



**UNICAMP**

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

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:  
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

**TECNOLOGIA DA DESTILAÇÃO MOLECULAR:  
DA MODELAGEM MATEMÁTICA À OBTENÇÃO DE  
DADOS EXPERIMENTAIS APLICADA A PRODUTOS DE  
QUÍMICA FINA**

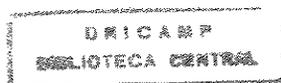
**AUTOR: CÉSAR BENEDITO BATISTELLA**

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

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

*Setembro - 1999*

*Campinas - SP*



IDADE 19 C  
CHAMADA: 1999  
Ex.  
CMBD BC/ 39655  
ROC. 229199  
C  D   
RECO. R\$ 11,00  
DATA 07-12-99  
1.º CPD

CM-00137465-4

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

B32t

Batistella, César Benedito

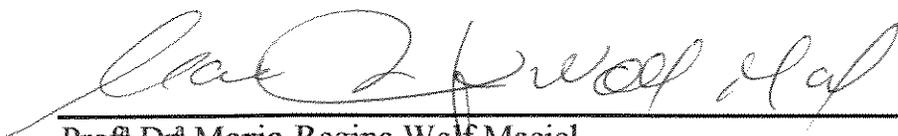
Tecnologia da destilação molecular: da modelagem matemática à obtenção de dados experimentais aplicada a produtos de química fina / César Benedito Batistella. --Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas,  
Faculdade de Engenharia Química.

1. Destilação. 2. Separação (Tecnologia) - Modelos matemáticos.  
3. Processos químicos - Equipamentos e acessórios. 4. Essências e óleos essenciais. 5. Caroteno. I. Maciel, Maria Regina Wolf. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Tese de Doutorado defendida e aprovada em 16 de setembro de 1999 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:



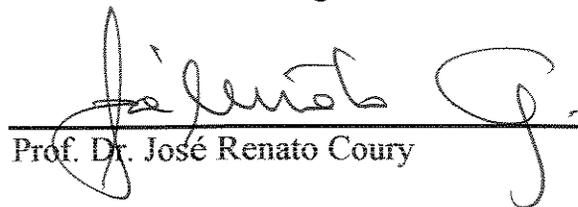
---

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



---

Prof. Dr. Claudio Augusto Oller do Nascimento



---

Prof. Dr. José Renato Coury



---

Prof. Dr. Maria Angela de Almeida Meireles



---

Dr. Carlos Eduardo Calmanovici

---

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida por César Benedito Batistella e aprovada pela Comissão Julgadora em 16 de setembro de 1999.



---

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

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que, de uma forma ou outra, estiveram presentes na realização deste trabalho.

Em especial:

A Deus ...

A minha digníssima esposa Fernanda, a qual sempre me apoiou irrestritamente, cedendo muitas horas do nosso convívio familiar para a realização deste trabalho e a minha querida filhinha Rafaela, sempre me acompanhando com seus sorrisos e choros... ao lado do meu computador, a Elas, o meu mais afetuoso abraço.

Aos meus pais, Antonio e Olinda, pela confiança e pelo carinho que depositaram em mim, pelos quais mantenho a mais profunda das gratidões e admiração.

A minha Orientadora, Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Maria Regina, por ter-me permitido aprender tanto com a realização deste trabalho, e mais que isso, pela presença sempre amiga, sua única maneira de ser.

A minha colega e amiga Elenise Bannwart de Moraes pela companhia dos infinitos estudos experimentais que fizemos, sempre dando a maior força naqueles momentos mais difíceis, o meu mais sincero agradecimento.

Ao Prof. Daniel Barrera-Arellano pelo empréstimo da estrutura de seu laboratório.

Ao CNPq/Capes/Fapesp pelo apoio financeiro.

## RESUMO

A industrialização de compostos de química fina requer muito esforço em sua manufatura, especialmente no estágio de purificação, devido às especificações rigorosas desta classe de produtos. A destilação convencional, entretanto, em muitos casos, não pode ser utilizada, devido à instabilidade térmica dos compostos envolvidos. Existem, por exemplo, produtos sensíveis ao calor, tais como, vitaminas A, E, K, muitos intermediários farmacêuticos, como a ranitidina, diversos cosméticos, óleos de origem vegetal, como o destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS), óleos essenciais de plantas com fins terapêuticos, etc. Surge, então, a destilação molecular, processo que utiliza alto vácuo e temperaturas reduzidas. Geralmente, os equipamentos de destilação molecular têm caráter multipropósito. Desta forma, tornam-se importantes a modelagem e a simulação rigorosa de tais destiladores, para estabelecer as condições de operação de um equipamento real, e otimizar variáveis importantes, normalmente, o rendimento e a pureza do produto final. O objetivo deste trabalho, então, é o desenvolvimento da técnica de destilação molecular para compostos relacionados à química fina, como a obtenção de  $\beta$ -carotenos (Pró-vitamina A). Para tanto, os seguintes tópicos foram estudados: desenvolvimento da modelagem e simulação de destiladores operando em cascata e em refluxo; desenvolvimento de uma metodologia para *scale-up* de destiladores moleculares; montagem experimental do processo de destilação molecular: destilador centrífugo e de filme descendente; desenvolvimento de uma metodologia de trabalho experimental com os destiladores moleculares; separação de carotenos do óleo de palma; purificação do álcoois de lanolina comercial. Pode ser verificado, por fim, que esta tecnologia é poderosa na obtenção de produtos de alto valor agregado, conforme foi observado neste trabalho exemplificado na obtenção de carotenos e álcoois de lanolina.

## *ABSTRACT*

The industrialization of fine chemical compounds requires a lot of efforts in their manufacture, especially in the purification stage because of the rigorous specifications of these chemical products. The conventional distillation, however, in many cases, can not be utilized, because of the thermal instability of the involved compounds. Since, they are heat sensitive products such as vitamins A, E, K, and many others pharmaceutical intermediaries, as for example ranitidine, several cosmetics, vegetal oils, etc. Molecular distillation, so, appears as an important separation process that utilizes high vacuum and low temperatures. Generally, the molecular distillation apparatuses have multipurpose functions. Also for this, it becomes important the rigorous modeling and simulation of such distillators, to establish operating conditions, improve yield and purity of the final product, and to establish flexibility index. The objective of this work, then, is the development of the molecular distillation technique for compounds related to fine chemicals, as the obtention of carotenoids from palm oil and production of lanolin alcohols. Therefore, the following items were studied: development of modeling and simulation of molecular distillators operating in cascade and in reflux; development of a methodology for scaling-up of molecular distillators; validation of the modeling with the system DBF/DBS; experimental work with the molecular distillation process; installation of the centrifugal and falling film distillators; development of an experimental work methodology using both distillators; recovery of carotenoids from palm oil and purification of lanolin alcohols from wool greases.

It can be verified, finally, this technology is powerful for obtaining and for concentrating high added value products.

## ÍNDICE

<b>RESUMO</b> .....	I
<b>ABSTRACT</b> .....	II
<b>SÍMBOLOS USADOS</b> .....	VIII
<b>CAPÍTULO I</b>	
<b>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO</b> .....	01
<b>CAPÍTULO II</b>	
<b>REVISÃO DA LITERATURA E ESTADO DA ARTE</b> .....	06
II.1. Definição e descrição geral do processo de destilação molecular .	07
II.2. Teorias e métodos sobre a destilação molecular .....	10
II.3. Aspectos teóricos da evaporação sob vácuo .....	16
II.3.1. Considerações sobre o percurso livre médio .....	16
II.3.2. Taxa de evaporação .....	17
II.3.3. Considerações sobre eficiência e efeito térmico .....	18
II.3.4. Camada destilante .....	19
II.3.5. Poder de separação de uma unidade de destilação .....	19
II.3.6. Alto vácuo .....	21
II.4. Aplicações .....	22
II.5. Conclusões .....	23
<b>CAPÍTULO III</b>	
<b>MODELAGEM DOS DESTILADORES MOLECULARES DE FILME DESCENDENTE E CENTRÍFUGO</b> .....	24
III.1. Destiladores moleculares de filme descendente .....	25
III.1.1. Equipamento .....	25
III.1.1.2. O processo de destilação .....	25

III.1.2.	Modelagem matemática do destilador de filme descendente	26
III.1.2.1.	Perfil de velocidade e espessura do filme líquido	26
III.1.2.2.	Taxa de evaporação da superfície sob vácuo	28
III.1.2.3.	Perfil de temperatura na camada líquida	29
III.1.2.4.	Perfil de concentração na camada líquida	30
III.1.2.5.	Composição local do destilado	31
III.1.2.6.	Fator de separação local	31
III.1.3.	Resolução numérica do sistema de equações	31
III.1.3.1.	Algoritmo	32
III.2.	Modelagem do destilador molecular centrífugo	33
III.2.1.	Destiladores moleculares centrífugos	33
III.2.1.1.	Equipamento	33
III.2.1.2.	O processo de destilação	34
III.2.2.	Modelagem matemática do destilador molecular centrífugo	34
III.2.2.1.	Perfis de velocidades e espessura do filme	34
III.2.2.2.	Taxa de evaporação da superfície sob vácuo	38
III.2.2.3.	Perfil de temperatura na camada líquida	38
III.2.2.4.	Perfil de concentração na camada líquida	39
III.2.2.5.	Composição local do destilado	40
III.2.2.6.	Fator de separação local	40
III.2.3.	Solução numérica do sistema de equações	41
III.2.3.1.	Algoritmo	41
III.3.	Simulações dos destiladores moleculares utilizando as modelagens desenvolvidas	42
III.3.1.	Validação do modelo matemático com dados experimentais dos sistemas: Dibutilftalato-dibutilsebacato e etilhexilftalato-etilhexilsebacato	42
III.3.2.	Análise comparativa de simulações com os dados de literatura	44
III.3.2.1.	Destilador molecular centrífugo	44
III.3.2.2.	Destilador molecular de filme descendente	46
III.4.	Conclusões	48

## CAPÍTULO IV

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE DESTILADORES MOLECULARES OPERANDO EM CASCATA E EM RECICLO	50
--	----

IV.1.	A destilação molecular com reciclo interno	51
IV.1.2.	Modelagem matemática	52

IV.1.3.	Resultados da simulação .....	56
IV.2.	Destilação molecular em cascata .....	57
IV.2.1.	Modelagem matemática .....	58
IV.2.2.	Resultados da simulação .....	62
IV.3.	Comparação entre os destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo usando o sistema óleo de palma para a concentração de carotenos operando em cascata .....	63
IV.3.1.	Modelo matemático .....	63
IV.3.2.	Simulação .....	66
IV.3.2.1.	Análise comparativa dos esquemas para destilador de filme Descendente .....	66
IV.3.2.2.	Análise comparativa dos esquemas para destilador centrífugo ...	68
IV.4.	Conclusões .....	69

## **CAPÍTULO V**

UM PROCEDIMENTO PARA O <i>SCALE-UP</i> DE DESTILADORES MOLECULARES .....	70
---	----

V.1.	Metodologia .....	71
V.2.	Destilador centrífugo .....	72
V.3.	Destilador de filme descendente .....	77
V.4.	Conclusões .....	82

## **CAPÍTULO VI**

MONTAGEM EXPERIMENTAL DOS DESTILADORES MOLECULARES .....	83
---	----

VI.1.	Montagem experimental do destilador centrífugo .....	84
VI.1.2.	O destilador molecular .....	88
VI.1.3.	O processo da destilação .....	90
VI.2.	Montagem experimental do destilador de filme descendente .....	91
VI.2.1.	O destilador molecular .....	96
VI.2.2.	O processo da destilação .....	98
VI.3.	Conclusões .....	99

## **CAPÍTULO VII**

<b>METODOLOGIA PARA O TRABALHO EXPERIMENTAL E SISTEMATIZAÇÃO PARA PRODUTOS DE QUÍMICA FINA .....</b>	<b>100</b>
--	------------

VII.1.	Introdução .....	101
VII.2.	Preparação da matéria prima para a destilação molecular .....	102
VII.3.	Simulação do destilador e condições de processo .....	104
VII.4.	Partida do destilador molecular .....	107
VII.5.	Controle necessários e cuidados durante a operação da destilação molecular .....	108
VII.6.	Estratégias de operação com o destilador molecular .....	111
VII.7.	Análise das correntes de concentrado e destilado .....	112
VII.8.	Cuidados com o armazenamento .....	112
VII.9.	Conclusões .....	113

## **CAPÍTULO VIII**

<b>ESTUDO DA OBTENÇÃO DE CAROTENOS DO ÓLEO DE PALMA ATRAVÉS DA DESTILAÇÃO MOLECULAR .....</b>	<b>114</b>
---	------------

VIII.1.	Materiais e métodos .....	115
VIII.1.1.	Materiais .....	115
VIII.1.1.1.	Matéria prima .....	115
VIII.1.1.2.	Outros insumos .....	115
VIII.1.1.3.	Equipamentos e instrumentos .....	116
VIII.1.2.	Métodos .....	116
VIII.2.	Preparação do óleo de palma para a destilação molecular .....	117
VIII.3.	Neutralização do óleo de palma .....	120
VIII.4.	Transesterificação do óleo de palma .....	122
VIII.5.	O experimento da destilação molecular .....	124
VIII.5.1.	Destilador molecular centrífugo .....	124
VIII.5.2.	Destilador molecular de filme descendente .....	140
VIII.6.	Comparação entre os destiladores de filme descendente e Centrífugo .....	155
VIII.7.	Conclusões .....	157

## **CAPÍTULO IX**

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO PARA A OBTENÇÃO DE ÁLCOOL DE LANOLINA .....	159
IX.1. Caracterização da lanolina .....	160
IX.1.1. Composição .....	161
IX.2. Materiais e métodos .....	162
IX.2.1. Materiais .....	162
IX.2.1.1. Matéria prima .....	162
IX.2.1.2. Outros insumos .....	162
IX.2.1.3. Equipamentos e instrumentos .....	162
IX.2.2. Métodos .....	163
IX.3. Processo desenvolvido .....	164
IX.3.1. Memorial descritivo do processo desenvolvido .....	166
IX.4. Equipamentos básicos de processo .....	172
IX.5. Utilidades para o processamento .....	173
IX.6. Produtividade operacional .....	173
IX.7. Escala de tempo do processo .....	174
IX.8. Recuperação dos solventes e derivados de lanolina .....	174
IX.9. Tratamento de efluentes .....	177
IX.10. Controle de processos .....	177
IX.11. Controle de qualidade dos álcoois de lanolina .....	179
IX.12. Destilação molecular .....	180
IX.13. Conclusões .....	181

## **CAPÍTULO X**

CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS .....	183
--------------------------------------	-----

## **CAPÍTULO XI**

BIBLIOGRAFIA .....	190
--------------------	-----

## **APÊNDICE**

PRINCIPAIS APLICAÇÕES DA DESTILAÇÃO MOLECULAR ..	198
--	-----

## 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, [-]
$C_p$	Capacidade calorífica, [J/kg.K]
$D$	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 externo 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]
$\Delta S$	Variação 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]
$\bar{\mu}$	Viscosidade cinemática, [m <sup>2</sup> /s]
$\pi$	Constante matemática, [-]
$\rho$	Densidade, [kg/m <sup>3</sup> ]
$\Omega$	Velocidade angular, [rad/s]

## *SUBSCRITOS*

<i>f</i>	Alimentação
<i>i</i>	Componente qualquer do sistema, [-]
<i>j</i>	Componentes, índice, [-]
<i>o</i>	Inicial, [-]
<i>r</i>	Distância radial do centro do evaporador, [m]
<i>s</i>	Superfície do filme líquido, [-]
<i>w</i>	Parede de aquecimento, [-]
<i>x</i>	Distância do centro do rotor, [m]
<i>y</i>	Distância da parede do rotor, [m]
<i>z</i>	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]

# CAPÍTULO I

---

## INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO

---

## **INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO**

A industrialização dos compostos de química fina exige muito das técnicas de separação, especialmente a de purificação, devido às rigorosas especificações destes produtos, obrigando freqüentes evoluções nas técnicas de produção e purificação, visando sempre obter os produtos de uma forma econômica e que satisfaçam às exigências de qualidade. A etapa de purificação é de suma importância, uma vez que é nessa etapa que o produto vai adquirir a qualidade necessária para o uso por seres humanos e/ou animais (Batistella e Maciel, 1994<sub>a,b</sub>).

Nas etapas de purificação, os processos mais comumente utilizados são: extração líquido-líquido, cristalização, adsorção, lavagem sólido-líquido e destilação. A destilação convencional, entretanto, em muitos casos, não pode ser utilizada devido à instabilidade térmica dos compostos envolvidos, ou ainda, pela necessidade do uso de elevadas temperaturas para a operação. Têm-se como exemplos de processos com produtos sensíveis ao calor as vitaminas A, E e K, inúmeros intermediários farmacêuticos, como por exemplo a ranitidina, plastificadores, diversos cosméticos, óleos de origem vegetal, filtros solares, como o parsol, óleos para alto vácuo, produtos derivados do petróleo, como por exemplo o óleo de apiezon, etc (Batistella e Maciel, 1996<sub>a,b</sub>).

Surge, então, a destilação molecular, processo que utiliza alto vácuo e temperaturas reduzidas. Hoje, para essa tecnologia, existem diversos tipos de equipamentos, entre eles, o destilador de filme descendente, o destilador com raspadores deslizantes, o destilador multicompartimentado e o destilador centrífugo, o mais comumente utilizado (devido à sua construção simples e à sua

alta taxa de destilação). Normalmente, esses equipamentos têm caráter multipropósito, designação comum na indústria de química fina, ou seja, devem ser capazes de operar os mais diversos processos de produção os quais exigem a destilação molecular. Nesse sentido, torna-se importante a simulação de cada processo que venha a se utilizar do destilador molecular para se estabelecer condições de operação, condições de otimização e para se conhecer o processo em termos das variáveis mais significativas, como por exemplo rendimento e pureza do produto final (Batistella e Maciel, 1996<sub>a,b</sub>). Entretanto, há poucos trabalhos na área de destilação molecular. Os que existem são recentes e bastante simplificados no que diz respeito a balanços de massa, energia e momento e taxas de evaporação. Trabalhos experimentais são raros e de pouca base teórica. No Brasil, que se tenha conhecimento, não há estudos sobre este processo de separação, com exceção dos desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS). Com a criação do LDPS em 1990, sob a coordenação da Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Maria Regina Wolf Maciel, vários processos de separação importantes para a indústria nacional e, outros importantes do ponto de vista de pesquisa, começaram a ser intensivamente estudados. Além destes, processos não convencionais começaram, também, a ter um crescente interesse no LDPS para estudos e, dentre eles, surgiu a destilação molecular.

Em Batistella (1996) os primeiros estudos de destilação molecular foram realizados. Nele foram desenvolvidas a modelagem e a simulação de ambos os destiladores moleculares, centrífugo e de filme descendente.

