméticos, mas, por outro lado, devido à existência de moléculas complexas, qualquer processamento químico ou físico pode acarretar em degradação ou reações paralelas dos elementos constituintes, que interferem diretamente na qualidade final do produto. Assim sendo, os processos para a produção dos álcoois de lanolina devem ser criteriosamente escolhidos e as condições de processo devem ser rigorosamente controladas. As dificuldades de se obter um

processo adequado para a produção de álcoois de lanolina é notada nos poucos trabalhos encontrados sobre o assunto (Capítulo II.4).

### V.3. ÁLCOOIS DE LANOLINA - GRAU USP

Segundo Grau USP, os álcoois de lanolina devem apresentar as seguintes características técnicas, dadas na tabela V.2 (Yoshikawa Oil & Fatt Co.):

Tabela V.2. Álcoois de lanolina - Grau USP

Aparência (25°C)	Sólido ceroso
Cor	Amarelo
Odor	Característico
Índice de acidez (mg KOH/g am.)	Máximo 2,0
Índice de saponificação (mg KOH/g am.)	Máximo 12,0
Ponto de fusão, °C	Mínimo de 56
Umidade, % p/p	Máximo 0,5
Cinzas, % p/p	Máximo 0,15
Teor de colesterol, % p/p	Mínimo 30,0
Cor Gardner	Máximo 11
Índice de hidroxila (mg KOH/g am.)	120-170

### V.4. MATERIAIS E MÉTODOS

#### V.4.1. MATERIAIS

##### V.4.1.1. MATÉRIA PRIMA

- Lanolina anidra

#### **V.4.1.2. EQUIPAMENTOS E INSTRUMENTOS**

- Destilador molecular centrífugo da Myers Vacuum, modelo Lab 3. Capacidade de 0,2 a 1 kg/h.
- Unidade piloto para refino e reação de óleos, com capacidade para 6 litros, com banho térmico para aquecimento/resfriamento, e com controle de temperatura.
- Colorímetro Lovibond tintometer E
- Karl-Fisher automático da Metrohm, modelo 703 TI

#### **V.4.2. MÉTODOS**

Para as análises químicas dos materiais foram utilizados os seguintes métodos:

- Teor de ácidos graxos livres (AGL) – método AOCS Ca 5a-40, 1995.

Equipamentos: Bureta, Erlenmeyer.

Reagente: Hidróxido de potássio.

- Teor de sabões (residual) – método AOCS Cc 17-79, 1995.

Equipamentos: Bureta, Erlenmeyer.

Reagente: Ácido clorídrico.

- Ponto de fusão – método AOCS Cc 1-25

- Índice de saponificação – método AOCS Cd 3-25

Equipamento: placa de aquecimento

Solvente: etanol

- Umidade – método Ca 2e-84

Equipamento: Karl-Fisher

## V.5. PRIMEIROS ENSAIOS

Para se chegar no processo final que será descrito neste trabalho, passou-se por vários ensaios, que não obtiveram sucesso, mas foram importantes no sentido de clarear a busca da melhor rota química.

Foram feitos vários estudos em laboratório, relatados a seguir:

### 1° Ensaio:

Primeiramente fez-se uma reação de saponificação por um determinado tempo, a uma determinada temperatura, neutralizou-se, lavou-se com H<sub>2</sub>O quente, evaporou-se a vácuo na mesma temperatura e obtiveram-se os álcoois junto com os ácidos de lanolina (ambos na sua forma livre). Depois foi feita a destilação molecular.

Como há uma grande variedade de álcoois e ácidos na lanolina, há uma grande dificuldade na separação destes e ainda o índice de acidez estava fora do permitido pela especificação (2 mg de KOH/g amostra).

### 2° Ensaio:

Foi feita uma reação de saponificação, e posteriormente foram feitos testes de extração com alguns solventes. Pensou-se, após esta etapa, em fazer a destilação, mas devido aos restos de solventes que poderiam interferir nesta, foi decidido descartar essa tentativa.

### 3° Ensaio:

Foi feita reação de saponificação, seguida de extração líquido-líquido.  
O resultado foi um rendimento extremamente baixo.

### 4° Ensaio:

Foi feita reação de saponificação, em seguida extração sólido-líquido do tipo Soxhlet.  
Houve problema, pois havia sabão na fase de interesse e o material, à medida que o solvente ia passando, ficava como uma pasta, o que dificultava a passagem do solvente.

### 5º Ensaio:

Foi feita reação de saponificação e fez-se cromatografia de camada delgada usando coluna de sílica gel 60 (MERCK) tamanho de partícula 0,063-0,200 mm (70-230 mesh ASTM) e, através de análise por espectrometria de massa, detectou-se a presença de dihidrolanosterol, lanosterol e colesterol.

**Observação:** O 5º ensaio foi o único, dentre eles, que obteve sucesso. O problema, agora, era aumentar a escala. Então sugeriu-se:

### 6º Ensaio:

Foi feita a reação de saponificação (em meio etanólico). Terminada a reação, misturou-se a sílica (Zeosil - Rhodia), evaporou-se o etanol e montou-se o cartucho para a extração do tipo Soxhlet, usando o hexano como solvente.

Quando analisaram-se os índices de acidez e saponificação, eles estavam fora da especificação exigência, além de índice de sabão elevado.

Neste momento, em que se estava mudando a escala, foram ocorrendo problemas devido ao tipo de sílica agora utilizada. Conclusão, o processo não estava sendo viável para um futuro *scale-up*.

Então, decidiu-se partir para outro ensaio, até que, depois de muitos erros e acertos, conseguiu-se alcançar sucesso deste processo para a obtenção de álcoois de lanolina.

## V.6. RESUMO DO PROCESSO DESENVOLVIDO

As principais informações do processo para obtenção de álcoois de lanolina são:

Equipamentos básicos de processo: Um módulo de reação e uma centrífuga.

Produtividade: 7% massa/volume.

Tempo de processamento: 9,5 horas.

Rendimento final: 92 %.

Qualidade final: Grau USP.

Reagentes e solventes: Baixa toxicidade.

Sub-produto de valor comercial: Ácidos de lanolina.

Efluentes: (1:14) Aquoso, de baixo poder poluente.

## **V.7. PROCESSO DESENVOLVIDO**

A seguir, está apresentado o diagrama de blocos do processo para obtenção de álcoois de lanolina.

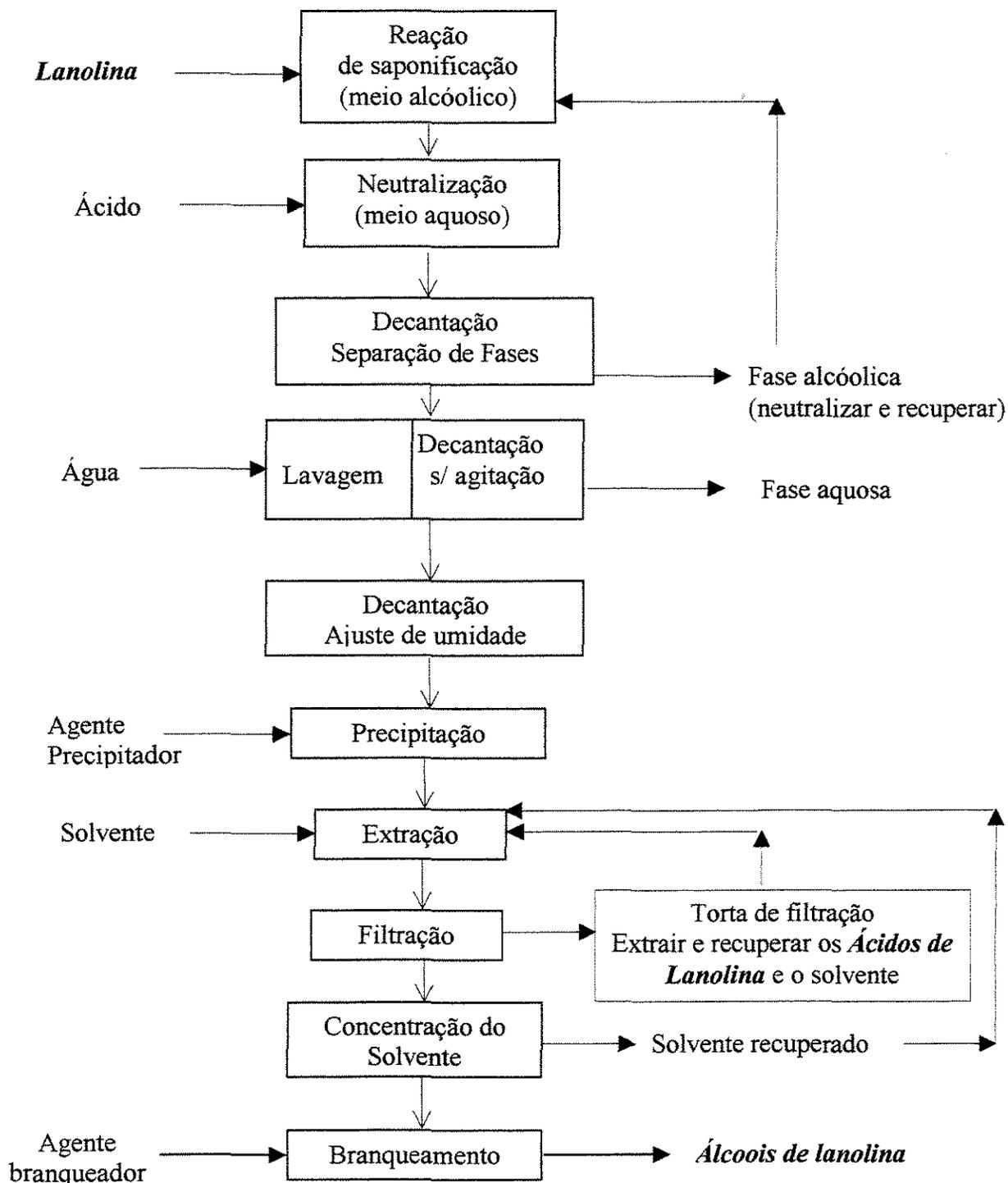


Figura V.1. Diagrama de Blocos do Processo

## V.8. DESCRIÇÃO DO PROCESSO DESENVOLVIDO

Após inúmeras tentativas para cada etapa, o processo foi finalmente estabelecido, conforme mostrado no diagrama de blocos da figura V.1.

Durante o desenvolvimento, a maior preocupação era chegar a um processo viável tecnicamente, economicamente e que levasse em conta a segurança do meio ambiente, isto é, que utilizasse o mínimo de equipamento possível, processo com etapas facilmente operáveis, com o uso de reagentes e solventes baratos e de baixa toxicidade, além de reduzido tempo de processo. O processo final é composto por 10 etapas e um tempo aproximado de processo de 9,5 horas. Os principais equipamentos para a produção são um módulo de reação com sistema de refluxo e uma centrífuga.

Todo o desenvolvimento aqui apresentado foi estudado em escala de laboratório e, posteriormente, em escala piloto, buscando sempre reproduzir todas as condições de processo, como também, a qualidade do produto final. Porém, quando se muda de escala, sempre existe a possibilidade de ocorrer algum fato que dificulte a operação do processo, devido à alteração dos equipamentos (ex.: agitação, tempo de decantação, eficiência na centrifugação, etc.). Neste momento, deve-se fazer as adaptações/ajustes de processo necessários para resolver esse problema. Mas, o conceito tecnológico considerado não se alterará.

### ***ETAPA 1: REAÇÃO DE SAPONIFICAÇÃO***

A reação de saponificação é a etapa responsável pelo rendimento, índice de saponificação, cor e ponto de fusão do produto final. Após vários ensaios foi encontrada a melhor condição para esta reação. A redução na temperatura encontrada, acarretaria em um maior tempo de reação, e a elevação dessa temperatura, além de exigir refluxo do álcool utilizado, escureceria o produto final.

A relação de volume do álcool encontrada (1 : 2 - peso lanolina : volume solução alcóolica) foi a melhor possível, de forma a obter o produto final com o ponto de fusão e cor

exigidos. Uma solução alcoólica com relação de volume de 1:1, gerou um produto final com ponto de fusão muito baixo, aproximadamente 40°C.

As condições de temperatura, tempo de reação e o caráter cáustico do meio reacional e a presença do oxigênio do ar na atmosfera reacional induziam a degradação das complexas estruturas das moléculas que compõe a lanolina e, conseqüentemente, escureciam o produto final: fez-se necessário eliminar o oxigênio do meio passando-se nitrogênio gasoso. Tendo-se uma certa experiência no processo pode-se interromper a passagem de nitrogênio através do reator e apenas periodicamente injetá-lo no processo desde que o sistema não possibilite a entrada de ar. Este procedimento pode ser feito nas etapas seguintes que necessitem de ambiente inerte.

#### ***OBSERVAÇÃO:***

A base utilizada na reação de saponificação apresentou vantagens em relação a algumas outras estudadas para o mesmo fim. O meio reacional ficava, muitas vezes, espesso e foi necessário adicionar um volume bem maior de álcool (em relação a base utilizada) para possibilitar o mínimo de agitação. Foi testado também o uso de solução aquosa da base utilizada para saponificar, mas a conversão foi muito baixa.