O objetivo deste trabalho, então, é o desenvolvimento da técnica de destilação molecular para compostos relacionados à química fina, como a obtenção de  $\beta$ -

carotenos (Pró-vitamina A) e álcool de lanolina. Para tanto, os seguintes tópicos foram estudados: desenvolvimento da modelagem e simulação de destiladores operando em cascata e em refluxo; desenvolvimento de uma metodologia para *scale-up* de destiladores moleculares; validação do modelo com o sistema DBF/DBS; montagem experimental do processo de destilação molecular: destilador centrífugo e de filme descendente; desenvolvimento de uma metodologia de trabalho experimental com os destiladores moleculares; separação de carotenos do óleo de palma; purificação do álcool de lanolina comercial; desenvolvimento de uma metodologia para obtenção de dados experimentais e de simulação para produtos de química fina; e, finalmente, uma descrição do processo de destilação no sentido de mostrar as principais aplicações para os processos químicos e biotecnológicos.

O capítulo II apresenta a revisão da literatura sobre a destilação molecular, bem como aplicações e aspectos teóricos.

No capítulo III está apresentada uma revisão da modelagem dos destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo, como a desenvolvida na tese de Batistella (1996).

O capítulo IV trata da modelagem e simulação de destiladores operando em cascata e em refluxo, aplicados em sistemas como dietilhexilftalato-dietilhexilsebacato e também em óleo de palma para obtenção de carotenos.

No capítulo V está apresentada uma metodologia para *scale-up* de destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo e simulação com o sistema dietilhexilftalato-dietilhexilsebacato.

No capítulo VI está apresentada a montagem experimental dos destiladores de filme descendente e centrífugo.

No capítulo VII está apresentada uma metodologia para a destilação molecular, desde a preparação da matéria prima até a análise das correntes efluentes do destilador molecular.

No capítulo VIII estão apresentadas as etapas de obtenção de carotenos a partir do óleo de palma, utilizando a metodologia desenvolvida no capítulo VII. Os resultados experimentais são comparados com os resultados obtidos por simulação para ambos os equipamentos de destilação molecular. Está apresentado um estudo amplo focalizando a problemática da decomposição de carotenos por efeito térmico e a sua relação com as variáveis de processo, como tempo de destilação, taxa de alimentação, temperatura de operação, etc.

No capítulo IX estão apresentadas as etapas de obtenção do álcool de lanolina e o seu refino através da destilação molecular.

O capítulo X traz as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

E, finalmente, no capítulo XI está apresentada a bibliografia utilizada no presente trabalho.

# CAPÍTULO II

---

REVISÃO DA LITERATURA E ESTADO DA ARTE

---

## REVISÃO DA LITERATURA E ESTADO DA ARTE

Neste capítulo são apresentadas a definição e a descrição dos processos de destilação molecular, contribuições da literatura, aspectos teóricos, aplicações e conclusões.

### **II.1. DEFINIÇÃO E DESCRIÇÃO GERAL DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR.**

Destilação molecular é um caso particular 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. Para tanto, a superfície de evaporação e a superfície de condensação devem estar separadas entre si a uma distância da ordem de grandeza do percurso livre médio das moléculas evaporadas, ou seja, as moléculas evaporadas atingirão o condensador facilmente, uma vez que encontrarão um percurso relativamente desobstruído. Por esse motivo, a destilação molecular é considerada um processo de não equilíbrio (Hickman, 1943).

Este processo pode ser melhor caracterizado através da comparação com os dois tipos mais convencionais de separação líquido-vapor (Burrows, 1960):

**Destilação convencional:** vapor é geralmente formado no seio do líquido em forma de bolhas cuja taxa é proporcional ao calor cedido ao líquido pelo refeedor. A pressão total ativa no sistema é a pressão de vapor termodinâmica da fase líquida.

**Evaporação convencional:** vapor é gerado na superfície de um líquido cuja condição termodinâmica se encontra abaixo do seu ponto de bolha a uma taxa que é função da temperatura da superfície do líquido e da condição do vapor acima da superfície, como ocorre na umidificação, secagem de sólidos, etc.

**Destilação molecular:** uma forma de evaporação em que a taxa é governada basicamente pela taxa de moléculas que escapam da superfície do líquido; isto difere dos dois casos anteriores, por não existir, praticamente, retorno das moléculas evaporadas para a fase líquida (não há equilíbrio líquido-vapor), e a temperatura e a taxa de evaporação são determinadas pela quantidade de calor fornecido ao líquido (pela superfície aquecida do evaporador) e são pouco influenciadas pela condição do vapor. Podem ocorrer a temperaturas maiores que a correspondente ao ponto de bolha da pressão do vapor. Por essa razão, a destilação molecular ocorre a uma taxa de vaporização que é a maior possível, desde que o condensador esteja a uma distância da superfície de evaporação correspondente ao percurso livre médio das moléculas evaporantes, e encontrem o condensador operando eficientemente. Isso difere da destilação convencional porque nem o ponto de bolha nem a formação de bolha são fatores determinantes; e da evaporação pelo fato de que ela ocorre quando existe uma diferença de temperatura entre as superfícies de evaporação e condensação, e é basicamente independente da condição da fase vapor (Greenberg, 1972).

Assim, a destilação molecular representa um tipo especial de vaporização a baixas pressões, e correspondente baixas temperaturas. Encontra, assim, utilidade na separação e purificação de materiais com moléculas de alto peso molecular bem como para aqueles termicamente sensíveis (Erciyas et al., 1987).

Admite-se na destilação convencional que a superfície do destilando seja, em qualquer instante, uma amostra verdadeira do líquido, devido à alta turbulência presente na fase líquida (convecção por ebulição e fluxos cruzados de líquido e vapor), e que a difusão das moléculas voláteis para a superfície é rápida em comparação com a velocidade de evaporação. Isto não é exatamente o que acontece na destilação molecular, onde o fluxo do líquido destilando é extremamente comportado; aí a convecção devido à ebulição não existe, e a viscosidade alta e os pesos moleculares elevados dificultam a difusão (Perry e Chilton, 1980). A destilação molecular eficiente exige, portanto, a renovação mecânica do filme superficial onde ocorre a evaporação. Isto pode ser feito de três formas:

- Pela agitação vigorosa do líquido, o que exige destilador com agitação. Tem-se como exemplo deste processo, o destilador molecular com raspadores deslizantes. Os raspadores, numa armação cilíndrica, giram entre o evaporador, raspando-se este, e o condensador, ambos cilíndricos e concêntricos;
- Pelo fluxo gravitacional em cascata, ou filme descendente. O equipamento de filme descendente é formado por dois tubos concêntricos. O tubo interno é o evaporador, e o tubo externo é o condensador;
- Pelo espalhamento mecânico do líquido, formando uma película muito fina. Neste procedimento, o destilando é espalhado sobre a superfície de um disco, ou cone, mediante aplicação da força centrífuga; esta é a forma preferida de evaporador (Perry e Chilton, 1980).

Os destiladores moleculares, conforme serão apresentados nos capítulos III e VI deste trabalho, são constituídos basicamente de um evaporador (onde o destilando é espalhado em uma fina camada) com facilidades para aquecimento, e de

um condensador, com facilidades para resfriamento (normalmente colocado muito próximo do evaporador, a alguns centímetros), ambos 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.

## **II.2. TEORIAS E MÉTODOS SOBRE A DESTILAÇÃO MOLECULAR**

A teoria e os métodos da destilação molecular para separação e purificação de vários materiais têm sido investigados e reportados por muitos pesquisadores, tendo início nos esforços de Langmuir (1913) que predisse a taxa de evaporação sob alto vácuo. A seguir, encontram-se os trabalhos de Bronsted e Hevesy (1920) que deram início a estudos de laboratório purificando o mercúrio e Burch (1928) purificando resíduos de petróleo não destiláveis de alto peso molecular (óleos de Apiezon).

Aplicações comerciais de destilação molecular tiveram início na década de 1930 quando Hickman (1936), utilizando um destilador de filme descendente, produziu vitaminas a partir de óleos de peixe. Na década de 40, novos equipamentos industriais foram desenvolvidos: o destilador molecular de filme descendente com sistema de raspagem e o destilador molecular centrífugo, também por Hickman (1943). Neste trabalho, Hickman apresentou inúmeros processos aplicativos em destilação molecular, bem como detalhes mecânicos e operacionais dos equipamentos desenvolvidos.

Hickman e Trevoy (1952) determinaram os fatores que influenciam a taxa de destilação (como a agitação da superfície), e analisaram o comportamento da destilação sob alto vácuo, através de estudos em laboratório utilizando tensímetros e *pot still*.

Burrows (1960) apresentou o primeiro trabalho mais importante para corrigir a condição de idealidade da equação da taxa de evaporação apresentada por Langmuir (1913) e a primeira mais importante, embora simples, modelagem do destilador molecular de filme descendente. Correções da lei de Langmuir também foram feitas por Heideger (1962), considerando a resistência interfacial para evaporação.

Greenberg (1972) apresentou a primeira modelagem, embora simplificada, de um destilador molecular centrífugo, onde considera o fluxo de um líquido puro sobre a superfície cônica do evaporador do destilador. A análise da transferência de calor foi limitada para os casos nos quais a temperatura da alimentação e do destilado são iguais. Isto é válido somente quando a alimentação é pré-aquecida e as perdas de calor por evaporação são pequenas.

Holló et al. (1971) apresentaram, de forma detalhada, as principais aplicações da destilação molecular, com ênfase na obtenção de óleos essenciais de plantas.

A eficiência de separação do destilador molecular foi estudada por Maa e Tsay (1973), 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. Por outro lado, as equações diferenciais para

transferência de massa e calor não foram resolvidas simultaneamente. Kawala (1974) demonstrou experimentalmente que o coeficiente de separação é função muito mais forte da temperatura do que da composição da mistura.

Perry e Chilton (1980) apresentaram uma descrição geral do processo de destilação molecular, incluindo tópicos teóricos e esquema dos diversos equipamentos de destilação encontrados no mercado.

Uma análise de um destilador molecular centrífugo durante a destilação de uma mistura binária foi feita por Ruckenstein et al.(1983), com estudo do efeito da resistência difusional e da taxa de evaporação sobre o fator de separação, porém com análise da transferência de calor simplificada.

Modificação do trabalho de Burrows (1960) foi feita por Kawala (1983) introduzindo o conceito de propriedade anisotrópica da fase vapor.

Bose e Parmer (1984) analisaram as influências das resistências das transferências de massa e calor na eficiência de separação em destiladores através da modelagem em estado não estacionário utilizando tensímetros.

Kaplon et al. (1986) analisaram a evaporação de um líquido puro em destiladores centrífugos com disco rotativo (evaporador) isolado, porém, usando modelo para transferência de calor simplificado e lei de Langmuir (1913) para cálculo da taxa de evaporação corrigida pela expressão dada por Kawala (1983).

Ferron (1986), utilizando a equação de Boltzmann, descreveu a dinâmica da fase vapor pelo método dos momentos, apresentando, assim, uma forma alternativa para o cálculo da taxa de evaporação em relação à proposta por Langmuir (1913).

Bhandarkar e Ferron (1988) em seus trabalhos em modelagem dos processos de transporte em destiladores moleculares providenciaram o primeiro passo no sentido da completa caracterização da destilação em alto vácuo, descrevendo equações completas de balanços de massa, energia e momento, porém, utilizando a equação de Langmuir para o cálculo da taxa de evaporação.

Kawala e Stephan (1989), da mesma forma que Bhandarkar e Ferron (1988), desenvolveram a modelagem de um destilador molecular de filme descendente, contudo, utilizando a equação de Kawala (1983) para o cálculo da taxa de evaporação.

Bhandarkar (1988) e Bhandarkar e Ferron (1991) complementaram seus trabalhos anteriormente citados, introduzindo a proposta de Ferron (1986) para o cálculo da taxa de evaporação e considerando o comportamento não ideal do condensador para o destilador molecular centrífugo.

Kawala (1992) desenvolveu a modelagem para o destilador molecular centrífugo em termos de transferências de massa e calor, porém utilizando a equação da taxa de evaporação de Kawala (1974); pouca mudança apresentou em relação aos resultados de Bhandarkar e Ferron (1988), onde foi utilizada a equação de Langmuir.

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

Lutisan e Cvengros (1995) estudaram o efeito da pressão do gás inerte no processo de destilação molecular. Constataram que, quando a pressão do gás inerte é menor que a pressão de vapor dos componentes destilados, o efeito do gás inerte é desprezível: do contrário, o efeito é significativo. Também verificaram que o sistema de condensação do vapor deve ser eficiente, ou seja, o condensador deve estar a temperaturas bem abaixo do condensador.

Batistella e Maciel (1996<sub>a,b</sub>) apresentaram as modelagens matemáticas e simulações de destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo: os resultados, comparados com os da literatura, foram muito bons.

Batistella e Maciel (1996<sub>c</sub>) mostraram análises de sensibilidade paramétrica da destilação molecular para os dois tipos mais importantes de equipamentos de destilação (centrífugo e de filme descendente). Também no mesmo ano, Batistella (1996) defendeu a tese de Mestrado em Engenharia Química sobre o assunto da destilação molecular, onde foram abordados os fundamentos da destilação molecular e a modelagem matemática e simulação deste processo, de seu uso no sentido de melhor entender as variáveis de operação e suas interrelações, enfim, no domínio desta tecnologia do ponto de vista teórico e computacional.

Em Batistella e Maciel (1996<sub>d</sub>) foi feita 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. Este trabalho foi inédito na literatura.

Em Batistella e Maciel (1997<sub>a</sub>), foram apresentadas modelagens e simulações de processos de destilação molecular, usando destiladores centrífugos operando em cascata e em refluxo. Foram feitas simulações para efeito de comparação do desempenho desses arranjos de destiladores.

Batistella e Maciel (1997<sub>b</sub>), mostram resultados da aplicação da destilação molecular para obtenção de carotenos a partir do óleo de palma, utilizando um destilador de filme descendente.

Batistella e Maciel (1998<sub>a,b</sub>) apresentaram um trabalho no congresso Europeu de Engenharia Química (ESCAPE-8) mostrando os desempenhos dos destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo para a concentração de carotenos do óleo de palma. Foram mostradas as influências da temperatura de operação, concentração e equipamentos na decomposição de carotenos.

Lutisan et al., (1998) mostram a influência da introdução de uma peneira entre o evaporador e o condensador sobre a taxa de evaporação do destilador molecular. O estudo mostrou que a peneira diminui a taxa de destilação, porém melhora a separação dos componentes, principalmente quando ocorre respingo do líquido do evaporador para o condensador.

Batistella et al., (1999<sub>a,b</sub>) mostraram um estudo com cascata de destiladores moleculares aplicados à concentração de carotenos do óleo de palma.

### **II.3. ASPECTOS TEÓRICOS DA EVAPORAÇÃO SOB VÁCUO**

#### **II.3.1. CONSIDERAÇÕES SOBRE O PERCURSO LIVRE MÉDIO**

O percurso livre médio é a distância média percorrida pelas moléculas entre duas colisões na fase vapor. A definição da destilação molecular como “a que está baseada no percurso livre médio das moléculas emergentes” implica em que, se as moléculas sofrem colisões, de quaisquer espécies, particularmente com as moléculas do gás residual (normalmente o ar atmosférico que se infiltra no sistema devido ao alto vácuo, e algum outro gás que possa estar dissolvido na mistura destilante originalmente), elas tenderão a chegar ao condensador ou poderão atingir novamente a fase líquida; a destilação se tornará mais lenta e será progressivamente do tipo mais equilibrante (convencional) à medida que essas moléculas evaporadas retornam à fase líquida repetitivamente (Perry e Chilton, 1980). Segundo Burch (1928), a chance de uma molécula atingir o condensador numa só tentativa, deve variar com a distância entre o evaporador e o condensador em múltiplos do percurso livre médio, ou seja, se o condensador estiver a uma distância do evaporador menor que o percurso livre médio, a chance da molécula atingir o condensador na primeira tentativa é grande.

Uma expressão bastante conhecida para o cálculo do percurso livre médio é a equação de Maxwell (Perry e Chilton, 1980):

$$\beta = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi\delta^2N} \quad (\text{II.1})$$

Dessa forma, nota-se pela equação II.1, que o percurso livre médio ( $\beta$ ) é função inversa do quadrado do diâmetro molecular ( $\delta$ ) e do número de moléculas por unidade de volume ( $N$ ) (esta expressão assume que todas as moléculas tem a mesma velocidade).

A título ilustrativo, os percursos livres médios das moléculas no ar residual a uma pressão de 0,001 mmHg, são da ordem de 3 cm para o ftalato de butila e de 2 cm para o óleo de oliva (Perry e Chilton, 1980).

### II.3.2. TAXA DE EVAPORAÇÃO

A taxa de evaporação pode ser calculada rigorosamente da teoria cinética dos gases (Loeb, 1961) baseada no conceito de que, no equilíbrio, o número de moléculas partindo da e retornando para a fase líquida, por unidade de tempo são iguais. Uma aproximação foi empregada por Langmuir (1913), em seus estudos de pressão de vapor com filamentos de tungstênio, de onde derivou a equação para a taxa teórica de evaporação (de não equilíbrio), amplamente utilizada para a destilação molecular, como segue abaixo:

$$E_i = P_i^{sat} \left( \frac{M_i}{2\pi R_g T_s} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.2})$$

É interessante notar que a equação II.2, a qual expressa a taxa teórica de evaporação, é função do peso molecular ( $M_i$ ), da pressão de saturação ( $P_i^{sat}$ ) e da temperatura da superfície evaporante ( $T_s$ ). Portanto, o processo de destilação será

função das condições da superfície do líquido e não será afetado pela fase vapor, como já comentado neste trabalho, desde que as colisões na fase vapor (entre as moléculas destilantes e gases não condensáveis, como o ar) sejam mínimas, que, pela teoria cinética dos gases, ocorre em pressões muito baixas (as moléculas evaporantes irão atingir o condensador sem influência das moléculas vizinhas, ou seja, a distância entre a superfície de evaporação e o condensador tem ordem de grandeza do percurso livre médio das moléculas evaporantes). Caso contrário, a taxa de evaporação real é menor que aquela dada pela equação II.2, quando as colisões na fase vapor tornam-se relevantes. Este fenômeno pode ser muito importante quando a pressão de operação for maior que 0,005 mmHg (Perry e Chilton, 1980).

Neste trabalho, para o destilador centrífugo, a taxa de evaporação é calculada pela equação II.2, de Langmuir, e pela equação de Kawala (1983) no caso do destilador de filme descendente: esses foram os melhores modelos desenvolvidos.