#### ***ETAPA 2: NEUTRALIZAÇÃO***

A neutralização é feita por meio de uma solução aquosa de ácido. O uso de uma quantidade menor de ácido não evitava a precipitação de álcoois de lanolina superiores, os quais eram arrastados durante a lavagem (etapa seguinte), reduzindo o rendimento final (em 5%). A diluição da solução aquosa a 7% de ácido e a remoção do oxigênio do meio reacional com nitrogênio também reduziu o escurecimento do produto final. A adição também era feita num tempo adequado, de modo a evitar picos de concentração de ácido. O tempo de neutralização deve ser suficientemente exato, para não haver um considerável escurecimento do produto.

### ***ETAPA 3: DECANTAÇÃO***

Após a neutralização, a agitação é interrompida para separar a fase aquosa (rica em álcool - utilizado na reação de saponificação) da fase orgânica. Desta etapa para frente, um ambiente reacional com nitrogênio é aconselhável, mas não necessário. Quando a decantação for completa, a fase aquosa pode ser separada. Esta fase, rica em álcool, deve ser neutralizada e este álcool recuperado para ser reutilizado, sem problemas, nos lotes seguintes, durante a etapa de saponificação.

### ***ETAPA 4: LAVAGEM/DECANTAÇÃO***

Há necessidade da lavagem para remover o álcool restante e os sais contidos na fase orgânica. A remoção desse álcool é necessária para evitar a contaminação do solvente nas etapas futuras e a remoção dos sais é necessária para evitar o seu arraste para o produto final.

A água a ser utilizada deve estar a uma determinada temperatura, senão formará uma emulsão de difícil separação. Um volume de água igual ao da lanolina inicial e um tempo de lavagem de 5 minutos são suficientes. A decantação deve ser completa para evitar o arraste do hidrolisado para a fase aquosa). Não é necessário mais do que três lavagens. A fase aquosa deve ser neutralizada e descartada.

### ***OBSERVAÇÃO:***

Durante a mudança de escala deve estar atento se o tempo de decantação aqui sugerido é o suficiente).

### ***ETAPA 5: DECANTAÇÃO***

A etapa seguinte, de precipitação, terá um bom desempenho caso a umidade do meio reacional hidrolisado esteja em uma certa porcentagem. A forma mais fácil para atingir esse valor de umidade é estabelecer um tempo adicional de decantação., que no caso foi de 30

minutos para o equipamento estudado. A nível industrial, o tempo pode ser diferente. Se a umidade estiver mais baixa que este valor, deve-se adicionar água na quantidade necessária.

### ***ETAPA 6: PRECIPITAÇÃO***

A reação de precipitação tem uma determinada temperatura para começar a ocorrer. Assim sendo, estabeleceu uma temperatura um pouco maior como sendo a mais adequada. Foi calculada uma certa porcentagem de massa de agente precipitador em relação à lanolina inicial para que a precipitação seja completa.

Esta etapa é a mais delicada. A umidade inicial deve ser tal e, somente dessa forma, a reação de precipitação com o agente precipitador ocorrerá. Se a umidade estiver alta, ocorrerá uma formação intensa de espuma. Com a adição do agente precipitador, a reação pode (e deve) ser notada pela geração de espumas. Após 30 minutos de precipitação a reação está praticamente completa. Os últimos 15 minutos deve passar ar pelo reator para remover o máximo possível da umidade. O ar efluente arrastará umidade, e portanto, é aconselhável evitar que ele se dirija para o sistema de refluxo do reator. A reduzida umidade do meio reacional proporcionará a formação de cristais maiores na etapa de extração (próxima etapa).

### ***ETAPA 7: EXTRAÇÃO***

A extração obteve bom desempenho trabalhando-se com duas temperaturas diferentes. Se reduzir a temperatura do meio reacional, todo o material se solidificará e o solvente não extrairá os álcoois de lanolina, além de travar a pá de agitação do reator. Assim sendo, o melhor resultado foi obtido quando se adicionou aproximadamente metade do solvente previsto\* ao meio reacional sob uma determinada temperatura, com agitação em pequenos pulsos a cada 10 segundos aproximadamente (este procedimento permite a formação de cristais maiores). Como o meio reacional está aquecido, o solvente irá evaporar, e portanto, o sistema de refluxo do reator deverá estar ativado. Deve-se, portanto, verificar se o refluxo não está muito intenso para

o equipamento. Se estiver, na próxima batelada deve-se diminuir a quantidade inicial de solvente.

### ***OBSERVAÇÕES:***

\*O volume de solvente previsto para cada extração é 5 vezes a massa dos álcoois de lanolina final. Quando se reduz este volume, a torta fica muito espessa e a filtração dificultada. Num sistema industrial, usando equipamentos mais apropriados (etapa 8), esse volume pode ser reduzido.

Se a recuperação dos álcoois de lanolina no final do processo for baixa, deve-se aumentar a quantidade de solvente na extração.

Após a primeira filtração (etapa seguinte), a torta retornará ao reator e será re-extraída com solvente, porém à temperatura ambiente.

### ***ETAPA 8: FILTRAÇÃO***

Durante o desenvolvimento foi utilizada uma centrífuga decantadora descontínua. O uso de filtro tipo “nutche” (um prato simples) não é aconselhável pela pequena área de filtração. Filtros tipo “Sparkler” ou prensa seriam interessantes se tivessem uma considerável área de filtração (acima de 50 estágios), porém seria uma operação lenta, tanto na filtração quanto na remoção da torta. A melhor sugestão seria o uso de centrífugas filtrantes. É conveniente que, a centrífuga tenha tampa superior para reduzir o fluxo de ar através do cesto, diminuindo o arraste de solvente. O tempo de centrifugação deve ser determinado de acordo com o equipamento disponível na unidade industrial. A torta de filtração deve ser re-extraída com solvente no reator, e o filtrado deve ser armazenado num reservatório até liberar o reator. A torta de filtração, após a segunda extração, apresentou um resíduo de 3 % de álcoois de lanolina não extraídos. Esse valor pode ter alguma variação quando se usar um equipamento de filtração diferente do utilizado.

### ***ETAPA 9: CONCENTRAÇÃO DO SOLVENTE***

A concentração do solvente pode ser ou não feita a vácuo. O solvente recuperado é utilizado nas próximas extrações.

### ***ETAPA 10: BRANQUEAMENTO***

Neste ponto do processo, o volume de material é bem reduzido, e isso dá a possibilidade de uma programação de produção que se contemple uma batelada de produto a ser branqueado a cada três processamentos.

Um branqueamento eficiente foi notado utilizando água oxigenada 130 volumes. Um tratamento utilizando três estágios de clareamento se mostrou suficiente. Ficou evidente, neste tratamento, que a agitação influencia bastante no tempo de clareamento. Em escala industrial, a agitação sendo mais eficiente, poderá trazer considerável redução da quantidade de clareante e tempo de branqueamento necessários. O uso de peróxido de benzoíla não trouxe um branqueamento satisfatório, mesmo em elevadas quantidades.

## **V.9. EQUIPAMENTOS BÁSICOS DE PROCESSO**

O processo de obtenção de álcoois de lanolina não exige nenhum equipamento específico. Os principais equipamentos para a produção de álcoois de lanolina são:

- módulo de reação em aço inoxidável, composto por reator equipado com sistema de agitação (preferencialmente com rotação variável), com facilidades (jaqueta, meia cana, camisa) para circulação de fluido para aquecimento e resfriamento; coluna para interligação do reator com o condensador (de preferência com recheio, para proporcionar melhor eficiência de separação na recuperação de solventes); condensador e resfriador e tanque coletor. Todo o módulo de reação deve estar dimensionado para operação sob vácuo;

- centrífuga filtrante em aço inoxidável, de cesto fixo e operação descontínua, dotada preferencialmente de tampa, visor de nível, *spray* para lavagem, freio mecânico e sensor de vibração. Como acessório, sacos de filtração para adaptar ao cesto;
- bombas para transferência de materiais. Bombas centrífugas ou de diafragma, de inox ou de plástico são recomendadas;
- Tanques ou reservatórios para preparar e armazenar soluções;
- Tanque de aquecimento de água para as lavagens.

## V.10. UTILIDADES PARA O PROCESSAMENTO

A produção de álcoois de lanolina opera em condições suaves de temperatura e pressão, e também apresenta reduzido consumo destas. As principais utilidades necessárias para a produção são:

- Sistema de aquecimento de água para o reator (na disponibilidade de vapor, pode-se usar um misturador de vapor com água para obter água quente);
- Água de resfriamento para o reator e o condensador;
- Nitrogênio gasoso para a reação;
- Ar comprimido para as bombas diafragma e o reator;
- Vácuo para a secagem a vácuo e recuperação de solventes.

## V.11. PRODUTIVIDADE OPERACIONAL

Considerando o processo desenvolvido e avaliando o diagrama de blocos do processo da figura V.1, pode-se obter a produtividade de álcoois de lanolina. A segunda etapa do processo (neutralização) é a etapa que mais demanda volume reacional.

Ainda, como sub-produto, foram obtidos os ácidos de lanolina, que também têm interesse comercial.

## V.12. ESCALA DE TEMPO DO PROCESSO

A seguir, está apresentada uma tabela correspondente aos tempos operacionais para cada etapa do processo e os equipamentos envolvidos (tabela V.3).

Tabela V.3 - Escala de tempo de produção de álcoois de lanolina.

Etapa / Equipamento	Tempo (horas)										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Reação	-----										
Neutralização				-----							
Decantação				---							
Lavagem/Decantação					-----						
Decantação						-----					
Precipitação							-----				
Extração								-----	--		
Filtração									-----	-----	
Concentração										-----	
Branqueamento											-----
Reator	-----										
Condensador								-----		-----	
Centrífuga									-----	-----	

A escala de tempo mostra que o reator é o equipamento mais utilizado no processo (100%), o sistema de condensação utiliza 15 % do tempo e a centrífuga apenas 10 % do tempo. O tempo total de processamento é de 9,5 horas.

## V.13. RECUPERAÇÃO DE SOLVENTES E DERIVADOS DE LANOLINA

### *ÁLCOOL (vindo da reação de saponificação)*

A corrente contendo aproximadamente 30% (m/m) de álcool, deve ser neutralizada com uma solução básica e, a seguir, destilada no reator. O álcool recuperado pode ser reutilizado na reação de saponificação. A concentração do álcool obtido a partir de uma evaporação simples é

de aproximadamente 70 %. Portanto, é conveniente utilizar uma coluna recheada. Uma coluna recheada apresenta uma eficiência média de 1 prato teórico a cada metro de recheio. Uma coluna com 2 metros concentraria esse álcool a aproximadamente 85 % mássico.

O rendimento final da recuperação deve ficar próximo a 90% do álcool inicialmente utilizado na reação.

### ***SOLVENTE***

A maior parte do solvente é recuperado durante a concentração dos álcoois de lanolina (85 % da massa inicial). Aproximadamente 10 % deste ficou retido na torta de filtração, que é recuperado conforme está mostrado na recuperação dos ácidos de lanolina, a seguir. Aproximadamente 5 % desse solvente é perdido no ato da concentração ou por evaporação natural durante a filtração.

### ***ÁCIDOS DE LANOLINA***

A torta de filtração é rica também em solvente e ácidos de lanolina na forma de sabão. O procedimento para a recuperação desses materiais está mostrada no diagrama de blocos a seguir (figura V.2).