### **II.3.3. CONSIDERAÇÕES SOBRE EFICIÊNCIA E EFEITO TÉRMICO**

A eficiência do destilador molecular está normalmente entre 0,4 a 0,6; a do destilador convencional sob vácuo é da ordem de 0,001 a 0,0001 (Perry e Chilton, 1980). Usando-se outra forma de expressão, uma molécula evaporante no destilador molecular escapa permanentemente do líquido na primeira ou na segunda tentativa, enquanto que no destilador convencional ela pode retornar ao destilando umas mil vezes antes de finalmente atingir a saída. Desta forma, na destilação molecular, a alta taxa comparativa de destilação proporciona ao destilando o menor tempo possível de processo, e ainda, devido às baixas temperaturas de operação, o risco de

decomposição térmica do material é reduzido ao mínimo. Por exemplo, numa vaporização industrial efetuada a 10 mmHg, a exposição térmica é da ordem de 300.000 vezes maior que a existente num destilador molecular centrífugo (Perry e Chilton, 1980).

### **II. 3.4. CAMADA DESTILANTE**

Como postulado anteriormente, a destilação molecular é um fenômeno de superfície. Para tanto, é imprescindível que a área superficial seja a máxima possível por unidade de volume do destilando; esta condição é obtida quando uma camada muito fina é formada no evaporador. Esse efeito favorece imediatamente a transferência de calor da placa aquecida do evaporador até a superfície de evaporação (Rees, 1980). Por outro lado, a viscosidade alta e a ausência de ebulição inibem a convecção, diferentemente do que ocorre nos casos da destilação convencional. Dessa forma, a destilação molecular eficiente exige a renovação mecânica do filme superficial, feita normalmente por três formas básicas: pela agitação vigorosa do líquido, através de um agitador; pelo fluxo gravitacional em cascata, ou filme descendente; ou pelo espalhamento mecânico através da força centrífuga. Por exemplo, num destilador centrífugo, a espessura do filme não deve exceder 0,1 mm (Billet, 1979).

### **II.3.5. PODER DE SEPARAÇÃO DE UMA UNIDADE DE DESTILAÇÃO**

O poder de separação é definido como a razão entre a separação ocorrida na destilação e o grau máximo de separação. O grau máximo de separação numa única passagem por um destilador molecular é definido, por sua vez, como um “prato

teórico molecular”. Apesar de pesquisas terem sido feitas para definição deste conceito, ficou aparente que o grau máximo de separação é variável, dependendo das condições de operação e também do tipo de equipamento, sendo maior nas destilações a pequenas taxas e melhor aproximada quando a agitação superficial é grande, como no caso do destilador centrífugo. Os destiladores centrífugos deram ótimas separações para o sistema etilhexilftalato-etilhexilsebacato e foram definidos como as de um prato teórico, com as taxas de evaporação correspondente a pressões de operação da ordem de 0,001 mmHg ou menores (Hickmann e Trevoy, 1952). O fato é que, normalmente, num único ato de destilação molecular, a separação pode não ser total, como por exemplo acontece numa coluna de destilação convencional com um único prato. Quando for o caso, pode-se recorrer, então, a uma série de redestilações efetuadas numa cascata de destiladores moleculares separados. Quando se introduz uma mistura binária aproximadamente no centro da cascata, e se os destilados são reunidos com os resíduos de um destilador para trás, e os resíduos com os destilados de um destilador para frente, os componentes emergem concentrados em cada segmento da cascata. Foram desenvolvidos, para substituir o sistema de cascatas, fracionadores de múltiplo efeito. Eles demonstraram ser redundantes, pois a superfície do destilante, em cada compartimento desse sistema, permanece “comportada”, de modo que o poder de separação para os componentes de uma mistura deve ficar muito abaixo da unidade; o que se ganha pela repetição é parcialmente perdida pela ineficiência (baixo poder de separação), enquanto isso, o risco térmico é multiplicado pelo número de estágios (Perry e Chilton, 1980). Recentes estudos têm proposto o uso de um único destilador, porém com o uso de refluxo, substituindo o sistema de cascata e reduzindo o investimento em equipamentos (Ishikawa et al., 1992; Batistella e Maciel, 1997<sub>a</sub>, Batistella et al., (1999<sub>ab</sub>)).

### **II.3.6. ALTO VÁCUO**

A destilação molecular opera eficientemente a pressões de 0,0001 a 0,001 mmHg, onde a taxa de destilação é máxima, sem ocorrer retorno das moléculas evaporadas devido a quase ausência de colisões de moléculas na fase vapor. Para tanto, os destiladores moleculares exigem bombas de alto vácuo para operarem. Em virtude de a pressão no destilador ser tão baixa, e uma vez que nenhuma bomba prática pode chegar a esta redução de pressão num só estágio, é habitual empregar duas ou mais bombas em série, cada unidade tendo um modelo especial para realizar sua tarefa. A bomba que é usada para o vácuo final é, em geral, a bomba de difusão de Langmuir, atingindo vácuo da ordem de 0,0001 mmHg. O vácuo primário é obtido por bombas mecânicas, conhecidas por bombas auxiliares, e proporcionam vácuo da ordem de 0,01 mmHg. Os destiladores moleculares industriais podem ser operados por grandes bombas de difusão em série com bombas rotativas mecânicas seladas a óleo, com vazões de 100 a 200 pés cúbicos por minuto. As substâncias destiladas são invariavelmente arrastadas para o sistema de vácuo que, dependendo do material destilado, provoca problemas mecânicos, normalmente corrosão no sistema primário de vácuo, ou mesmo, contaminação do meio ambiente por gases tóxicos ou fétidos. Por isso, muitos destiladores moleculares operam com ejetores a vapor para o vácuo primário, onde esses gases são absorvidos pela corrente do vapor que, dessa forma, podem ser condensados e tratados na forma líquida. Uma unidade típica de vácuo para destiladores de grande porte é constituída por três bombas ejetoras a vapor, duas bombas reforçadoras a óleo e uma bomba de difusão do tipo autofracionante com capacidade de 1000 a 5000 litros por segundo, operando junto ao destilador (Perry e Chilton, 1980).

## II.4. APLICAÇÕES

As possíveis aplicações da destilação molecular são:

- Produção da vitamina A obtidos do óleo de palma (Ooi, et al., 1994 e Batistella et.al., 1998<sub>b</sub> 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 (CODETEC, 1992) (Barrera-Arellano, 1998).
- Produção da vitamina K (Hickman, 1943).
- Completar a 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).
- Preparação de inúmeros cosméticos, como por exemplo a lanolina e frações de alcoóis de lanolina (Szelag e Zwierzykowski, 1984; Kawala et.al., 1989).
- 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).
- Purificação e fracionamento de óleos essenciais (Holló et al., 1971)
- Aplicações em análise química para separação de uma mistura (Myher, 1993).
- Purificação de óleos de silicones de alto peso molecular (Rees, 1980).
- Separação de monoglicerídeos (Szelag, Zwierzykowski, 1983<sub>a</sub>; Peter et.al., 1993).
- Redução de colesterol em manteigas (Lanzani et. al., 1994).

- Produção de ácidos graxos poli-insaturados ( $\Omega 3$ ) a partir de óleos de peixes (Yamane, et.al., 1992).
- Fracionamento de dímeros de ácidos graxos (Szelag e Zwierzykowski, 1983<sub>b</sub>).

## II.5. CONCLUSÕES

Destilação molecular é um processo que foi inicialmente desenvolvido para permitir a purificação de produtos termossensíveis e hoje é muito difundido em indústrias de química fina. A principal característica dessa tecnologia é o uso de alto vácuo (mínimo de  $10^{-3}$  mmHg). Nesta condição, a temperatura de destilação será reduzida, impedindo a decomposição do material durante o processo. A destilação molecular é um tipo particular de evaporação onde se introduz o conceito do percurso livre médio e onde se tem altas taxas de destilação por área destilante, fato que reduz consideravelmente o tempo de exposição do produto ao calor do processo. Os estudos de destilação molecular tiveram início na década de 40 com Hickmann, e atualmente existem poucos trabalhos feitos no sentido do melhor entendimento deste processo e de uma caracterização mais completa de seus fenômenos. Portanto, este trabalho de tese tem por finalidade estudar a modelagem e simulação dos dois mais importantes destiladores moleculares, a operação em cascata e refluxo, bem como obter dados experimentais e, assim, obter o conhecimento necessário da destilação molecular para processos que envolvam produtos de química fina. Este assunto faz parte de uma das linhas de pesquisas do LDPS/FEQ/UNICAMP e, assim, pretende-se continuar estudando-o cada vez mais profundamente. No laboratório está havendo prioridade no desenvolvimento desta tecnologia, abordando os mais diversos tipos de aplicação e contando com um grupo privilegiado de pesquisadores, desde iniciação científica até pós-doutorado.

# CAPÍTULO III

---

MODELAGEM DOS DESTILADORES MOLECULARES DE FILME  
DESCENDENTE E CENTRÍFUGO

---

# **MODELAGEM DOS DESTILADORES MOLECULARES DE FILME DESCENDENTE E CENTRÍFUGO**

Neste capítulo será apresentada uma revisão da modelagem de destiladores de filme descendente e centrífugo, conforme descrito em Batistella (1996).

## **III.1. DESTILADORES MOLECULARES DE FILME DESCENDENTE**

### **III.1.1. EQUIPAMENTO**

Um equipamento típico de destilação molecular de filme descendente é mostrado na figura III.1. A figura III.2 apresenta a distribuição da velocidade num filme líquido e seu sistema de coordenadas. A parte principal do destilador consiste de um evaporador e de um condensador, ambos cilíndricos, e concêntricos. 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 aquecimento pode ser elétrico ou por um fluido quente, conforme o projeto do evaporador. O condensador é dotado de uma camisa para circulação de fluido de resfriamento, normalmente a água. As dimensões principais desse equipamento são da ordem de 10 cm de altura (escala de laboratório), até 5 metros de altura (escala industrial).

### **III.1.1.2. O PROCESSO DE DESTILAÇÃO**

O líquido a ser destilado é transportado de um tanque reservatório até um pré-aquecedor, onde adquire a temperatura de alimentação necessária (determinada por meio de simulação). A seguir, o líquido é submetido a uma degaseificação numa câmara anterior ao destilador, e finalmente, é alimentado na parte superior do

evaporador (figura III.1). A taxa de alimentação do líquido a ser destilado deve ser controlada, quer seja por meio de uma válvula, quer seja por uma bomba dosadora.

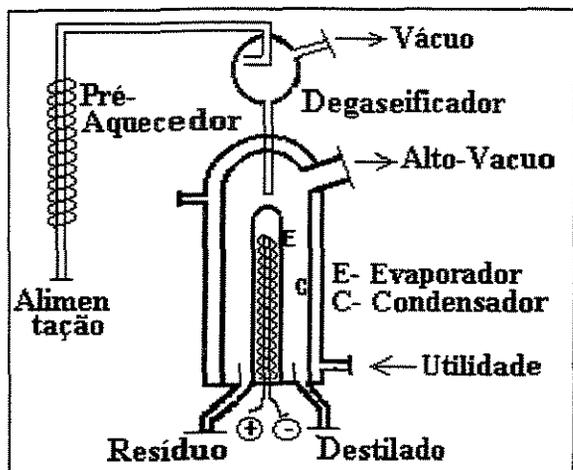


Figura III.1. Esquema simplificado de um destilador molecular de filme descendente.

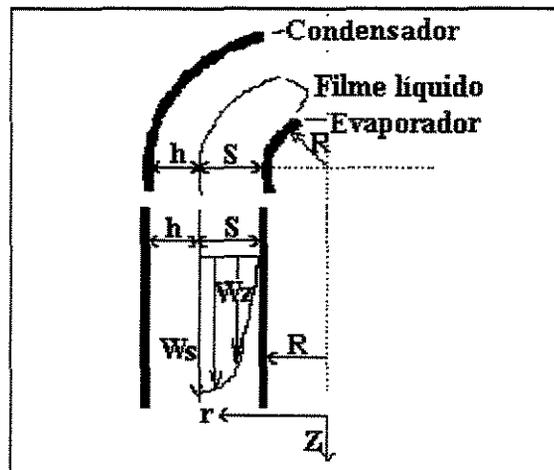


Figura III.2. Perfil do escoamento do líquido destilante e coordenadas.

### III.1.2. MODELAGEM MATEMÁTICA DO DESTILADOR DE FILME DESCENDENTE

#### III.1.2.1. PERFIL DE VELOCIDADE E ESPESSURA DO FILME LÍQUIDO

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, e considerando  $S \ll r$ , 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  $\eta$  e  $\rho$  representam a viscosidade média (para cada valor de  $z$ ) e a densidade média do líquido destilante, respectivamente.

A taxa mássica ( $m$ ), em kg/s, do líquido escoando sobre o evaporador é dada 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 ( $G$ ), em kg/m<sup>2</sup>s, deve ser levado em consideração; ele é obtido a partir da equação da continuidade do filme evaporando:

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

ou

$$\dot{m} = \dot{m}_0 - 2\pi R \int_{z_0}^z \dot{G} dz \quad (\text{III.4})$$

Para:

$$G = \sum E_i$$

onde  $E_i$  é a taxa de evaporação do componente  $i$  definido pela equação III.6.

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

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

### III.1.2.2. TAXA DE EVAPORAÇÃO DA SUPERFÍCIE SOB VÁCUO

A taxa efetiva da evaporação superficial, em kg/m<sup>2</sup>s, 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). Desta forma, a equação da taxa fica:

$$E_i = C_{iS} P_i^{sat} \left( \frac{M_i}{2\pi R_g T_S} \right)^{1/2} \left[ 1 - (1 - F) \left( 1 - e^{-\frac{h}{k\beta}} \right)^B \right] \quad (\text{III.6})$$

onde,

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

para  $A_k$  sendo a área do condensador,  $A_v$  a área do evaporador e  $\beta$  o percurso livre médio.

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 por (Kawala e Stephan, 1989):

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

### III.1.2.3. 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. Em adição, 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):

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

Esta equação representa o balanço de energia para um sistema multicomponente.

A condição inicial e as condições de contorno são:

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

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

ou } para  $r = R$  e  $0 \leq z \leq L$

$$T = T_w \quad (\text{temperatura do evaporador}) \quad (\text{III.12})$$

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

### III.1.2.4. 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, a qual é válida para difusão axial e fluxos radial e azimutal (circular) desprezíveis:

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

Estas equações representam o balanço de massa de uma mistura multicomponente, onde a transferência de massa é representada pela difusividade mássica ( $D_i$ ).

A condição inicial e as condições de contorno são:

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

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

$$3) \frac{\partial C_i}{\partial r} = -\frac{E_i - C_i M_i \left( \sum_{j=1}^n \frac{E_j}{M_j} \right)}{\rho D_i} \quad \text{para } r = R + S \quad \text{e} \quad 0 \leq z \leq L \quad (\text{III.17})$$

onde  $L$  é o comprimento do evaporador.

### **III.1.2.5. COMPOSIÇÃO LOCAL DO DESTILADO**

Quando todo o material que evaporou for condensado, 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.

### **III.1.2.6. FATOR DE SEPARAÇÃO LOCAL**

O fator de separação local,  $\gamma$ , é definido pela equação:

$$\gamma_i = \frac{Y_i}{1 - Y_i} \frac{1 - C_{iS}}{C_{iS}} \quad (\text{III.19})$$

onde  $C_{iS}$  representa a concentração em fração molar do componente  $i$  na superfície de evaporação.

### **III.1.3. 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.

A espessura do filme foi dividida em 200 intervalos iguais e 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  $\frac{S}{\Delta r} + 1$  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.1.3.1. ALGORÍTMO**

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

- 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 3 até  $r = R+ S$
- 8- Incrementar o valor de  $z$  em  $\Delta z$
- 9- Retornar ao passo 1 até  $z = L$
- 10- Fim

## III.2. MODELAGEM DO DESTILADOR MOLECULAR CENTRÍFUGO

### III.2.1. DESTILADORES MOLECULARES CENTRÍFUGOS

#### III.2.1.1. EQUIPAMENTO

Um equipamento típico de destilador centrífugo é mostrado esquematicamente na figura III.3. Os fluxos de materiais através do destilador são mostrados 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 com um condensador complementar, resfriado a ar.

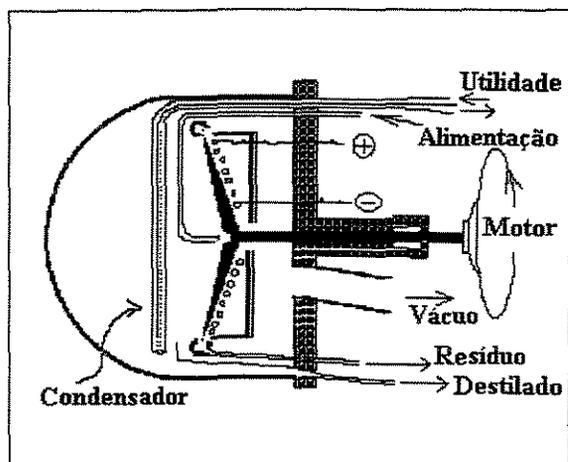


Figura III.3. Esquema de um destilador molecular centrífugo.

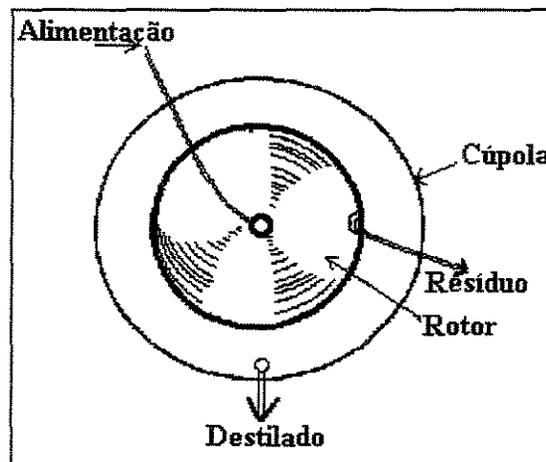


Figura III.4. Fluxo de materiais num destilador centrífugo.

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 vapor condensado, por gravidade, é conduzido até a parte inferior do destilador e, através de uma chicana, é removido do destilador. 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 uma resistência elétrica.

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°. Os rotores dos destiladores de maior porte giram em eixo vertical (Perry e Chilton, 1980).

### **III.2.1.2. O PROCESSO DE DESTILAÇÃO**

O líquido a ser destilado é aquecido até a temperatura de alimentação, degaseificado em um recipiente colocado antes do destilador e alimentado ao 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.

## **III.2.2. MODELAGEM MATEMÁTICA DO DESTILADOR MOLECULAR CENTRÍFUGO**

### **III.2.2.1. PERFIS DE VELOCIDADES E ESPESSURA DO FILME**

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

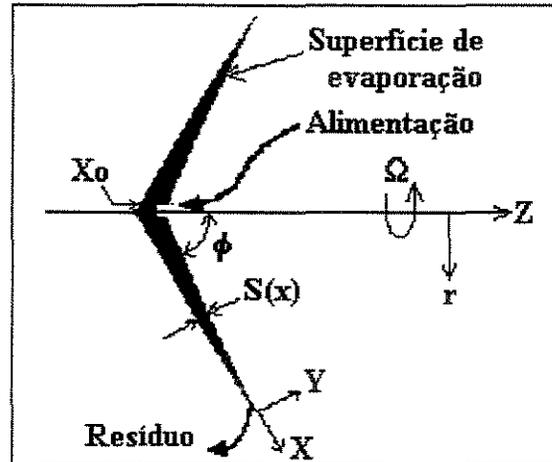


Figura III.5. Esquema do evaporador e suas coordenadas.