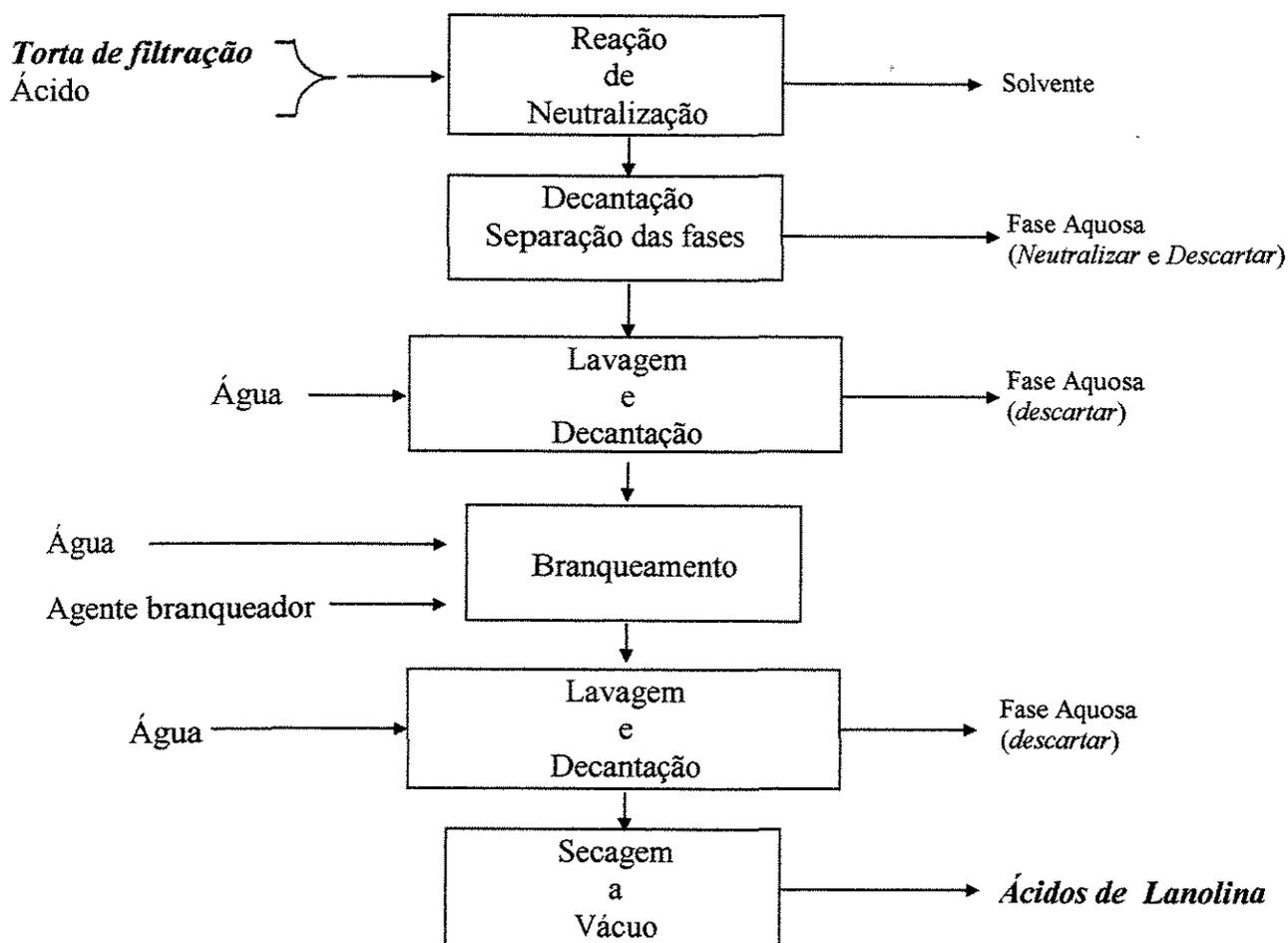


Figura V.2. Diagrama de blocos do processo de recuperação do solvente e ácidos de lanolina da torta de filtração.

O solvente é recuperado durante a neutralização da torta de filtração. Para tanto, o reator deve estar com o sistema de condensação acionado para coletá-lo num tanque coletor.

Os ácidos de lanolina recuperados apresentam um rendimento final acima de 95 %, com coloração clara e teor em ácido próximo a 96%. Este material, com estas condições, pode tanto ser comercializado, ou utilizado para recuperar alguma fração de interesse, como os  $\alpha$ -hidroxi-ácidos, ou ainda usado como matéria-prima para a produção de outros compostos.

#### **V.14. TRATAMENTO DE EFLUENTES**

Conforme o desenvolvimento apresentado, nota-se que não existe efluente gasoso, tampouco efluente orgânico ou sólido. Preocupou-se em todo o projeto evitar a geração desses resíduos, pela causa ambiental e, principalmente, econômica.

Entretanto, efluentes aquosos foram inevitáveis. Sendo assim, preocupou-se durante todo o projeto que a quantidade gerada desses resíduos fossem mínima. Praticamente toda a carga do efluente aquoso apresenta mínima turbidez, caracterizando pouco arraste de material orgânico, comprovado pelo alto rendimento do processo. O caráter ácido/básico desse efluente foi colocado toda vez que tivesse presente numa etapa, chamando a atenção para a sua neutralização.

#### **V.15 CONTROLE DE PROCESSO**

O processo demanda pouco controle químico. Apenas três pontos merecem destaque:

- Controle do teor de umidade do meio reacional a ser submetido à precipitação. A umidade do meio reacional deve ser tal, pois valores menores não proporcionarão a ocorrência de reação e valores maiores dificultarão a operação e escurecerão o produto final. Portanto, não necessita de análise precisa de umidade, porém, deverá ser analisada rapidamente. A prática adquirida na operação industrial também auxiliará este controle, que determinará uma relação entre o tempo de decantação e a umidade desejada. A medida da umidade pode ser feita por Karl-Fisher ou por diferença de massa por evaporação (não é necessário muita precisão).
- Controle da concentração do álcool. Após a recuperação do álcool por destilação deve ser feita uma análise de sua concentração, a fim de determinar a quantidade de álcool novo a ser adicionado para a correção da concentração final, antes de liberar para uma futura aplicação na reação de saponificação. Para a determinação da concentração do álcool, pode-se usar a medida do índice de refração. A concentração do álcool recuperado deve estar na faixa de 85 a 90 %. O álcool a 93 % é o indicado.

- Controle de umidade do solvente recuperado. Este pode acumular água no decorrer de seus ciclos. Um excesso de umidade pode prejudicar a eficiência da extração dos álcoois de lanolina. Assim, deve-se periodicamente monitorar a umidade do solvente nos sucessivos ciclos, bem como a influência dessa umidade no processo, e então, estabelecer um valor máximo de umidade aceitável, quando deverá processá-la para a retirada desta.

## V.16 CONTROLE DE QUALIDADE DOS ÁLCOOIS DE LANOLINA

Tabela V.4 – Resultados, de apenas uma análise, obtidos para o processo desenvolvido

	<b>Grau USP</b>	<b>#Processo Desenvolvido</b>
Aparência (25°C)	Sólido ceroso	Sólido ceroso
Cor	Amarelo	Amarelo
Odor	Característico	Característico
Índice de acidez (mg KOH/g am.)	Máximo 2,0	1,78
Índice de saponificação (mg KOH/g am.)	Máximo 12,0	6,5
Ponto de fusão, °C	Mínimo de 56	40,5
Umidade, % p/p	Máximo 0,5	0,33
Cinzas, % p/p	Máximo 0,15	0,02
Teor de colesterol, % p/p	Mínimo 30,0	30,5
Cor Gardner	Máximo 11	11
Índice de hidroxila (mg KOH/g am.)	120-170	142,1

# Resultados das análises feitas por uma empresa (C.P., 1998)

Analisando os resultados do laudo acima (tabela V.4), pode-se concluir que o referido processo pode ser utilizado para a produção de álcoois de lanolina. É de fundamental importância a qualidade da matéria prima utilizada, pois, dependendo da origem da lanolina, apresentam álcoois de ponto de fusão reduzido, como no caso do laudo acima. As diferentes origens da lanolina mostram diferentes características em suas composições e isso também pode ser verificado no trabalho de Motiuk (1979a). Nos estudos experimentais deste processo, foi facilmente notado que, para diferentes lotes de lanolina mostrou diferentes resultados do ponto

de fusão dos álcoois obtido. O branqueamento induz ainda mais a redução no ponto de fusão dos álcoois de lanolina de aproximadamente 2°C. Porém, para outros estudos experimentais chegou-se a obter pontos de fusão tão diferentes como 59°C, 54°C e até mesmo 49°C. Portanto, a escolha da matéria-prima e sua origem é fundamental para obter álcoois dentro dos valores estabelecidos para o ponto de fusão.

Assim, os álcoois de lanolina obtidos neste trabalho apresentam qualidades dentro do padrão USP (que foi tomado como referência), com exceção do ponto de fusão.

## V.17. DESTILAÇÃO MOLECULAR

Agora que já se chegou aos álcoois de lanolina – grau USP, dependendo para que fim serão usados, estes terão que ser tratados por destilação molecular.

A melhor temperatura de destilação foi a 220°C com 80% de recuperação de álcoois de lanolina. Os álcoois de lanolina superiores saem na corrente do destilado.

Condições operacionais com temperaturas inferiores a 220°C obtiveram rendimentos reduzidos de álcoois de lanolina.

O uso de simulação neste processo se tornou inviável devido ao grande número de componentes presentes no material saponificado; acima de 300 compostos, onde não existe um componente que predomine. A obtenção de todas as propriedades físicas necessárias para rodar o simulador seria muito difícil e o uso de propriedades com valores estimados levaria a ocorrência de erros que descaracterizaria a simulação. Por exemplo, erros no valor da pressão de vapor da ordem de 5% levaria a obter resultados da simulação irreais. A experiência na destilação molecular nos orientou a determinar a melhor faixa de operação para a recuperação de álcoois de lanolina.

Com o uso da destilação molecular (destilador molecular centrífugo), a 180°C a razão percentual destilado/concentrado é igual a 20/80. Enquanto que, a 220°C, a razão percentual

destilado/concentrado é igual a 80/20. Como vantagens, têm-se uma cor mais clara e encontra-se aplicação para determinados cosméticos e como desvantagens têm-se um menor rendimento e um aumento no custo e uma diminuição significativa no ponto de fusão.

Ficou mostrado, neste exemplo, mais uma aplicação da destilação molecular, que, após chegar nos álcoois de lanolina de grau USP, pode ser utilizada.

## V.18. CONCLUSÕES

O processo é inédito na literatura disponível.

O projeto alcançou bons resultados dentro da proposta inicial: todas as características técnicas estão dentro das especificações, com exceção apenas do ponto de fusão. O processo é fácil de ser operado e pode ser executado em instalações simples; o tempo de uma batelada é relativamente curto. O processo não se utiliza de produtos tóxicos; e os efluentes são de baixa carga poluidora. Naturalmente, o processo é passível de outros desenvolvimentos, ou melhor dizendo, passível de refinamento. Mas isso só será possível quando implantado à nível industrial, e aí sim, poderá e deverá ser refinado, não só por objetivos técnicos e econômicos, mas principalmente, a nível operacional, de forma a obter o melhor rendimento com os equipamentos e estabelecer a melhor forma de trabalhar com cada equipamento.

A escolha da origem da lanolina deve ser criteriosa uma vez que para diferentes origens de lanolina obtêm-se álcoois de lanolina com pontos de fusão tão diferentes, que variaram de 40.5°C a 59°C, como foi apresentado na seção de controle de qualidade.

Além da obtenção dos álcoois de lanolina foi possível recuperar os ácidos de lanolina, com considerável rendimento e elevado teor.

Com o uso da destilação molecular (destilador molecular centrífugo), a 180°C a razão percentual destilado/concentrado é igual a 20/80. Enquanto que a 220°C a razão percentual destilado/concentrado é igual a 80/20. Como vantagens, têm-se uma cor mais clara e encontra-se

aplicação para determinados cosméticos e como desvantagens têm-se um menor rendimento e um aumento no custo.

Devido ao grande número de componentes presentes, tornou-se inviável o uso de simulação neste processo, embora outros já estejam contemplando esta etapa.

## **CAPÍTULO VI**

### **CONCLUSÕES**

Ao chegar ao final deste trabalho, serão reunidas todas as conclusões tiradas de cada etapa que o compõe:

Destilação molecular é um processo que foi desenvolvido para permitir a purificação de produtos sensíveis termicamente ou de alto peso molecular. A destilação molecular é um tipo particular de evaporação, que leva em conta o conceito do percurso livre médio e onde se tem altas taxas de destilação por área destilante, reduzindo, assim, o tempo de exposição do produto ao calor do processo. A principal característica dessa tecnologia é a pressão ser extremamente baixa, em torno de  $10^{-3}$  mmHg. Com isso, a temperatura de destilação também será reduzida, o que impedirá a decomposição do material durante o processo. Os estudos de destilação molecular tiveram início na década de 40 com Hickmann, e até hoje existem ainda poucos trabalhos realizados que esclareçam de forma completa todos os pontos envolvidos neste processo. Este assunto faz parte de uma das linhas de pesquisas do LDPS/FEQ/UNICAMP e, devido à grande aceitação deste tema, pretende-se continuar estudando-o cada vez mais profundamente.

Foi feita uma breve revisão da literatura, usando como base a tese de Batistella (1996), onde se encontra a modelagem rigorosa de ambos destiladores moleculares: o de filme descendente e o centrífugo. Assim, foi possível aprender bastante sobre o processo de destilação molecular, pois com a modelagem se conhece as variáveis do processo, direcionando melhor o trabalho experimental.

A metodologia apresentada mostrou as principais etapas para um bom desempenho do trabalho experimental com a destilação molecular. Procurou-se cercar todos os problemas, ou

melhor, a maioria destes, que se encontram no decorrer do processo. Mas, estudando outros processos, pode ser que esta metodologia seja alterada ou melhorada. Ficou evidente, que para os processos aqui estudados, um pré-tratamento da matéria-prima foi fundamental para um bom desempenho da destilação molecular.

Na preparação do óleo de palma foi necessário fazer a neutralização do óleo bruto, depois fazer a transesterificação do óleo neutro e, somente então, partir para a destilação molecular, propriamente dita. Feito isso, foi possível concentrar, os carotenos de 600 ppm (concentração inicial) a 30000 ppm (concentração obtida via destilação molecular).

De acordo com a metodologia geral apresentada do processo da destilação molecular (item III.4), após a preparação da matéria prima, neste caso o óleo de palma, vem a simulação de ambos destiladores moleculares para estabelecer as melhores condições de processo para o sistema óleo de palma e, finalmente, o experimento da destilação molecular, a análise das correntes concentrado e destilado e o armazenamento destas. Toda esta metodologia, entre outros estudos, estão bem detalhados na tese de doutorado do aluno César Batistella (Batistella, 1999).

Com o estudo realizado para a otimização da vazão mássica e da temperatura de operação, chegou-se às seguintes conclusões: para o destilador molecular de filme descendente, a melhor faixa de temperatura é de 150 a 180°C, para vazões que variam de 0.3 a 1.8 kg/h conforme as temperaturas de operação, pois quanto maior a temperatura, necessita-se de uma maior vazão e para o destilador molecular centrífugo, a melhor faixa de temperatura é de 180 a 230°C, para vazões que variam de 0.2 a 0.6 kg/h conforme as temperaturas de operação, pois quanto maior a temperatura, necessita-se de uma maior vazão.