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 no sistema de coordenadas conforme a figura III.5 é:

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

onde  $u$  e  $v$  são velocidades nas direções  $x$  e  $y$  respectivamente. Simetria axial foi assumida aqui. (A equação III.20 pode ser obtida de uma figura de forma cilíndrica

baseada no sistema  $(z, r)$  reescrevendo os operadores diferenciais no sistema  $(x, y)$ , com  $x = z \cos \phi + r \sin \phi$  e  $y = z \sin \phi - r \cos \phi$  (Bhandarkar e Ferron, 1988).

As condições de contorno são:

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

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

A equação de movimento é simplificada assumindo que: (1) o filme líquido apresentando um desenvolvimento pleno, assume perfil de velocidade para estado estacionário em  $x > x_o$ ; (2) os gradientes de pressão do líquido são negligenciáveis; (3) efeitos gravitacionais são negligenciáveis; (4) variações de temperatura, concentração e viscosidade são pequenas através do filme (na direção  $y$ ).

A viscosidade cinemática média é assumida como sendo:

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

(Ainda que existam pequenas variações de concentração e temperatura no interior do filme, gradientes de viscosidade são substanciais porque o filme é fino).

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

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

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

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

A velocidade média é definida por:

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

assim:

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

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

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

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 (Batistella, 1996):

$$S = \left[ \frac{\left( m_o - \sum_{x=x_o}^x \left( \sum_{i=1}^n E_i \right) \pi \Delta x \sin \phi (2x + \Delta x) \right)}{\frac{\pi \rho \Omega^2 x \sin^2 \phi}{3\mu} (2x \sin \phi - S \cos \phi)} \right]^{\frac{1}{5}} \quad (\text{III.31})$$

### III.2.2.2. TAXA DE EVAPORAÇÃO NA SUPERFÍCIE SOB VÁCUO

A taxa de evaporação na superfície de um líquido sob condições de alto vácuo foi considerada como sendo a de Langmuir (1913) por apresentar destilador com geometria mais complexa.

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

Esta equação é precisa se o número de moléculas retornando ao evaporador após colisões é consideravelmente pequeno. 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).

### III.2.2.3. PERFIL DE TEMPERATURA NA CAMADA LÍQUIDA

Levando-se em conta 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:

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

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

ou } para  $y = 0$

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

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

onde  $S'$  (diferencial de espessura) é dado pela expressão:

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

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).

#### III.2.2.4. PERFIL DE CONCENTRAÇÃO NA CAMADA LÍQUIDA

Levando-se em conta a figura III.5 a equação de balanço 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:

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

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

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

onde  $S'$  é dado pela expressão 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,  $D_i$ .

### III.2.2.5. COMPOSIÇÃO LOCAL DO DESTILADO

Quando todo o material que evaporou for condensado, a composição local do destilado,  $Y$ , pode ser calculada através da equação:

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

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

### III.2.2.6. FATOR DE SEPARAÇÃO LOCAL

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

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

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

### **III.2.3. SOLUÇÃO NUMÉRICA DO SISTEMA DE EQUAÇÕES**

As equações III.33 a III.42 são 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.2.3.1. ALGORÍTMO**

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

- 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

Com as equações apresentadas, foi desenvolvido para ambos os destiladores o simulador DISMOL (Batistella, 1996).

### **III.3. SIMULAÇÕES DOS DESTILADORES MOLECULARES UTILIZANDO-SE AS MODELAGENS DESENVOLVIDAS**

#### **III.3.1. VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO COM DADOS EXPERIMENTAIS DOS SISTEMAS: DIBUTILFTALATO-DIBUTILSEBACATO ETILHEXILFTALATO-ETILHEXILSEBACATO**

Os dados experimentais para os sistemas dibutilftalato-dibutilsebacato e etilhexilftalato-etilhexilsebacato foram retirados de Kawala (1974). As propriedades físicas foram retiradas de Perry e Weber (1949). O simulador utilizado é o DISMOL (Batistella, 1996). As condições de processo usadas foram: temperatura de 333 e 343 K, respectivamente, aos sistemas acima e pressão de  $10^{-5}$  mmHg. A partir dessas condições, foram elaboradas curvas isotérmicas de separação e os resultados estão apresentados a seguir.

- *CURVAS DE OPERAÇÃO, PONTOS EXPERIMENTAIS E PERFIS DA SIMULAÇÃO.*

A figura III.6. apresenta a curva de operação a 333 K do sistema dibutilftalato-dibutylsebacato obtido num destilador de filme descendente.

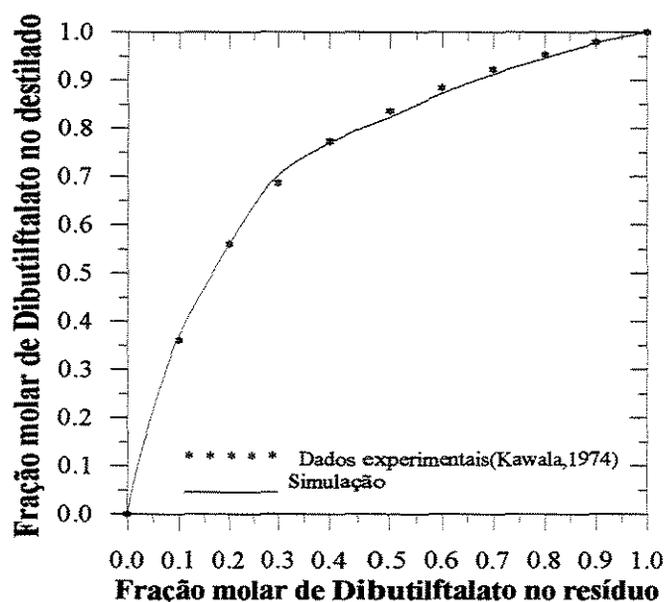


Figura III.6. Curva de operação para o sistema dibutilftalato-dibutylsebacato à temperatura de 333 K.

A seguir está apresentada a curva de operação do sistema etilhexilftalato-etilhexilsebacato à temperatura de 343 K obtido num destilador centrífugo (figura III.7).

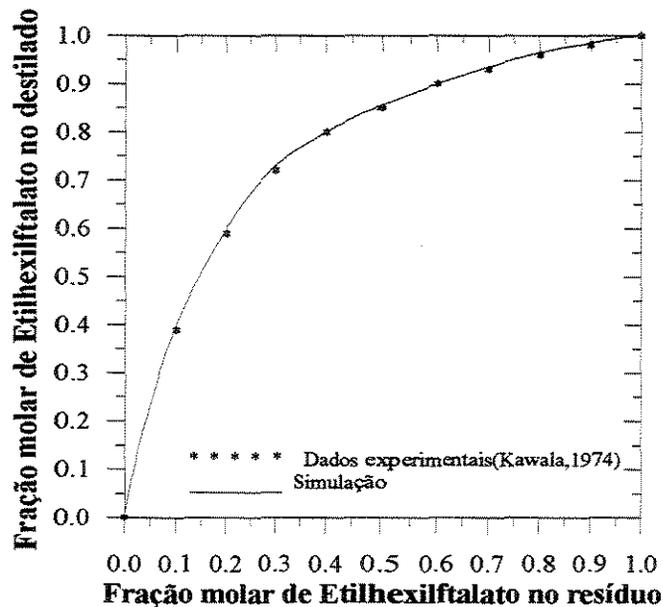


Figura III.7. Curva de operação do sistema etilhexilftalato-etilhexilsebacato à temperatura de 343 K.

As figuras foram elaboradas da seguinte forma: Simulações foram efetuadas considerando alimentação de 0% até 100% do componente mais volátil. Os valores das concentrações das correntes de destilado e concentrado resultantes, mais os dados experimentais, foram usados para fazer as figuras III.6 e III.7.

As figuras III.6 e III.7 mostram um alto grau de concordância das curvas obtidas via simulação e os pontos obtidos a partir de dados experimentais. Tal fato demonstra que a modelagem matemática do processo de destilação desenvolvido para o destilador molecular de filme descendente (figura III.6) e centrífugo (figura III.7) são bastante representativos, dando confiança em sua aplicação em futuros processos. A pressão utilizada foi de aproximadamente  $10^{-5}$  mmHg (333K). Em pressões superiores ( $10^{-2}$  mmHg ou mais), esta concordância diminui, demonstrando a não idealidade da lei de Langmuir; nessas pressões, uma correção na equação da taxa deve ser feita de forma a prever a não idealidade do processo de evaporação, como aquela proposta por Kawala e Stephan (1989). Outro ponto importante a ser mencionado é que os valores fornecidos e os preditos das propriedades de componente puro e mistura para este sistema são altamente satisfatórios.

### **III.3.2. ANÁLISE COMPARATIVA DAS SIMULAÇÕES COM OS DADOS DA LITERATURA**

#### **III.3.2.1. DESTILADOR MOLECULAR CENTRÍFUGO**

Utilizando-se uma taxa de alimentação de 1,6 g/s com uma composição de dietilhexilftalato de 50% mássico, obteve-se uma corrente de destilado de 0,37 g/s com uma composição molar média de 75,6% de dietilhexilftalato e uma corrente de resíduo de 1,23g/s com uma composição molar média de 43,6% de dietilhexilftalato.

A figura III.8 apresenta os perfis de temperatura resultante desta simulação e o encontrado na literatura.

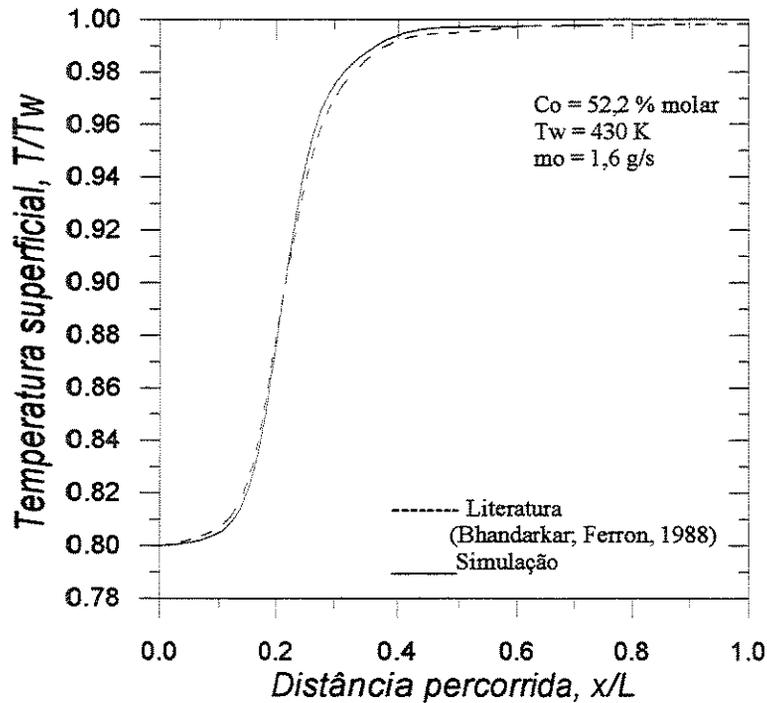


Figura III.8. Perfis de temperatura na superfície de evaporação do filme no decorrer do escoamento, do centro até a borda do evaporador.

De forma geral, a simulação da modelagem matemática apresentada neste trabalho concordou muito bem com o caso apresentado na literatura para o mesmo sistema. O pequeno desvio se deve basicamente às diferenças nos valores das propriedades físicas utilizadas ou estimadas. A figura mostra o comportamento da temperatura na superfície do líquido ao longo do processo de destilação. No início da destilação, a temperatura adimensional é de 0,8 e representa a temperatura de alimentação. A partir deste ponto, a temperatura se eleva rapidamente até o valor na superfície do evaporador ( $T_w$ ), de 430 K.

A figura III.9 mostra os perfis da concentração superficial do dietilhexilftalato no filme líquido escoando através do evaporador.

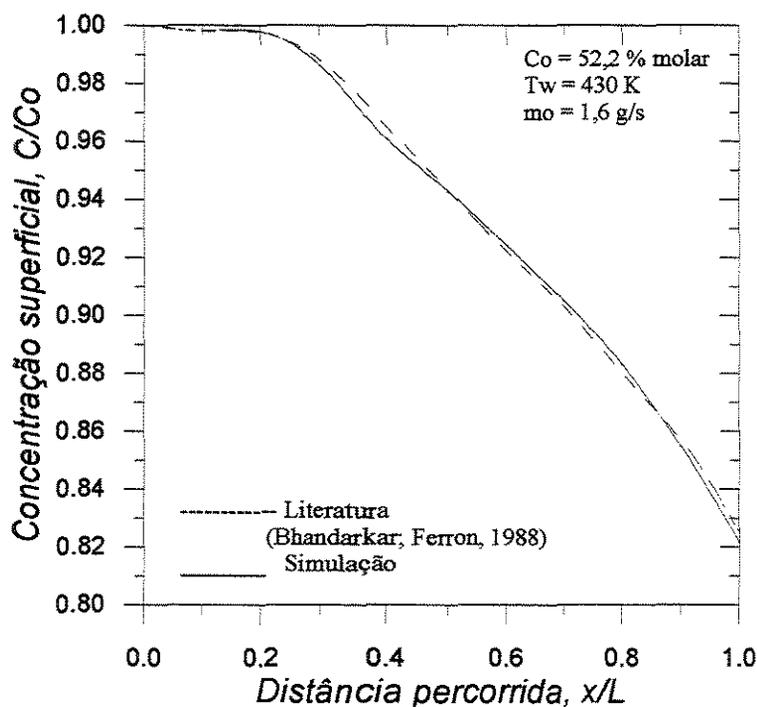


Figura III.9. Perfil de concentração do dietilhexilftalato na superfície de evaporação do filme no decorrer do seu escoamento entre a alimentação e a saída.

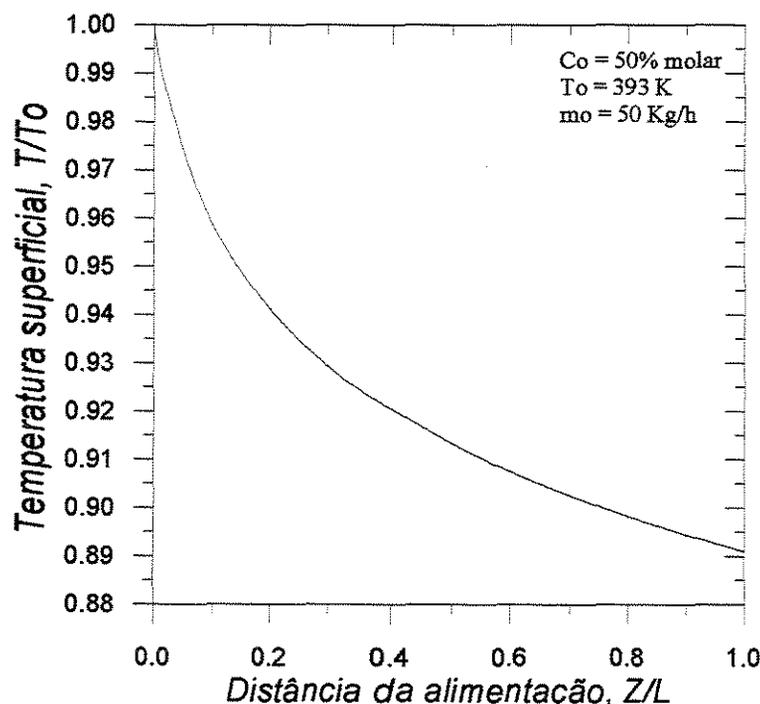
Novamente, nota-se o alto grau de concordância entre os perfis de concentração superficial para o caso aqui simulado e o resultado apresentado na literatura para o mesmo sistema. O desvio se deve basicamente às diferenças no valor das propriedades físicas utilizadas ou estimadas.

### III.3.2.2. DESTILADOR MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE

Utilizando-se uma taxa de alimentação de 50 kg/h com uma composição de dibutilftalato de 50% molar, obteve-se uma corrente de destilado de 10,44 kg/h com uma composição molar média de dibutilftalato de 77,1% e uma corrente de resíduo de 39,56 kg/h com uma composição molar média de dibutilftalato de 43,3%. O

evaporador mede 1m de comprimento e 10 cm de diâmetro. Os outros dados de processo estão relacionados nos respectivos gráficos.

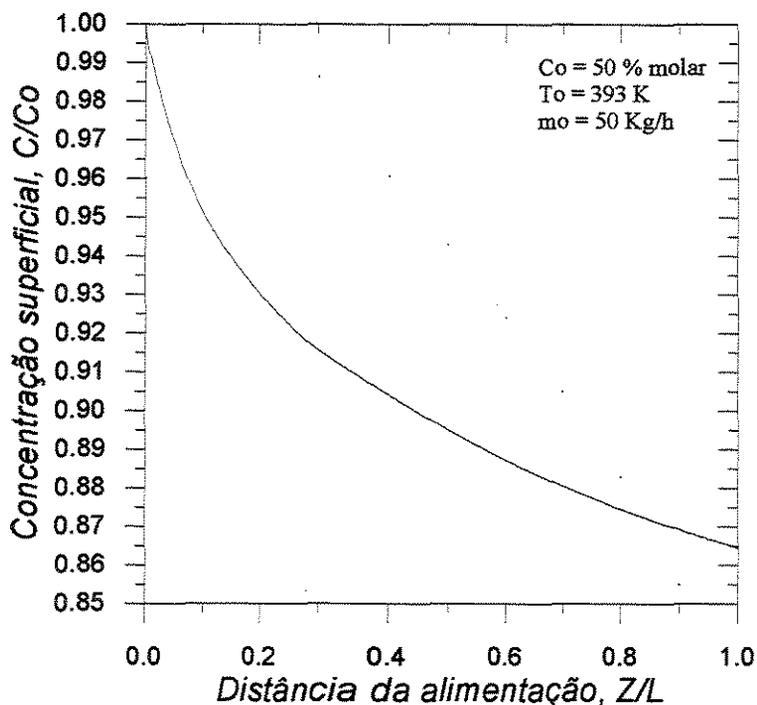
A figura III.10 apresenta o perfil de temperatura em função da distância percorrida do destilando no evaporador.



**Figura III.10. Perfil de temperatura na superfície de evaporação do filme no decorrer do seu escoamento entre a alimentação e a saída.**

Diferentemente do destilador centrífugo, onde o material a ser destilado é aquecido no evaporador, no destilador de filme descendente, o material entra quente e não sofre nenhum tipo de aquecimento durante a destilação. Nestas condições, a temperatura superficial do filme líquido decresce ao longo do evaporador, conforme pode ser observado na figura III.10.

A figura III.11 mostra o perfil da concentração molar superficial ( $C/C_0$ ) do dibutilftalato (componente mais volátil) no filme líquido.