E, finalmente, para o processo desenvolvido para obtenção de álcoois de lanolina, tem-se que: o processo é inédito na literatura; o projeto alcançou bons resultados dentro da proposta inicial: todas as características técnicas estão dentro das especificações, com exceção apenas do ponto de fusão; o processo é fácil de ser operado e pode ser executado em instalações simples; o tempo de uma batelada é relativamente curto; o processo não utiliza produtos tóxicos e os efluentes são de baixa carga poluidora. Naturalmente, o processo é passível de outros

desenvolvimentos, ou melhor dizendo, passível de refinamento. Mas isso só será possível quando implantado à nível industrial, e aí sim, poderá e deverá ser refinado, não só por objetivos técnicos e econômicos, mas principalmente, a nível operacional, de forma a obter o melhor rendimento com os equipamentos e estabelecer a melhor forma de trabalhar com cada equipamento. A escolha da origem da lanolina deve ser criteriosa uma vez que para diferentes origens de lanolina, obtêm-se álcoois de lanolina com pontos de fusão tão diferentes que foram de 40,5°C até 59°C. Além da obtenção dos álcoois de lanolina, foi possível recuperar os ácidos de lanolina com considerável rendimento e elevado teor. Com o uso da destilação molecular (destilador molecular centrífugo), a 180°C a razão percentual destilado/concentrado foi igual a 20/80. Enquanto que a 220°C a razão percentual destilado/concentrado foi igual a 80/20. Como vantagens, têm-se uma cor mais clara e encontra-se aplicação para determinados cosméticos e como desvantagens têm-se um menor rendimento, um aumento no custo e uma diminuição significativa no ponto de fusão. E devido ao grande número de componentes presentes, tornou-se inviável o uso de simulação neste processo.

Portanto, com a realização deste trabalho de tese, chegou-se à conclusão que a tecnologia da destilação molecular, desenvolvida para a separação ou purificação de produtos de alto peso molecular ou termicamente sensíveis, ou seja, normalmente produtos de alto valor agregado, apresenta um grande potencial em relação às outras técnicas de separação.

O processo para obtenção de Álcoois de Lanolina desenvolvido neste trabalho está sendo submetido à patente, via UNICAMP.

Como futuros trabalhos podem ser sugeridos: o desenvolvimento de uma outra rota para a preparação do óleo de palma, etapa anterior à destilação molecular, para minimizar as perdas de carotenos, que foram observadas nas reações de neutralização seguida de transesterificação; explorar outros tipos de sistemas, como por exemplo, o sistema óleo de soja, para a recuperação de  $\alpha$ -tocoferol, mais conhecido como vitamina E, entre outros. Ambos estes trabalhos já estão sendo realizados no LDPS.

## CAPÍTULO VII

### *REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

- BATISTELLA, C.B. E MACIEL, M.R.W., 1996<sub>a</sub>, “Modeling, Simulation and Analysis of Molecular Distillators: Centrifugal and Falling Film”. *Computers Chemical Engineering*, **20**, Suppl., pp. S19-S24.
- BATISTELLA, C.B. E MACIEL, M.R.W., 1996<sub>b</sub>, “Modeling, Simulation and Analysis of Molecular Distillators: Centrifugal and Falling Film”. *6<sup>th</sup> European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, May 26-29, Athens, Greece.
- BATISTELLA, C.B. E MACIEL, M.R.W., 1996<sub>c</sub>, “Application of Molecular Distillation on the Fine Chemical Separations”. *12<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering*, August 25-30, Phaga, Czech Republic.
- BATISTELLA, C.B. E MACIEL, M.R.W., 1996<sub>d</sub>, “Comparison Between Falling Film and Centrifugal Molecular Distillators for Separation of Fine Chemicals”. *3<sup>er</sup> Congreso Interamericano de Computacion Aplicada a la Industria de Procesos, CAIP'96*, Cordoba, 12-15 Novembro, Argentina.
- BATISTELLA, C.B. E MACIEL, M.R.W., 1994, “Modelagem e Simulação de um Destilador Molecular Centrífugo”. *IV Congresso Argentino de Ingenieria Quimica*, Santa Fé, Argentina, 18 a 20 de outubro.
- BATISTELLA, C.B. E MACIEL, M.R.W., 1997<sub>a</sub>, “Comparing Centrifugal Molecular Still Using Reflux and Cascade”. *The First European Congress on Chemical Engineering*, Florence, Italy, May 4-7.
- BATISTELLA, C.B. E MACIEL, M.R.W., 1997<sub>b</sub>, “Obtenção de Beta-Carotenos a Partir do Óleo de Palma através da Destilação Molecular”, *1<sup>o</sup> Congresso de Ingenieria de Procesos del Mercosur*, 1-4 Setembro, Bahia Blanca, Argentina.
- BATISTELLA, C.B. E MACIEL, M.R.W., 1998, “Recovery of Carotenoids from Palm Oil by Molecular Distillation”, *Comput. Chem. Eng.*, **22**: S53-S60, suppl. S.

- BATISTELLA, C.B. E MACIEL, M.R.W., 1998, "Recovery of Carotenoids from Palm Oil by Molecular Distillation", *ESCAPE'8, European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, May, 24-27 Bruxela, Belgica.
- BATISTELLA, C.B., 1996, "Modelagem e Simulação de Destiladores Moleculares de Filme Descendente e Centrifugo". Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP - Campinas-SP.
- BATISTELLA, C.B., 1999, "Tecnologia da Destilação Molecular: da Modelagem Matemática à obtenção de Dados Experimentais aplicados a produtos de Química Fina". Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP - Campinas-SP.
- BATISTELLA, C.B.; MORAES, E B. E MACIEL, M.R.W., 1998, Modelagem do Destilador de Filme Descendente e Validação com Dados Experimentais. *Congresso Interamericano de Engenharia Química*. 7-10 de Dezembro, Puerto Rico.
- BATISTELLA, C.B.; MORAES, E.B. E MACIEL, M.R.W., 1999, "Comparing Centrifugal and Falling Film Molecular Stills using Reflux and Cascade for Fine Chemical Separations", *Comput. Chem. Eng.Supplem.*, S767-S770.
- BATISTELLA, C.B.; MORAES, E.B. E MACIEL, M.R.W., 1999, "Comparing Centrifugal and Falling Film Molecular Stills using Reflux and Cascade for Fine Chemical Separations", *ESCAPE'9, European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, May 31-02 Jun, Budapest, Hungria.
- BHANDARKAR, M. E FERRON, J.R., 1988, Transport Process in Thin Liquid Films during High-Vacuum. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 1016.
- BRUIN, S., 1969, Velocity Distributions in a Liquid Film Flowing over a Rotating Conical Surface. *Chem. Eng. Scien.*, 24, 1647-1654.
- BURCH, C.R., 1928, Oils, Greases and High Vacua. *Nature*, 72, 729.
- BURROWS, G., 1960, *Molecular Distillation*. Oxf. Univ. Press (Oxford).
- C.P., 1998, Comunicações Pessoais.
- CARNAHAN, B., LUTHER, H.A. E WILKES, J.O., 1969, *Applied Numerical Methods*. John Wiley & Sons, Inc. (New York).
- CODETEC, Companhia de Desenvolvimento Tecnológico, 1992, Destilação Molecular - Desenvolvimento da Tecnologia para Processos de Química Fina.
- CVENGROS, J., FILISTEIN, V., 1999, Separation in a PCB-contaminated mineral oil system. *Environ. Eng. Sci.*, 16, 1, 15-20.