**Figura III.11.** Perfil de concentração do dibutil-ftalato na superfície de evaporação do filme no decorrer do seu escoamento entre a alimentação e a saída.

A figura III.11 mostra que conforme transcorre a destilação, a fase líquida vai ficando pobre no componente mais volátil e sua taxa de evaporação é diminuída, fato notado pelo gradiente de concentração.

### III.4. CONCLUSÕES

Neste capítulo foi apresentado, de forma resumida, uma revisão da modelagem dos destiladores de filme descendente e centrifugo. Esta revisão é fundamental para o capítulo IV, no qual estão descritas a modelagem e a simulação de destiladores operando em cascata e refluxo. Também estas equações serão utilizadas para a modelagem de *scale-up* de destiladores.

As análises das simulações e a sua comparação com os dados experimentais e dados de simulação de literatura mostram ótimas concordâncias, demonstrando a precisão da modelagem matemática desenvolvida. Naturalmente que esta qualidade está diretamente relacionada à pressão de operação, a qual deve ser menor ou igual a 0,001 mmHg. Também, os dados de propriedades físicas do sistema a ser estudado devem ser os melhores possíveis para que os resultados da simulação sejam de boa qualidade.

# CAPÍTULO IV

---

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE DESTILADORES  
MOLECULARES OPERANDO EM CASCATA E EM RECICLO**

---

# **MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE DESTILADORES MOLECULARES OPERANDO EM CASCATA E EM RECICLO**

Conforme foi exposto no item II.3.6, a destilação molecular pode apresentar maior poder de separação com o uso de baterias de destiladores moleculares operando em série, ou mesmo, usando um destilador dotado de um sistema de reciclo. Por tal motivo, serão desenvolvidas, neste capítulo, modelagens para a destilação com equipamentos dispostos em cascata e com reciclo. Estes recursos podem permitir que se obtenha produtos com concentrações mais elevadas.

## **IV.1 A DESTILAÇÃO MOLECULAR COM RECICLO INTERNO**

Em termos práticos, não é possível desenvolver um destilador molecular de filme descendente com reciclo interno, apenas com reciclo externo. Partiu-se, então, para a modelagem de destiladores moleculares centrífugos com reciclo interno.

O mecanismo de reciclo de um destilador molecular centrífugo, proposto neste trabalho, é mostrado na figura IV.1. Uma superfície de condensação é dividida em várias seções de reciclo e o condensado de cada seção é retornado à superfície de evaporação da seção anterior, como é observado na figura. O condensado da seção central é coletado como um destilado e o líquido saindo da superfície de evaporação é coletado como resíduo. Pode-se gerar, ainda, um refluxo dessa corrente, como mostrado na figura. A alimentação,  $F_j$ , pode entrar em qualquer seção. A modelagem matemática do processo de destilação foi desenvolvida para cada seção e as considerações de escoamento e de balanços de massa, momento e energia de cada seção são as mesmas daquela do destilador molecular individual.

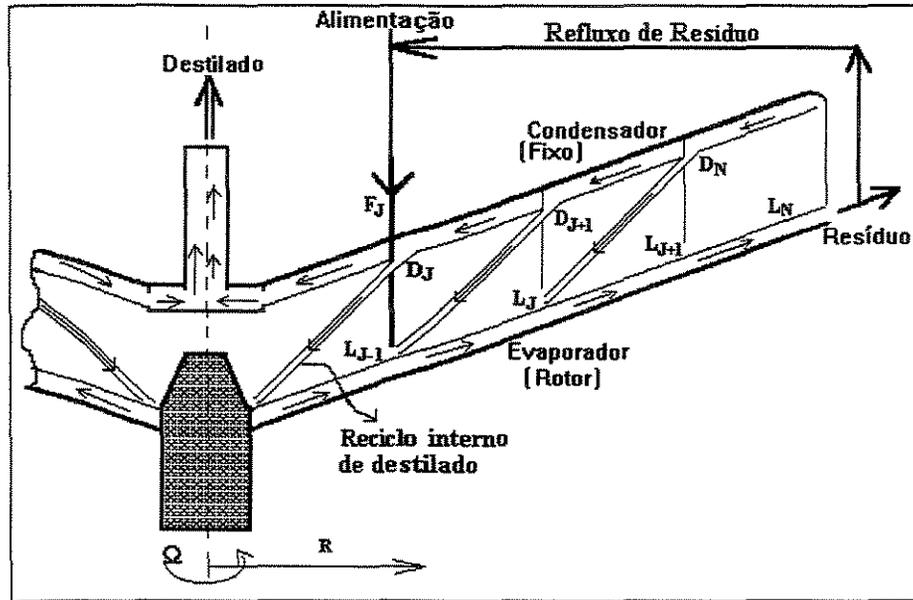


Figura IV.1. Esquema de um destilador molecular com reciclo interno.

#### IV.1.2. MODELAGEM MATEMÁTICA

Como as mesmas equações de balanços de um destilador molecular unitário são utilizadas, é necessário que se conheçam as condições de temperatura do líquido destilante, sua concentração e quantidade mássica em cada início de seção de reciclo, bem como a temperatura de aquecimento nesta seção. Estas variáveis são representadas pelas equações a seguir:

$$m_j = m_{0j} + Re_j + L_{j-1} + D_{j+1} \quad (\text{IV.1})$$

$$C_{ij} = \frac{(m_{0j}C_{i0j} + Re_jC_{iNj} + L_{j-1}C_{i,j-1} + D_{j+1}Y_{i,j+1})}{m_j} \quad (\text{IV.2})$$

$$T_j = \frac{(m_{0j}T_{0j} + Re_jT_{Nj} + L_{j-1}T_{j-1} + D_{j+1}T_{j+1})}{m_j} \quad (\text{IV.3})$$

onde:

$C_{ij}$  = concentração do componente  $i$  no início da seção de reciclo  $j$

$C_{i0j}$  = concentração inicial do componente  $i$  no início da seção  $j$

$C_{iNj}$  = concentração do refluxo do componente  $i$  no início da seção  $j$

$C_{i,j-1}$  = concentração do componente  $i$  no fim da seção  $j-1$

- $D_{j+1}$  = massa do destilado proveniente da seção  $j+1$   
 $L_{j-1}$  = massa do destilando proveniente da seção  $j-1$   
 $m_j$  = massa do destilando no início da seção  $j$   
 $m_{0j}$  = massa inicial do destilando no início da seção  $j$   
 $Re_j$  = massa de refluxo entrando na seção  $j$   
 $T_j$  = temperatura do destilando no início da seção  $j$   
 $T_{0j}$  = temperatura inicial do destilando no início da seção  $j$   
 $T_{Nj}$  = temperatura da corrente de refluxo entrando na seção  $j$   
 $T_{j+1}$  = temperatura do destilado proveniente da seção  $j+1$   
 $T_{j-1}$  = temperatura do destilando no fim da seção  $j-1$   
 $Y_{i,j+1}$  = concentração do componente  $i$  do destilado proveniente da seção  $j+1$

As variáveis  $T_j$ ,  $m_j$  e  $C_{ij}$  determinadas pelas equações IV.1 a IV.3 são usadas conjuntamente com as equações da modelagem matemática do destilador centrífugo apresentadas no capítulo III, onde o índice  $j$  representa uma seção de reciclo do evaporador e as equações são resolvidas como se fossem um único destilador. Inicialmente, resolve-se o conjunto de equações da seção que recebe a alimentação e, a seguir, as seções seguintes até a borda do evaporador. Prossegue-se com a resolução das equações representativas das seções anteriores à da alimentação até a primeira seção do evaporador, esta próxima ao centro do rotor. Verifica-se o balanço de massa global e, caso este não seja satisfeito, repete-se o procedimento acima.

Novamente, as equações III.33 a III.42, representativas da modelagem do destilador centrífugo, são resolvidas através de um método de diferenças finitas implícito (Carnahan et al., 1969). A espessura do filme foi dividida em 200 intervalos iguais, o comprimento do evaporador foi dividido em seções e cada seção de reciclo foi dividida em 100 intervalos iguais. O sistema de equações resultantes das equações III.33 a III.42 é transformado em diferenças finitas e resolvido da seguinte forma:

Para cada valor de  $x$  numa determinada seção, o valor de  $y$  variará de  $y = 0$  (parede do evaporador) até  $y = S$  (superfície de evaporação). O valor de  $x$  variará nas diversas seções de  $x_f$  até  $L$  e, em seguida, o valor de  $x$  variará de  $x_f$  até  $x_o$ . Caso o balanço de massa não seja satisfeito, os cálculos a partir de  $x_f$  novamente se iniciarão. Dessa forma, foi possível estabelecer o seguinte algoritmo:

- 1- Definição do número de seções
- 2- Definição da seção de alimentação
- 3- Definição da taxa de refluxo
- 4- Iniciar no ponto de alimentação,  $x_f$
- 5- Resolução das equações IV.1 a IV.3
- 6- Resolução da equação III.32
- 7- Resolução da equação III.31
- 8- Resolução das equações III.27, III.30 e III.29
- 9- Resolução do sistema de equações em diferenças finitas geradas pelas equações III.33 a III.38
- 10- Resolução do sistema de equações em diferenças finitas geradas pelas equações III.39 a III.42
- 11- Incrementar o valor de  $y$  em  $\Delta y$
- 12- Retornar ao passo 8 até  $y = S$
- 13- Incrementar o valor de  $x$  em  $\Delta x$  até o final da seção
- 14- Se  $x < x_f$  seguir para o passo 17
- 15- Retornar ao passo 5 até a  $x = L$
- 16- Retornar ao passo 4
- 17- Diminuir o valor de  $x$  para o início da seção anterior
- 18- Retornar ao passo 5 até ao centro do evaporador,  $x=x_o$  (1ª seção)
- 19- Se o balanço de massa global não for satisfeito, voltar ao passo 4
- 20- Fim

A taxa de refluxo é definida como sendo a razão mássica entre a corrente que retorna ao equipamento e a corrente de resíduo (concentrado) que sai do processo.

Este algoritmo pode ser representado conforme o diagrama de blocos a seguir (figura IV.2).

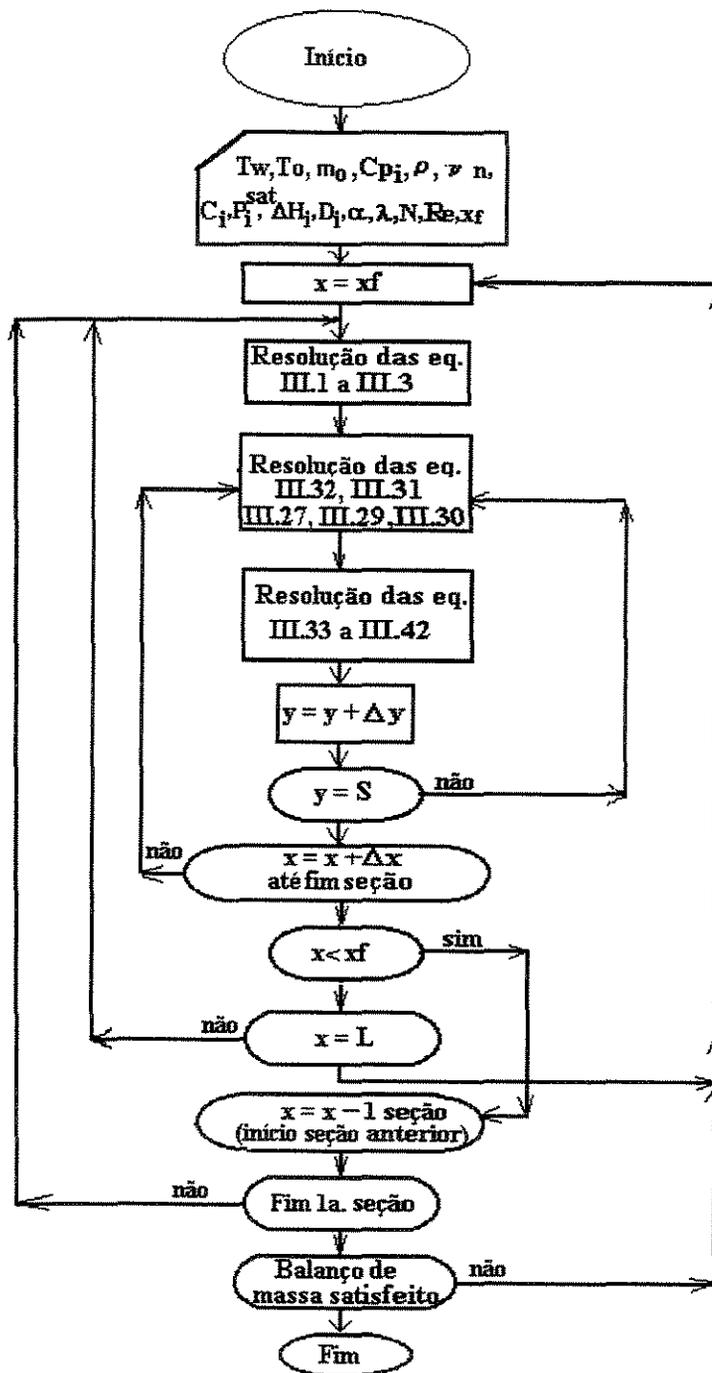


Figura IV.2. Diagrama de blocos para resolução do sistema de equações de um destilador molecular centrífugo com reciclo.

### IV.1.3. RESULTADOS DA SIMULAÇÃO

A seguir, estão apresentados os resultados da simulação do sistema dietilhexilftalato–dietilhexilsebacato (EHF-EHS). A temperatura inicial do líquido a ser destilado foi assumida ser  $T_0=344$  K, a taxa de alimentação  $m_0=1,6$  g/s, e a concentração inicial de dietilhexilftalato na mistura  $C_0=50$  % mássico. O comprimento do evaporador é  $L=6,5$  cm do centro à periferia. O ângulo de abertura do cone é  $82,5^\circ$ . Sua rotação é de 1450 rpm. O número de seções (reciclos), a taxa de refluxo e o ponto de alimentação variaram conforme simulações feitas, as quais podem ser vistas na tabela IV.1. As propriedades físicas, termodinâmicas e de transporte foram obtidas de Bhandarkar e Ferron (1988), Perry e Weber (1949) e Reid et al. (1987).

Tabela IV.1. Resultados de simulações com destilador molecular centrífugo com reciclo e refluxo.

	Número de estágios	Estágio de alimentação	Refluxo	Temperatura, K	Concentração do destilado, (% mássica)	Taxa de destilação, (g/s)
CASO 1	1	1	0	430	76,0	0,345
CASO 2	1	1	2	430	74,7	0,276
CASO 3	3	1	0	430	79,3	0,055
CASO 4	3	2	0	430	86,6	0,094
CASO 5	3	3	0	430	87,3	0,095
CASO 6	3	1	0	400/430/460	82,3	0,006
CASO 7	3	2	0	400/430/460	95,1	0,013
CASO 8	3	3	0	400/430/460	97,8	0,014
CASO 9	3	1	2	430	79,5	0,056
CASO 10	3	2	2	430	86,4	0,094
CASO 11	3	3	2	430	87,8	0,096
CASO 12	3	2	0	400/430/460	94,7	0,013
CASO 13	3	2	0	430/440/450	91,4	0,100
CASO 14	3	2	0	450/455/460	88,1	0,313

Como pode ser observado nas simulações acima, a concentração do componente mais volátil aumenta na fase destilada nos seguintes casos: quando aumenta o número de estágios, conforme a alimentação vai se distanciando do estágio de saída do destilado, quando diminui a temperatura de operação e quando opera-se com temperaturas diferenciadas nos estágios. Fica claro, que com o uso de reciclo, consegue-se, apenas com um destilador, aumentar o teor do produto desejado, bem como oferece a possibilidade de se operar em temperaturas diferentes em cada estágio, ganhando-se em eficiência de separação e reduzindo-se os riscos de decomposição térmica dos componentes envolvidos, além de reduzir o investimento em um único destilador. Por outro lado, como desvantagem, ocorre redução da taxa de destilação, conforme pode ser observado nas simulações acima. Entretanto, o uso de refluxo neste esquema não trouxe vantagens uma vez que aumenta a massa a ser destilada; porém, para a corrente de concentrado poderá ser interessante, como se verá mais adiante. Ainda, a alimentação feita nos estágios mais distantes do ponto de saída da corrente destilada permite que as seções anteriores a alimentação operem com componentes mais voláteis e, auxiliado a um menor volume de líquido, possibilita uma melhor separação.

## **IV.2. DESTILAÇÃO MOLECULAR EM CASCATA**

É possível obter separações melhores que as unitárias com uma série de redestilações efetuadas numa cascata de destiladores moleculares separados. Quando se introduz uma mistura, por exemplo binária, aproximadamente no centro da cascata, e se os destilados são reunidos com os resíduos de um destilador para trás e os resíduos com os destilados de um destilador para a frente, os componentes emergem concentrados em cada ponta da cascata. Esse mecanismo em cascata, é

mostrado na figura IV.3 e, agora, pode ser aplicado para destiladores centrífugos e de filme descendente. Note que a alimentação,  $F$ , pode entrar em qualquer estágio.

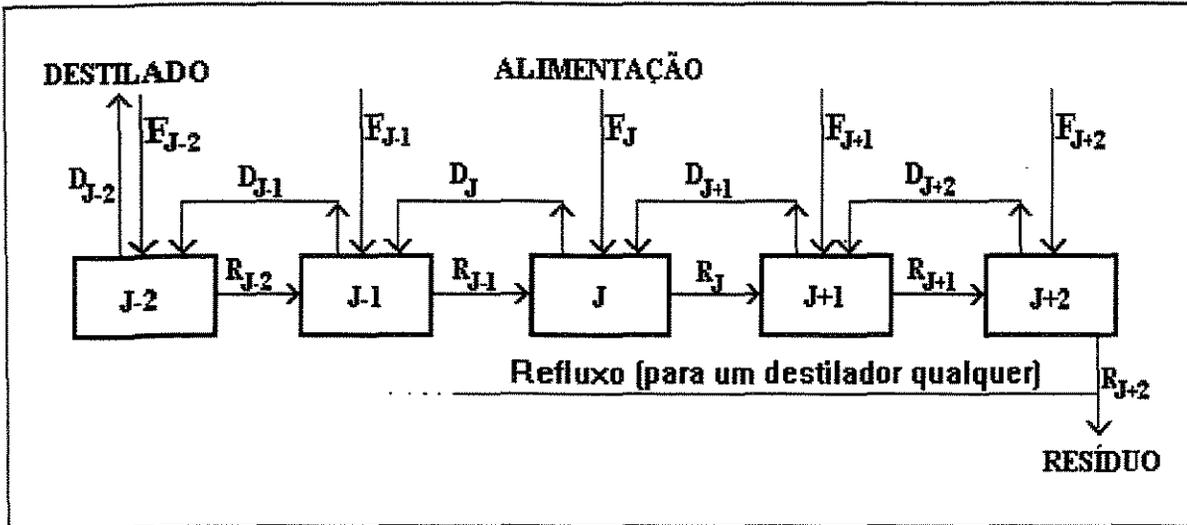


Figura IV.3. Esquema de uma cascata de destiladores moleculares.