- DETWILER, S.B., MARKLEY, K.S., 1940, *Ind. Eng. Chem. Anal.*, Ed. 12, 348.
- DREKTER, I.J., CONRAD, L.I., 1942, Am. Cholesterol Products Co.), U.S. Patent 2,302,679.
- DRUMMOND E BAKER, 1929, The Composition of Wool Fat, *JAOCs*, 232-239.
- EMSLIE, A.G., BONNER, F.T. E PECK, L.G., 1958, Flows of Viscous Liquid on the Rotating Disk. *J. Appl. Phys.*, **29**, 858-862.
- ERCIYES, A.T., ISHIKAWA, H., INUZUKA, M., HIRAOKA, S., MORI, H. E YAMADA, I., 1987, Vaporization of Binary Liquid Mixtures from Surface at Reduced Pressure. *I.CHEM.E. Symposium Series*, **1**, A359-A371.
- GREENBERG, D.B., 1972, A Theoretical and Experimental Study of the Centrifugal Molecular Still. *AICHE J.*, **18**, 269-276.
- HICKMAN, K.C.D., 1936, Identification of Vitamins by Molecular Distillation. *Nature*, **88**, 881-882.
- HICKMAN, K.C.D., 1943, High-Vacuum Short-Path Distillation - A Review. *Chem. Rev.*, **34**, 51-106.
- HICKMAN, K.C.D., 1944, *Chem. Rev.*, **34**, 51.
- HOLLÓ, J., KURUCZ, E. E BORÓDI, A., 1971, *The Applications of Molecular Distillation*. Akadémiai Kiadó, (Budapest).
- ISHIKAWA, H., INUZUKA, M., MORI, H., HIRAOKA, S. E YAMADA, I., 1992, Numerical Analysis of Separation Efficiency in a Centrifugal Molecular Still. *I.CHEM.E. Symposium Series*, **2**, B167-B173.
- KAWALA, Z. E STEPHAN, K., 1989, Evaporation Rate and Separation Factor of Molecular Distillation in a Falling Film Apparatus. *Chem. Eng. Tech.*, **12**, 406-413.
- KAWALA, Z., 1974, A dibutyl Phthalate-Dibutyl Sebacate Mixture as a System for Testing Molecular Distillation Columns. *Int. Chem. Eng.*, **14**, 536-543.
- KAWALA, Z., 1983, *Kinetik der Oberflächenverdampfung unter den Bedingungen der Molekulardestillation*. Wydawnictwo Politechniki Wroclawskiej, Wroclaw.
- LANGMUIR, I., 1913, The Vapor Pressure of Metallic Tungsten. *Phys. Rev. Ser.2*, **2**, 329-342.
- LENFANT, C., THYRION, F.C., 1996, Extraction of carotenoids from palm oil 2 Isolation Methods, *OCL-Ol. Corps Gras Lipides*, **3**, 4, 294-307.
- LUTISAN, J E CVENGROS, J, 1995b, "Effect of Inert-Gas Pressure on the Molecular Distillation Process", *Sep. Sci. Techn.*, **30**, 17, 3375-3389.

- LUTISAN, J., CVENGROS, J., 1995a, Mean Free-Path of Molecules on Molecular Distillation, *Chem. Eng. J. Biochem Eng. J.* **56**, 2, 39-50.
- LUTISAN, J.; MICOV, M.; CVENGROS J., 1998, “The Influence of Entrainment Separator on the Process of Molecular Distillation”, *Sep. Sci. Techn.*, **33**, 1, 83-96.
- MAA, J.R., E TSAY, S.Y., 1973, The Separation Efficiency of the Molecular Distillation. *J. Vac. Sci. Tech.*, **10**, 472-477.
- MICOV, M., LUTISAN, J., CVENGROS, J., 1997, Balance equations for molecular distillation. *Separation Science and Technology*, **32**, **18**, 3051-3068.
- MOTIUUK, K., 1979a, Wool Wax Acids: A Review, *JAOCs*, **56**, 91-97.
- MOTIUUK, K., 1979b, Wool Wax Alcohols: A Review, *JAOCs*, **56**, 651-658.
- MYHER, J.J., KUKSIS, A. E MARAI, L., 1993, Identification of the Less Common Isologous Short-Chain Triacylglycerols in the Most Volatile 2.5% Molecular Distillate of Butter Oil. *JAOCs*, **70**, 1183-1191.
- OOI, C.K., CHOO, Y.M., YAP, S.C., BARISON, Y E ONG, A.S.H., 1994, Recovery of Carotenoids from Palm Oil. *AOCS Press*, **71**, 423-426.
- PERRY, R.H., E CHILTON, C.H., 1980, *Manual de Engenharia Química*, Seção 13, Ed. Guanabara II, Rio de Janeiro-RJ.
- REDMANN, I., MONTET, D., BONNOT, F., PINA, M., GRAILLE., J., 1995, Fructose Monocaprylate and polycaprylate purification by Molecular Distillation., *Biotechnol. Tech.*, **9**, 2, 123-126.
- REES, G.J., 1975, Medium-Vacuum Centrifugal Molecular Distillation in the Isolation of High-Boiling and Heat-Sensitive Compounds. *Vacuum*, **25**, 415-419.
- REES, G.J., 1980, Centrifugal Molecular Distillation. *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 837-845.
- SHIMADA, Y., SUENAGA, M., SUGIHARA, A., NAKAI, S., TOMINAGA, Y., 1999, Continuous production of structured lipid constaining gama-linoleic and caprylic acids by immobilized *Rhizopus delemar* lipase, *JAOCs*, **76**, 2, 189-193.
- SOCIÉTÉ ANON. D'INNOVATION CHIMIQUES, 1970, SINNOLA.
- STEPHAN, K., 1988, *Wärmeübertragung beim Kondensieren und beim Sieden*. Springer-Verlag, Berlin.
- TODD, S.S., 1943, *Oil and Soap*, 205.
- TRUTER, E.V., 1956, *Wool Wax*, Cleaver Hume Press, London, 356p.
- VATERRODT, P., RUTHERFORD E CHOYCE, R.E., 1951, USP 2.579.986.

VON RUDLOFF, E., 1951, *Chem. Ind.*, 338-339.

WATERMAN, H.I., NIJHOLT, J.A., 1927, *Chem Week-blad*, **24**, 268.

WATT, P.R., 1963, *Molecular Stills*, London, Chapman and Hall.

YOSHIKAWA OIL & FAT CO., LTD, 1992. *What's Lanolin-Catalogue*.