#### IV.2.1. MODELAGEM MATEMÁTICA

Utilizam-se as mesmas equações de balanços de um destilador molecular unitário, porém, é necessário que se conheçam as condições de temperatura do líquido destilante, sua concentração e quantidade mássica na alimentação em cada destilador da cascata, bem como a temperatura de aquecimento de cada destilador. Estas variáveis são representadas pelas equações a seguir:

$$m_j = m_{0j} + Re_j + L_{j-1} + D_{j+1} \quad (IV.4)$$

$$C_{ij} = \frac{(m_{0j}C_{i0j} + Re_jC_{iNj} + L_{j-1}C_{i,j-1} + D_{j+1}Y_{i,j+1})}{m_j} \quad (IV.5)$$

$$T_j = \frac{(m_{0j}T_{0j} + Re_jT_{Nj} + L_{j-1}T_{j-1} + D_{j+1}T_{j+1})}{m_j} \quad (IV.6)$$

onde:

$C_{ij}$  = concentração do componente  $i$  no destilador  $j$

$C_{i0j}$  = concentração inicial do componente  $i$  no destilador  $j$

- $C_{iNj}$  = concentração do refluxo do componente  $i$  entrando no destilador  $j$   
 $C_{i\ j-1}$  = concentração do componente  $i$  no destilador  $j-1$   
 $D_{j+1}$  = massa do destilado proveniente do destilador  $j+1$   
 $L_{j-1}$  = massa do destilando proveniente do destilador  $j-1$   
 $m_j$  = massa do destilando no destilador  $j$   
 $m_{0j}$  = massa inicial do destilando no destilador  $j$   
 $Re_j$  = massa de refluxo entrando no destilador  $j$   
 $T_j$  = temperatura do destilando no destilador  $j$   
 $T_{0j}$  = temperatura inicial do destilando no destilador  $j$   
 $T_{Nj}$  = temperatura da corrente de refluxo entrando no destilador  $j$   
 $T_{j+1}$  = temperatura do destilado proveniente do destilador  $j+1$   
 $T_{j-1}$  = temperatura do destilando no destilador  $j-1$   
 $Y_{i\ j+1}$  = concentração do componente  $i$  do destilado do destilador  $j+1$

Tomou-se como exemplo, a seguir, uma cascata contendo destiladores moleculares centrífugos. Idêntico procedimento pode ser utilizado quando a cascata for de destiladores de filme descendente, contudo, utilizando-se as equações da modelagem desses destiladores.

As variáveis  $T_j$ ,  $m_j$  e  $C_{ij}$  determinadas pelas equações IV.4 a IV.6 são usadas conjuntamente com as equações da modelagem matemática do destilador centrífugo apresentadas no capítulo III, onde o índice  $j$  representa um destilador qualquer. Inicialmente, resolve-se o conjunto de equações do destilador que irá receber a alimentação, e, a seguir, os destiladores seguintes até o último destilador da cascata. Prossegue-se com a resolução das equações representativas dos destiladores anteriores à da alimentação até o primeiro destilador da cascata. Verifica-se o balanço de massa global e, caso este não seja satisfeito, repete-se o procedimento acima.

Novamente, as equações III.33 a III.42 são resolvidas através de um método de diferenças finitas implícito (Carnahan et al., 1969). A espessura do filme foi

dividida 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  $x$  de um determinado destilador, o valor de  $y$  variará de  $y = 0$  (parede do evaporador) até  $y = S$  (superfície de evaporação). Os cálculos prosseguem para os destiladores pós alimentação até o último destilador da cascata; passa-se, então, aos cálculos dos destiladores pré alimentação até o primeiro destilador da cascata. Caso o balanço de massa não seja satisfeito, os cálculos a partir do destilador da alimentação novamente se iniciarão. Assim, foi possível estabelecer o seguinte algoritmo:

- 1- Definição do número de destiladores na cascata
- 2- Definição do destilador a receber a alimentação
- 3- Definição da taxa de refluxo
- 4- Iniciar o cálculo no destilador de alimentação
- 5- Resolução das equações IV.4 a IV.6
- 6- Resolução da equação III.32
- 7- Resolução da equação III.31
- 8- Resolução das equações III.27, III.30 e III.29
- 9- Resolução do sistema de equações em diferenças finitas geradas pelas equações III.33 a III.38
- 10- Resolução do sistema de equações em diferenças finitas geradas pelas equações III.39 a III.42
- 11- Incrementar o valor de  $y$  em  $\Delta y$
- 12- Retornar ao passo 8 até  $y = S$
- 13- Incrementar o valor de  $x$  em  $\Delta x$  até  $x = L$
- 14- Se os destiladores forem pré alimentação passar para o passo 18
- 15- Calcular os destiladores pós alimentação no sentido do final da cascata
- 16- Retornar ao passo 5 até o último destilador da cascata
- 17- Retornar ao passo 4
- 18- Calcular os destiladores pré alimentação no sentido do início da cascata
- 19- Retornar ao passo 5 até o primeiro destilador da cascata
- 20- Se o balanço de massa global não for satisfeito, voltar ao passo 4
- 21- Fim

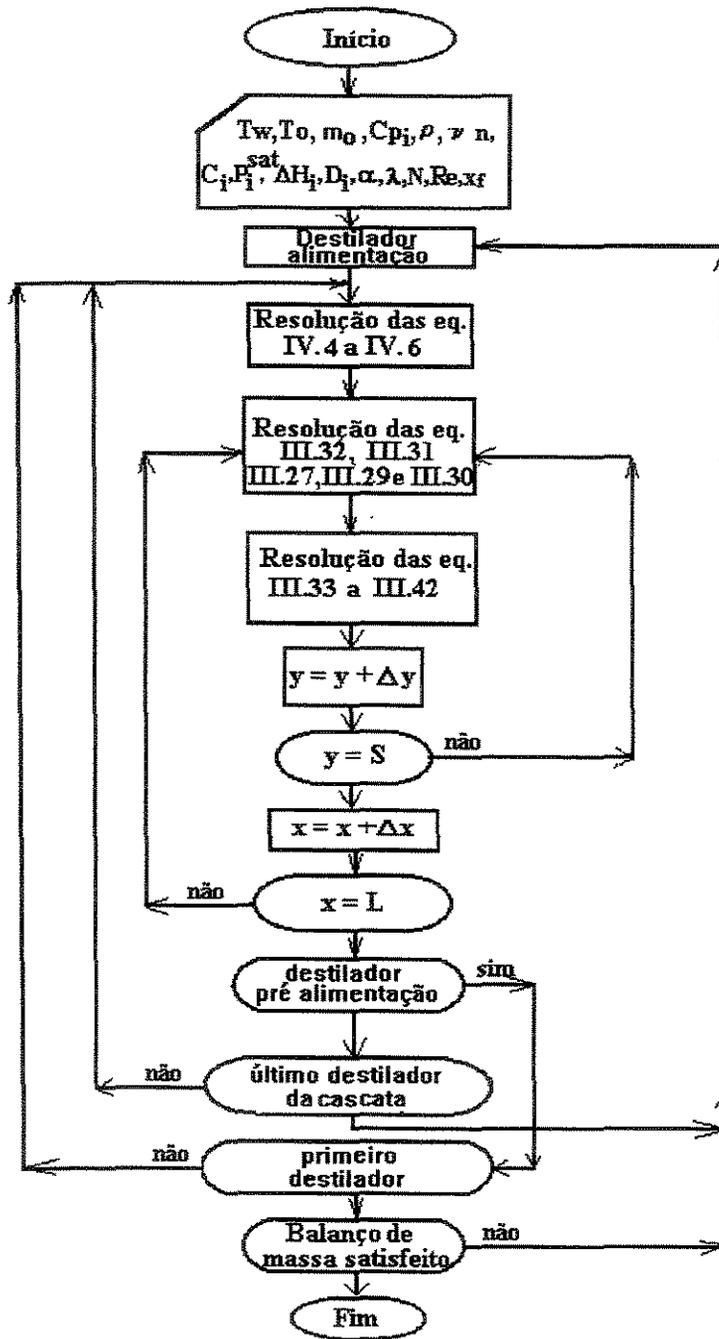


Figura IV.4. Diagrama de blocos para resolução do sistema de equações de uma cascata de destiladores moleculares centrífugos.

## IV.2.2. RESULTADOS DA SIMULAÇÃO

A seguir, estão apresentados os resultados da simulação do sistema dietilhexilftalato-dietilhexilsebacato (EHF-EHS). A temperatura inicial do líquido a ser destilado foi assumida ser  $T_0=344$  K, a taxa de alimentação  $m_0=1,6$  g/s, e a concentração inicial de dietilhexilftalato na mistura de  $C_0=50$  % mássico. O comprimento do evaporador é  $L=6,5$  cm do centro à periferia. O ângulo de abertura do cone é  $82,5^\circ$ . Sua rotação é de 1450 rpm. O número de destiladores, a taxa de refluxo externo e o ponto de alimentação variaram conforme simulações feitas e podem ser vistos na tabela IV.2 abaixo. As propriedades físicas, termodinâmicas e de transporte foram obtidas de Bhandarkar e Ferron (1988), Perry e Weber (1949) e Reid et al. (1987).

**Tabela IV.2. Resultados de simulações com cascata de destiladores moleculares centrífugos (sem refluxo).**

	Número de destiladores na cascata	Destilador da alimentação	Temperatura aquecimento, (K)	Concentração do destilado (% mássica)	Taxa de destilado (g/s)
CASO 1	1	1	400	80,6	0,426
CASO 2	3	1	350/400/450	85,4	0,005
CASO 3	3	2	350/400/450	97,2	0,007
CASO 4	3	3	350/400/450	98,8	0,008
CASO 5	3	2	380/400/420	94,8	0,119
CASO 6	3	2	390/400/410	92,9	0,263
CASO 7	3	2	400/410/420	92,3	0,580

O efeito da temperatura de operação no sistema em cascata é semelhante ao do reciclo interno, porém, nesse caso, é possível obter uma taxa de destilação elevada, o que não ocorre na destilação com reciclo. Outra vantagem é a possibilidade de operar com temperaturas inferiores àquela com reciclo interno e obter o mesmo teor do componente de interesse no destilado (caso 12, com reciclo

interno, caso 5, em cascata), diminuindo, assim, a possibilidade de decomposição dos materiais. Também, conforme a alimentação vai se distanciando do primeiro evaporador (que apresenta a corrente de destilado) tanto a separação como a taxa de destilado são aumentadas: isto se deve ao fato que os destiladores anteriores à alimentação operam em condições de menores vazões (maior tempo de residência (ver capítulo VIII)) e também com os componentes mais voláteis (caso 3 a 5). Os casos 5 a 7 mostram que as taxas de destilado aumentam progressivamente com o aumento da temperatura, pois, quanto maior a temperatura, mais volátil tornarão os componentes, porém, a separação será prejudicada, conforme é mostrado na coluna concentração do destilado da tabela IV.2.

### **IV.3. COMPARAÇÃO ENTRE OS DESTILADORES MOLECULARES DE FILME DESCENDENTE E CENTRÍFUGO USANDO O SISTEMA ÓLEO DE PALMA PARA A CONCENTRAÇÃO DE CAROTENOS OPERANDO EM CASCATA**

A seguir, está apresentado um estudo de destilação molecular operando sob dois esquemas de cascata: cascata com retorno do destilado e sem retorno de destilado. Para tanto, utilizou-se o sistema óleo de palma para recuperação de carotenos. Este estudo foi desenvolvido para os dois tipos de destiladores, de forma a se poder analisar o comportamento desses dois esquemas para os dois tipos de equipamentos.

#### **IV.3.1. MODELO MATEMÁTICO**

A modelagem matemática foi desenvolvida de acordo com os esquemas das figuras IV.5 e IV.6. Note que no esquema da figura IV.5 a alimentação poderá entrar em qualquer um dos destiladores da cascata; já no esquema IV.6. somente o primeiro destilador receberá a alimentação.

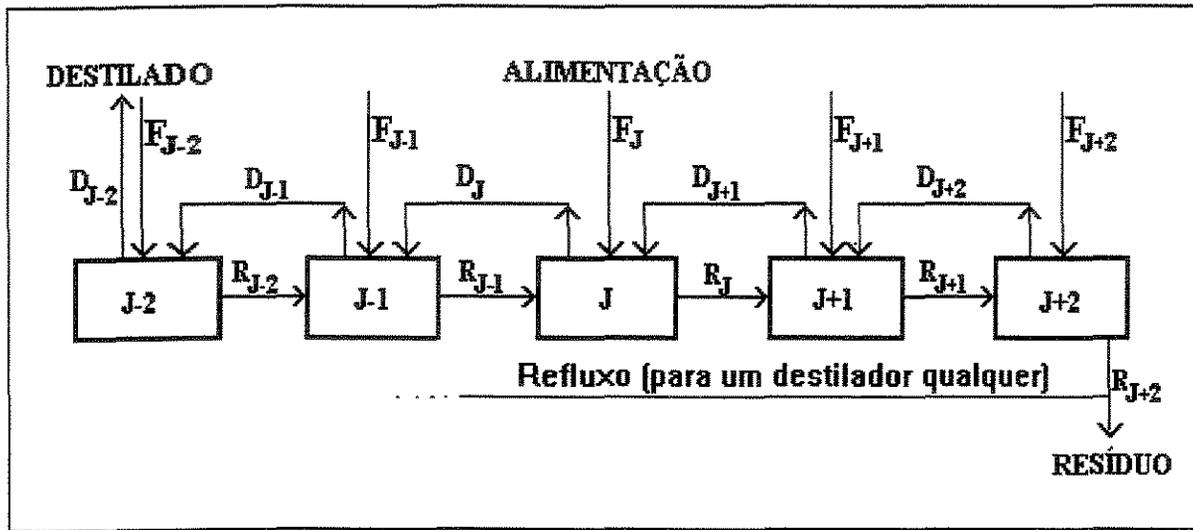


Figura IV.5. Esquema cascata de destiladores moleculares com retorno do destilado.

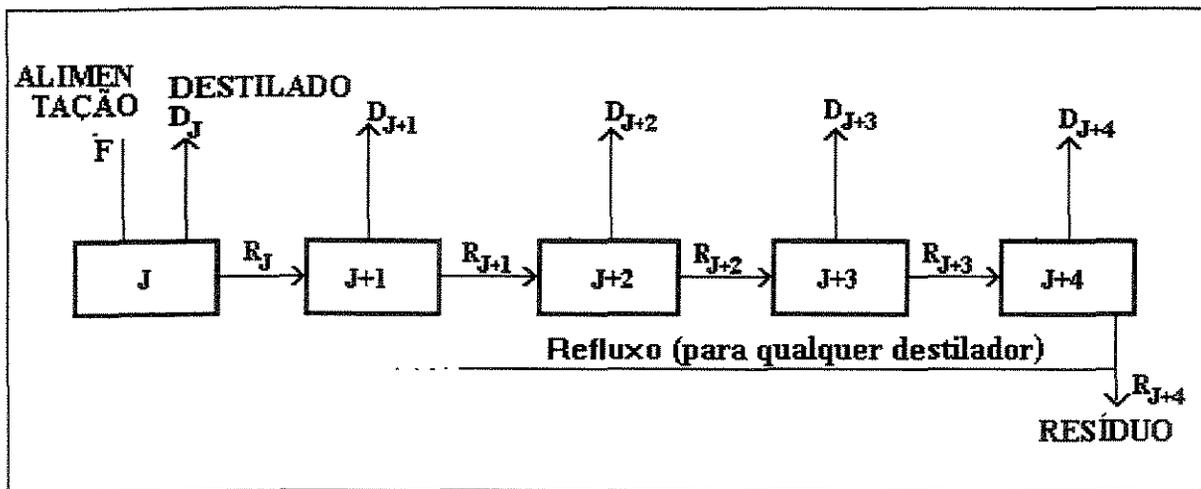


Figura IV.6. Esquema cascata de destiladores moleculares sem retorno do destilado.

A modelagem desses dois esquemas usam as mesmas equações de balanços de um destilador molecular, mas é necessário o conhecimento das condições de temperatura, composição e massa das correntes que entram em cada destilador e as condições de aquecimento em cada estágio. Estas variáveis são representadas pelas seguintes equações:

A) Equações do esquema de destiladores mostrados na figura IV.5:

Vide equações IV.4 a IV.6.

B) Equações do esquema de destiladores moleculares mostrados na figura IV.6.

$$m_j = m_{0j} + Re_j + L_{j-1} \quad (IV.7)$$

$$C_{ij} = \frac{(m_{0j}C_{i0j} + Re_jC_{iNj} + L_{j-1}C_{ij-1})}{m_j} \quad (IV.8)$$

$$T_j = \frac{(m_{0j}T_{0j} + Re_jT_{Nj} + L_{j-1}T_{j-1})}{m_j} \quad (IV.9)$$

onde:

$C_{ij}$  = concentração do componente  $i$  no destilador  $j$

$C_{i0j}$  = concentração inicial do componente  $i$  no destilador  $j$

$C_{iNj}$  = concentração do refluxo do componente  $i$  entrando no destilador  $j$

$C_{ij-1}$  = concentração do componente  $i$  no destilador  $j-1$

$L_{j-1}$  = massa do destilando proveniente do destilador  $j-1$

$m_j$  = massa do destilando no destilador  $j$

$m_{0j}$  = massa inicial do destilando no destilador  $j$

$Re_j$  = massa de refluxo entrando no destilador  $j$

$T_j$  = temperatura do destilando no destilador  $j$

$T_{0j}$  = temperatura inicial do destilando no destilador  $j$

$T_{Nj}$  = temperatura da corrente de refluxo entrando no destilador  $j$

$T_{j-1}$  = temperatura do destilando no destilador  $j-1$

Recapitulando, no esquema da figura IV.5, as variáveis  $T_j$ ,  $m_j$  e  $C_{ij}$ , representando a massa, a concentração e a temperatura (equações de IV.4 a IV.6), respectivamente, são resolvidas com as equações da modelagem matemática do destilador molecular para cada estágio. Inicialmente, resolve-se o conjunto de equações do destilador que recebe a alimentação, e, a seguir, os destiladores seguintes até o último destilador da cascata. Prossegue-se com a resolução das equações representativas dos destiladores anteriores à da alimentação até o primeiro destilador da cascata. Verifica-se o balanço de massa global e, caso este não seja

satisfeito, repete-se o procedimento acima. destilador da cascata. O refluxo pode entrar em qualquer equipamento.

O procedimento para o cálculo do esquema da figura IV.6 é o mesmo que o da figura IV.5, porém, utilizando-se as equações IV.7 a IV.9 onde não se consideram as correntes de destilado retornando ao sistema.

### **IV.3.2. SIMULAÇÃO**

As equações correspondentes aos esquemas apresentados foram utilizadas para a simulação do sistema de óleo de palma para recuperação de carotenos. O simulador utilizado foi o DISMOL (Batistella e Maciel, 1996).

Foram realizadas simulações usando cascatas de destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo. Para cada tipo de destilador, simulações foram realizadas inicialmente utilizando somente um equipamento, e, a seguir, utilizando os modos cascata mostrados nas figuras IV.5 e IV.6 com as condições de operação apresentadas na tabela IV.3 (destilador de filme descendente) e tabela IV.4 (destilador centrífugo).

#### **IV.3.2.1. ANÁLISE COMPARATIVA DOS ESQUEMAS PARA O DESTILADOR DE FILME DESCENDENTE**

Nas simulações foram utilizadas taxa de alimentação de 1 kg/h e concentração inicial de caroteno de 600 ppm com temperaturas de aquecimento de 140 °C para todos os estágios.

Tabela IV.3. Simulações em cascata com destiladores de filme descendente.

	Esquema	Número de estágios	Número do estágio sob refluxo	Refluxo	Taxa de concentrado (kg/h)	Concentração de carotenos (ppm)
CASO 1	-	1	-	-	0,468	1282
CASO 2	-	1	1	1	0,485	1237
CASO 3	-	1	1	5	0,499	1201
CASO 4	figura IV.5	3	-	-	0,411	1461
CASO 5	figura IV.5	3	2	1	0,422	1423
CASO 6	figura IV.5	3	2	5	0,435	1378
CASO 7	figura IV.5	3	3	1	0,415	1447
CASO 8	figura IV.5	3	3	5	0,418	1436
CASO 9	figura IV.6	3	-	-	0,020	29336
CASO 10	figura IV.6	3	2	1	0,020	29295
CASO 11	figura IV.6	3	2	5	0,020	26480
CASO 12	figura IV.6	3	3	1	0,021	29310
CASO 13	figura IV.6	3	3	5	0,019	27954

Quando foi utilizado apenas um equipamento, obtém-se concentrações de carotenos de 1282 , 1237 e 1201 ppm, conforme os casos 1,2 e 3 na tabela IV.3. O uso de refluxo, portanto, provoca redução da concentração de carotenos no concentrado, indicando reduzido desempenho deste recurso. Analisando, agora, os casos de 4 a 8, relativo ao esquema da figura IV.5, pode-se observar pequeno aumento da concentração de carotenos na corrente concentrada: o uso de reciclo mostra, basicamente, o mesmo desempenho com o uso de um destilador somente. O uso de refluxo também não trouxe vantagens ao processo. Assim, não há interesse deste esquema para o destilador de filme descendente.

Analisando-se os casos 9 a 13 na tabela IV.3, relativos ao esquema da figura IV.6, pode ser notado considerável aumento da concentração de carotenos (aproximadamente 30000 ppm). O uso do esquema da figura IV.6 pode ser utilizado para obter elevadas concentrações de carotenos. É observado ainda, para este esquema, que o uso de refluxo também não é interessante.

### IV.3.2.2. ANÁLISE COMPARATIVA DOS ESQUEMAS PARA O DESTILADOR CENTRÍFUGO

Nas simulações foram utilizadas taxa de alimentação de 1 kg/h, e concentração inicial de caroteno de 600 ppm e aquecimento de 220°C para todos os estágios.

Tabela IV.4. Simulações para sistema de cascata com destiladores centrífugos.

	Esquema	Número de estágios	Estágio que recebe o refluxo	Refluxo	Taxa de concentrado (kg/h)	Concentração de Carotenos (ppm)
CASO 1	-	1	-	-	0,100	5980
CASO 2	-	1	1	1	0,085	7072
CASO 3	-	1	1	5	0,054	9679
CASO 4	figura IV.5	3	-	-	0,020	29429
CASO 5	figura IV.5	3	2	1	0,020	29442
CASO 6	figura IV.5	3	2	5	0,017	30087
CASO 7	figura IV.5	3	3	1	0,020	29398
CASO 8	figura IV.5	3	3	5	0,017	29900
CASO 9	figura IV.6	3	-	-	0,016	37985
CASO 10	figura IV.6	3	2	1	0,015	40358
CASO 11	figura IV.6	3	2	5	0,012	45053
CASO 12	figura IV.6	3	3	1	0,015	39637
CASO 13	figura IV.6	3	3	5	0,012	42532

Diferentemente do que foi analisado para o destilador de filme descendente, o uso de refluxo induz considerável aumento da concentração de carotenos, conforme mostrado na tabela IV.4, casos 1 a 3, quando se usou somente um equipamento. As simulações utilizando o esquema da figura IV.5 (casos 4 a 8 da tabela IV.4) mostram considerável aumento da concentração de carotenos na corrente de concentrado (29900 ppm), fato não observado quando foi utilizado o destilador de filme descendente. Melhor desempenho, ainda, pode ser observado quando é utilizado o esquema da figura IV.6 com o destilador centrífugo, de acordo com o que foi observado nos casos 9 a 13: nesses casos verificou que o uso de refluxo aumenta muito a concentração de carotenos, com concentrações acima de 45000 ppm.

#### **IV.4. CONCLUSÕES**

O poder de separação da destilação molecular pode ser aumentado consideravelmente com o uso de cascata de destiladores moleculares. Este esquema proporciona melhor eficiência de separação, além de reduzir a decomposição térmica dos materiais submetidos à destilação por utilizar menor temperatura e também por permanecer menor tempo nos equipamentos.

O uso de reciclo não é benéfico quando se usa destiladores de filme descendente, uma vez que aumenta significativamente a taxa de alimentação de cada destilador. Por outro lado, no esquema cascata utilizando-se o destilador centrífugo, obtém-se considerável melhora na separação, pois, diferentemente que ocorre com os destiladores de filme, a taxa de evaporação sendo elevada, permite maior alimentação.

O esquema apresentado na figura IV.5 é eficiente para destiladores centrífugos, uma vez que suas altas taxas de destilação permitem um aumento da corrente destilada devido ao reciclo, mas não é eficiente para destiladores de filme descendente, pois, sendo um equipamento de baixas taxas de evaporação não suporta um aumento da corrente a ser destilada. Por outro lado, o esquema em cascata apresentado na figura IV.6 é eficiente para ambos os tipos de destiladores moleculares.

Duas situações práticas foram estudadas: uma analisando o sistema cascata refluxo considerando a corrente destilada (DBF-DBS e EHF-EHS) e outra analisando o sistema cascata refluxo considerando, agora, a corrente concentrada (carotenos), cada qual apresentando desempenho conforme apresentado.

# CAPÍTULO V

---

UM PROCEDIMENTO PARA O *SCALE-UP* DE  
DESTILADORES MOLECULARES

---

# UM PROCEDIMENTO PARA O *SCALE-UP* DE DESTILADORES MOLECULARES

Com o intuito de possibilitar o dimensionamento de destiladores moleculares com dimensões industriais a partir da simulação de um equipamento de dimensões reduzidas, ou mesmo estabelecer uma condição de operação a partir de um equipamento menor, foi desenvolvida uma metodologia buscando uma forma fácil e rápida para o *scale-up* destes casos.

## V.1. METODOLOGIA

Um desenvolvimento para *scale-up* passa necessariamente pela análise de parâmetros adimensionais de processo e de dimensões do destilador. É exatamente para evitar o risco de decomposição térmica do material que se utiliza a destilação molecular. Quando se desenvolve um estudo de *scale-up* baseado em análises de parâmetros adimensionais, este fato precisa ser abordado.

Portanto, para uma operação segura, sem perigos de decomposição, o tempo de exposição térmica é a variável base na elaboração de um procedimento de *scale-up*. Desta forma, foi proposto neste trabalho um mecanismo heurístico.

Foram estipuladas para o destilador menor (ou referência) (subscrito 1) e para o destilador maior (2) na periferia (final) do evaporador, as seguintes condições:

$$U_1 = U_2 \tag{V.1}$$

$$S_1 = S_2 \tag{V.2}$$

onde:

$U$  é a velocidade média do filme líquido na periferia do evaporador e são iguais para ambos os destiladores.

$S$  é a espessura do filme líquido na periferia do evaporador e também são iguais para ambos os destiladores.

A primeira condição (equação V.1) requer que o tempo de exposição esteja aproximadamente nas mesmas condições para ambos os destiladores e a segunda condição assegura que a espessura do filme líquido é diferente de zero em qualquer ponto do evaporador, impedindo riscos de decomposição térmica (espessura zero = tempo infinito).

A seguir, estão desenvolvidos estudos separados dos destiladores centrífugo e de filme descendente.

## V.2. DESTILADOR CENTRÍFUGO

A equação de velocidade média do escoamento do líquido sobre o evaporador do destilador centrífugo é dada por:

$$U = \frac{S^2 \Omega^2 x \text{sen}^2 \phi}{3\mu} \tag{V.3}$$

Considerando-se a equação V.1 e utilizando-se a equação de velocidade V.3, obtém-se:

$$\frac{S_1^2 \Omega_1^2 x \text{sen}^2 \phi}{3\mu} = \frac{S_2^2 \Omega_2^2 x \text{sen}^2 \phi}{3\mu} \quad (\text{V.4})$$

Assumindo-se a mesma abertura angular para ambos (o menor e o maior) os destiladores, a equação V.2 e considerando-se um mesmo líquido, a equação V.4 torna-se:

$$\Omega_1^2 L_1 = \Omega_2^2 L_2 \quad (\text{V.5})$$

Onde  $L$  é o comprimento total do evaporador (periferia do evaporador).

A seguir, a equação da espessura do filme líquido é dada pela equação:

$$S = \left[ \frac{\left( m_o - \sum_{x=x_o}^x \left( \sum_{j=1}^n E_j \right) \pi \Delta x \text{sen} \phi (2x + \Delta x) \right)^{\frac{1}{3}}}{\frac{\pi \rho \Omega^2 x \text{sen}^2 \phi}{3\mu} (2x \text{sen} \phi - S \cos \phi)} \right] \quad (\text{V.6})$$

Assumindo-se, novamente, a mesma abertura angular para ambos (o menor e o maior) destiladores e considerando um mesmo líquido, a espessura do filme líquido é proporcional a:

$$S \propto \left( \frac{m}{\Omega^2 L^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{V.7})$$

Observação:  $2x \text{sen} \phi \gg S \cos \phi$

Portanto, a espessura do filme líquido na periferia do evaporador é dada em função da taxa de massa do líquido sobre o evaporador, dimensão do evaporador e velocidade de rotação do rotor.

Aqui, a constante de proporcionalidade é uma função das propriedades dos materiais destilados e a temperatura. Para mesmos materiais e supondo mesmas médias de temperaturas, as equações V.2 e V.7 fornecem:

$$\frac{m_1}{\Omega_1^2 L_1^2} = \frac{m_2}{\Omega_2^2 L_2^2} \quad (\text{V.8})$$

Resolvendo-se as equações V.5 e V.8 e dividindo-se pela espessura do filme líquido ( $S$ ), obtém-se:

$$\frac{m_1}{L_1 S} = \frac{m_2}{L_2 S} \quad (\text{V.9})$$

onde:  $S = S_1 = S_2$

Nota-se pela equação V.9, que os fluxos mássicos no filme líquido sobre os evaporadores são iguais.

Esperando-se que ambos os destiladores apresentem os mesmos perfis de temperatura, pode-se dizer também que os fluxos de destilado também são iguais, ou seja:

$$\frac{D_1}{A_1} = \frac{D_2}{A_2} \quad (\text{V.10})$$

onde:

$D$  = Taxa de destilado

$A$  = Área de evaporação

Como  $A = \pi L^2$ , então:

$$\frac{D_1}{L_1^2} = \frac{D_2}{L_2^2} \quad (\text{V.11})$$

A taxa de destilado também pode ser expressa por:

$$D = m_o - m \quad (\text{V.12})$$

Combinando-se as equações V.8, V.11 e V.12, obtém-se:

$$\frac{m_{0,2}}{\Omega_2^2 L_2^2} = \frac{m_{0,1}}{\Omega_1^2 L_1^2} + \frac{D_1}{L_1^2} \left( \frac{1}{\Omega_2^2} - \frac{1}{\Omega_1^2} \right) \quad (\text{V.13})$$

Finalmente, para o cálculo de *scale-up* é necessário conhecer-se a rotação do rotor, as taxas de alimentação e de evaporação do destilador referência e as dimensões dos evaporadores do destilador referência e do destilador a fazer o *scale-up*. Portanto, para aplicar o procedimento desenvolvido, para o destilador maior basta conhecer a dimensão do seu evaporador (preservando as considerações mencionadas).

Desta forma, conhecendo-se a dimensão do destilador maior, a velocidade do rotor pode ser calculada pela equação V.5, e então, a taxa de alimentação pode ser determinada pela equação V.13. A taxa de destilado pode ser determinada pela equação V.11. No caso de misturas, a equação V.11 pode ser utilizada para cada componente, obtendo-se, assim, as taxas para cada componente, permitindo o cálculo das composições de saída.

A seguir, estão apresentados os resultados de um *scale-up* utilizando as equações acima. O sistema estudado é o dietilhexil phtalato - dietilhexil sebacato (EHP-EHS). A temperatura de alimentação e de aquecimento utilizadas foram de 71°C e 157°C, respectivamente. A abertura angular de meio cone do rotor é de 82,5°. Os outros parâmetros estão apresentados na tabela V.1.

**Tabela V.1. Resultados do procedimento de *Scale-Up* de destiladores moleculares centrífugos utilizando o sistema EHP-EHS.**

Diâmetro do Rotor, cm	Velocidade do Rotor, rpm	Taxa de Alimentação, kg/h	Taxa de Evaporação:	
			predito kg/h	simulado kg/h
<b><i>Referência</i></b>				
6,5	1450	5,76	---	1,3
<b><i>Ampliado</i></b>				
13,0	1025	14,1	5,2	5,2
19,5	837	25,1	11,8	11,5
26,0	725	38,8	21,0	20,1
32,5	648	55,0	32,8	31,0
39,0	592	73,9	47,2	44,1
45,5	548	95,3	64,2	59,5

A partir da dimensão do rotor a ser ampliado, determina-se a velocidade do rotor pela equação V.8 (coluna 2 da tabela V.1). A taxa de alimentação é dada pela equação V.13 (coluna 3). Com essas variáveis calculadas, pode-se determinar a taxa de destilação do destilador maior pela equação V.11 (penúltima coluna da tabela acima). Finalmente, a simulação é feita considerando-se as taxas de alimentação e velocidade do rotor preditos. A taxa de evaporação simulada está apresentada na última coluna.

A tabela V.1 mostra uma apreciável concordância entre os valores das taxas de evaporação preditos pelas equações de *scale-up* desenvolvidas e simulados com o DISMOL. Esses resultados mostram que o procedimento de *scale-up* adotado, apesar de simples, é bastante satisfatório em termos de predizer condições de operação para destiladores maiores. Deve ser notado que para um destilador processando 95,3 kg/h, taxa de 16,5 vezes maior que o destilador referência, o erro de predição da taxa de evaporação foi de apenas 8%. Considerando apenas o dietilhexil phtalato, a partir das equações estabelecidas no procedimento de *scale-up*,

obteve-se uma taxa de destilação de 74,1 kg/h; a partir da simulação, obteve-se um valor de 69,5 kg/h, ou um erro de 9,1%, valores estes calculados para o destilador de 45,5 cm de diâmetro.

### V.3. DESTILADOR DE FILME DESCENDENTE

A equação de velocidade do escoamento do líquido sobre o evaporador do destilador de filme descendente é dada pela equação:

$$W_z = \frac{g\rho}{\eta} S^2 \left[ \frac{r-R}{S} - \frac{1}{2} \left( \frac{r-R}{S} \right)^2 \right] \quad (\text{V.14})$$

A velocidade de escoamento atinge seu valor máximo em  $r = R + S$ , ou seja:

$$W_{z_{max}} = \frac{g\rho}{2\eta} S^2 \quad (\text{V.15})$$

A velocidade média é dada pela seguinte equação (Welty et. al., 1976):

$$\overline{W_z} = \frac{2W_{z_{max}}}{3} \quad (\text{V.16})$$

Combinando-se as equações V.15 e V.16, obtém-se:

$$\overline{W_z} = \frac{g\rho}{3\eta} S^2 \quad (\text{V.17})$$

Considerando-se a equação V.1 e utilizando-se a equação de velocidade V.17, obtém-se:

$$\frac{g\rho}{3\eta} S_1^2 = \frac{g\rho}{3\eta} S_2^2 \quad (\text{V.18})$$

Considerando-se um mesmo líquido, a equação V.18 torna-se:

$$S_1 = S_2 \quad (\text{V.19})$$

A seguir, a equação da espessura do filme líquido é dada por:

$$\dot{m} = \frac{2\pi R g \rho^2}{3\eta} S^3 \quad (\text{V.20})$$

Considerando-se, novamente, um mesmo líquido, a espessura do filme líquido é proporcional a:

$$S \propto \left(\frac{\dot{m}}{R}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{V.21})$$

Portanto, a espessura do filme líquido, no ponto final do evaporador, é dada em função do fluxo de massa do líquido e pelo diâmetro do evaporador.

A expressão V.21 mostra que a constante de proporcionalidade é uma função das propriedades dos materiais destilados e a temperatura. Para os mesmos materiais e as mesmas médias de temperaturas, as equações V.19 e V.21 fornecem:

$$\frac{\dot{m}_1}{R_1} = \frac{\dot{m}_2}{R_2} \quad (\text{V.22})$$

O balanço de massa global para o equipamento 2 fornece:

$$\dot{m}_2 = \dot{m}_{o_2} - \dot{D}_2 \quad (\text{V.23})$$

Combinando-se as equações V.22 e V.23, tem-se:

$$\dot{m}_{o_2} = \frac{R_2}{R_1} \dot{m}_1 + \dot{D}_2 \quad (\text{V.24})$$

Da mesma forma como o que foi considerado no destilador centrífugo, onde se espera que ambos os destiladores apresentem os mesmos perfis de temperatura, pode-se dizer que o fluxo de destilado também são iguais, ou seja:

$$\frac{\dot{D}_1}{A_1} = \frac{\dot{D}_2}{A_2} \quad (\text{V.25})$$

onde:

$D$  = Taxa de destilado

$A$  = Área de evaporação

Como  $A = 2\pi RL$ , então:

$$\frac{D_1}{2\pi R_1 L_1} = \frac{D_2}{2\pi R_2 L_2} \quad (\text{V.26})$$

ou:

$$D_2 = \frac{R_2 L_2}{R_1 L_1} D_1 \quad (\text{V.27})$$

Combinando-se as equações V.24 e V.27, tem-se:

$$m_{o_2} = \frac{R_2}{R_1} \left( m_1 + \frac{L_2}{L_1} D_1 \right) \quad (\text{V.28})$$

O balanço de massa global para o equipamento 1 fornece:

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_{o_1} - \dot{D}_1 \quad (\text{V.29})$$

Combinando-se as equações V.28 e V.29, obtém-se:

$$m_{o_2} = \frac{R_2}{R_1} \left( \frac{L_2}{L_1} D_1 + m_{o_1} - D_1 \right) \quad (\text{V.30})$$

Portanto, para o cálculo de *scale-up* é necessário se conhecer as taxas de alimentação e destilação, e as dimensões do evaporador do destilador menor (referência), e as dimensões do destilador maior (do *scale-up*).

Desta forma, conhecendo-se as dimensões dos destiladores, referência e maior, mais as taxas de alimentação e de destilado do destilador referência, a equação V.30 fornece a taxa com que o destilador maior deverá operar. A equação V.27 fornecerá a taxa de destilação do destilador maior e a equação V.23 fornecerá a taxa de concentrado. No caso de misturas, a equação V.27 pode ser utilizada para cada componente, obtendo-se, assim, as taxas para cada componente, permitindo o cálculo das composições de saída.

A seguir, estão apresentados os resultados de um *scale-up* utilizando as equações acima. O sistema estudado é o dibutil phtalato - dibutil sebacato (DBP-DBS). As temperaturas de alimentação e de aquecimento utilizadas foram de 100°C. Os outros parâmetros estão apresentados na tabela a seguir.

**Tabela V.2. Resultados do procedimento de *Scale-Up* de destiladores de filme descendente utilizando o sistema DBP-DBS.**

Diâmetro do Evaporador, (cm)	Comprimento do Evaporador, (m)	Taxa de Alimentação, (kg/h)	Taxa de Evaporação:		
			predito (kg/h)	simulado (kg/h)	
		<b><u>Referência</u></b>			
10	1	50,0	---	22,2	
		<b><u>Ampliado</u></b>			
15	1,5	91,6	50,0	48,3	
20	2,0	144,4	88,8	83,5	
25	2,5	208,3	138,8	127,7	
30	3,0	283,3	199,9	180,6	
40	4,0	466,5	355,4	311,8	
50	5,0	649,2	555,3	476,3	

A partir das dimensões do evaporador a ser ampliado, determina-se a taxa de alimentação pela equação V.30 (coluna 3 da tabela V.2). A seguir, pode-se determinar a taxa de destilação (predito) do destilador maior pela equação V.27 (penúltima coluna da tabela V.2). Finalmente, a simulação é feita considerando-se as taxas de alimentação predita e dimensões do evaporador. A taxa de evaporação simulada está apresentada na última coluna.

A tabela V.2 novamente mostra uma apreciável concordância entre os valores de taxa de evaporação preditos e simulados. Esses resultados mostram que o procedimento de *scale-up* adotado para o destilador de filme descendente também é bastante satisfatório em termos de prever condições de operação para destiladores maiores. Deve ser notado que para um destilador processando 649,2 kg/h, taxa de 13 vezes maior que o destilador referência, o erro de predição da taxa de destilação foi de apenas 14%. Considerando-se apenas o dibutilftalato, utilizando-se as equações estabelecidas no procedimento de *scale-up*, obteve-se uma taxa de destilação de 74,8 kg/h; a partir da simulação, obteve-se um valor de 68,4 kg/h, ou um erro de 9,3 %, tomando como base o destilador de 5 m de altura.

A relação entre o diâmetro e o comprimento do evaporador foi mantida constante, como pode ser observado na tabela acima, com o objetivo de não alterar a proporcionalidade entre os destiladores estudados.

## V.4. CONCLUSÕES

O procedimento de *scale-up* apresentado neste capítulo, tanto para o destilador molecular de filme descendente quanto para o centrífugo, mostrou excelentes resultados nos valores preditos. Para um *scale-up* de um destilador centrífugo com uma taxa de alimentação 16 vezes maior que o destilador referência, obteve-se um erro de 8% no total de destilado. Para um *scale-up* de um destilador de filme descendente com uma taxa de alimentação 13 vezes maior que o destilador referência, obteve-se um erro de 14% no total de destilado: ambos os erros são relativamente pequenos comparados com o grau de *scale-up* estabelecido. Assim, o uso do procedimento desenvolvido oferece resultados de ótima qualidade para projetos.

Os dados aqui utilizados para a taxa de destilação do equipamento referência (taxa de evaporação simulado, conforme tabelas V.1 e V.2) foram obtidas via simulação. Nos casos onde se têm esses dados experimentais, estes podem ser utilizados em substituição aos valores simulados.

Ainda, considerando-se este modelo matemático para o *scale-up* garantimos que o material estará sob mesmas condições térmicas e, portanto, a cinética da decomposição, se existir, será a mesma para ambos os equipamentos.

# CAPÍTULO VI

---

**MONTAGEM EXPERIMENTAL DOS DESTILADORES  
MOLECULARES**

---

## **MONTAGEM EXPERIMENTAL DOS DESTILADORES MOLECULARES**

Após adquirir os principais conhecimentos a respeito da destilação molecular, partiu-se para a exploração experimental desse processo, buscando a validação dos desenvolvimentos teóricos apresentados na tese de mestrado e, agora, na de doutorado. Para tanto, foi adquirido um destilador molecular centrífugo (projeto Fapesp, 1996), enquanto que o destilador de filme descendente utilizado para os estudos pertence ao Laboratório de Óleos e Gorduras da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP, que, através de um convênio com o Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) vem desenvolvendo um extenso projeto aplicado à recuperação de produtos naturais através da técnica da destilação molecular.

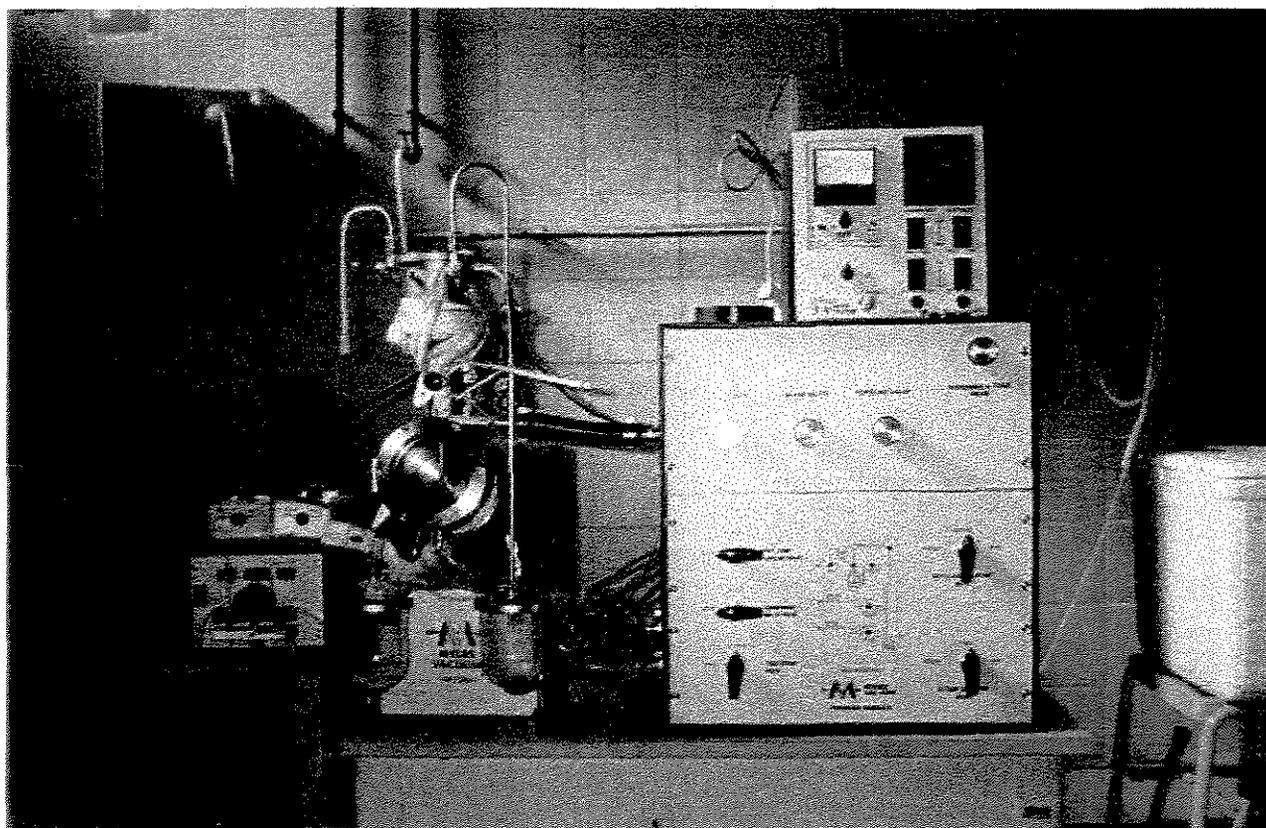
A seguir, estão apresentadas as montagens experimentais dos destiladores moleculares centrífugo e de filme descendente.

### **VI.1. MONTAGEM EXPERIMENTAL DO DESTILADOR CENTRÍFUGO**

Com o objetivo de dar continuidade ao trabalho experimental da destilação molecular, foi elaborado um projeto à FAPESP, cujo resultado foi a aprovação de uma verba para a importação de um destilador molecular centrífugo.

O destilador apresenta as seguintes características:

Destilador Molecular Centrífugo Modelo Lab 3, da Myers Vacuum Inc. (EUA), (foto VI.1 e Figuras VI.1, VI.2 e VI.3) constituído do destilador propriamente dito, todo em aço inoxidável, dotado de sistema de aquecimento elétrico, evaporador, condensador e sistemas de alimentação com degaseificador, além de recipientes para as coletas de destilado e concentrado. Contém também unidades de controle de temperatura, pressão e vazão. O módulo do destilador se completa com uma unidade geradora de vácuo composta por duas bombas de vácuo: uma bomba-vácuo mecânica e outra difusora, que permitem pressões da ordem de  $10^{-4}$  mmHg.



**Foto VI.1. Módulo do equipamento de destilação molecular adquirido.**

A montagem do destilador molecular centrífugo envolveu as seguintes etapas:

- Preparação de linhas de água de arrefecimento: conectar as linhas de água para uso nos sistemas de resfriamento do condensador e da bomba-vácuo; interligação dos tubos do sistema de água de resfriamento entre as unidades que as utilizam.
- Ligação elétrica
- Ligação dos tubos do sistema de vácuo
- Interligação entre os recipientes dosadores, destilador e recipientes coletores.

Após a montagem do destilador molecular centrífugo, foram feitos diversos testes com o intuito de verificar vazamentos de água no sistema de resfriamento e pontos de vazamento no sistema quando submetido ao vácuo, composto pelo destilador e recipientes de alimentação e recepção das correntes efluentes, além dos tubos interligantes.

Por fim, foi feito um teste para a avaliação da perfeita funcionalidade do destilador utilizando o óleo de soja. Este permitiu verificar a situação do sistema de vácuo, do sistema de aquecimento, do sistema de resfriamento e do sistema de alimentação do destilador. Foram constatados alguns problemas nos sistemas de aquecimento e de controle de temperatura (fios do termopar invertidos e fios do sistema de aquecimento desconectados). Após as correções, constatou-se perfeito funcionamento do destilador.

As correntes de interligação e os principais elementos do módulo de destilação estão apresentados esquematicamente na figura VI.1 a seguir.

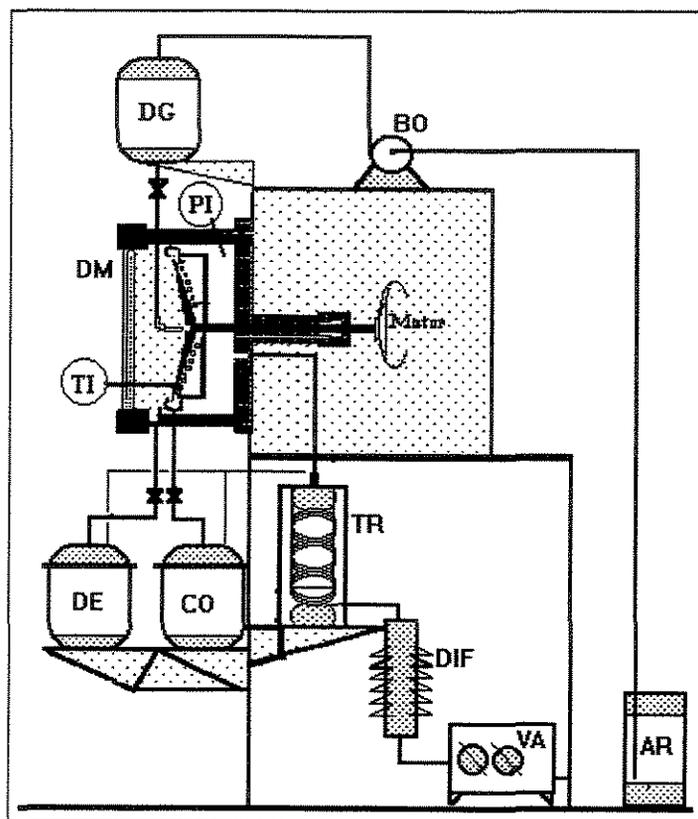


Figura VI.1 . Esquema do módulo do destilador molecular centrífugo.

onde:

- AR- Armazenamento
- BO- Bomba de alimentação
- CO- Concentrado
- DE- Destilado
- DIF- Bomba difusora
- DG- Degaseificador
- DM- Destilador molecular
- RE- Resíduo
- TR- *Trapp*
- VA- Bomba de alto vácuo mecânica

## VI.1.2. O DESTILADOR MOLECULAR

O módulo de destilação molecular é composto por 3 elementos distintos:

- Gabinete contendo o destilador propriamente dito, com o sistema de alimentação e coleta
- Gabinete contendo o sistema de vácuo e controle de fluxos
- Gabinete contendo o sistema de controle.

A parte principal do equipamento de destilação molecular mostrado na foto VI.1 está mostrada esquematicamente na figura VI.2. Os fluxos de materiais através do destilador são mostrados esquematicamente na figura VI.3.

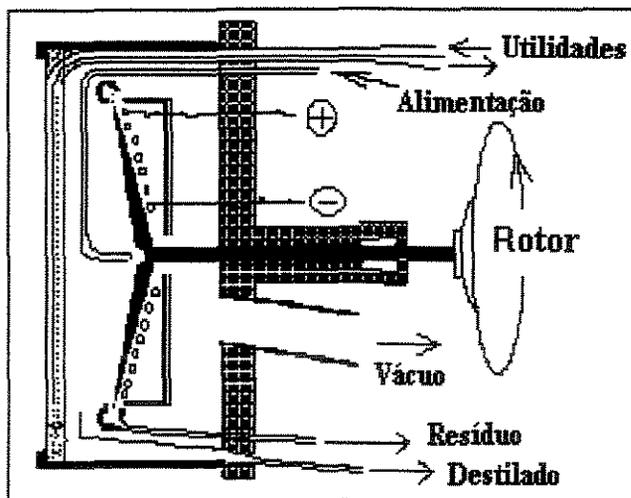


Figura VI.2. Esquema do destilador molecular centrífugo.

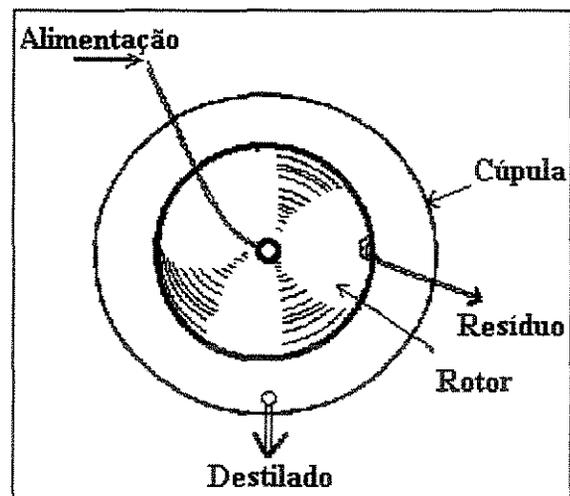


Figura VI.3. Fluxos de materiais do destilador centrífugo.

A cúpula que envolve o destilador é composta por um tubo em inox e por um vidro frontal os quais têm por finalidade básica isolar o processo do meio externo, permitindo o vácuo. As placas em vidro operam também como condensador, resfriado com água. Este tem a forma de um disco, de diâmetro próximo ao do

evaporador, e fica a uma distância média de alguns centímetros do evaporador cônico. O vapor condensado é conduzido, por gravidade, até a parte inferior do destilador, que, através de uma chicana, segue até o recipiente coletor de condensado. O evaporador tem o formato de um disco cônico, onde está fixo à base por meio de rolamentos. O evaporador (rotor) é aquecido por uma resistência elétrica, que dispõe de isolantes térmicos laterais e posteriores para melhor conservar o calor.

Uma vez que o líquido a ser destilado flui através do evaporador pela força centrífuga, o fluxo sobre o evaporador é independente da força de gravidade. Neste caso, a inclinação do rotor é de  $82,5^\circ$  (o rotor opera quase que verticalmente). Quando o destilando atinge a extremidade do rotor, um outro sistema de chicanas coleta o material e o conduz até o recipiente de concentrado. Se o material for sensível à luz, o recipiente coletor desta corrente deve ser protegido da luz.

As principais características técnicas estão relacionadas a seguir:

- Capacidade operacional

Capacidade de destilação: 60 g/h a 1,0 kg/h

- Evaporador

Diâmetro do rotor (evaporador): 3 polegadas (7,62 cm)

Ângulo de meio cone:  $82,5^\circ$

Rotação do rotor: 1950 rpm

- Condensador

Área do condensador  $80 \text{ cm}^2$

- Sistema de vácuo

Composto por uma bomba mecânica e por uma difusora, válvulas e *trap*

Pressão final:  $1 \cdot 10^{-4}$  Torr

Pressão de operação:  $1 \cdot 10^{-3}$  Torr

Capacidade da bomba mecânica: 3,5 ft<sup>3</sup>/min

Capacidade da bomba difusora: 115 l/seg

- Utilidades

Consumo elétrico: 1,0 KW/h

Consumo de água de resfriamento: 3,8 l/min

- Centro de controle

Sistema de medição e controle de vácuo e alto vácuo

Sistema de aquecimento elétrico do evaporador com controle de temperatura

Controle de rotação do evaporador

Controle dos fluxos de água de resfriamento para condensador e difusora

Controle dos fluxos do sistema de vácuo

Controle do sistema de alimentação de material para o destilador.

### **VI.1.3. O PROCESSO DA DESTILAÇÃO**

O líquido a ser destilado, após ser preparado para a destilação molecular, é alimentado ao sistema sob alto vácuo por meio de uma bomba dosadora a uma vazão pré estabelecida. No degaseificador pode ser aquecido a uma temperatura de alimentação, também pré estabelecida, e degaseificado. Segue, então, por meio de tubo, ao evaporador que também se encontra a uma temperatura pré estabelecida. O líquido escoar, por meio da força centrífuga, uniformemente ao redor do evaporador até a extremidade do rotor na forma de um fino filme, onde é parcialmente

vaporizado. O vapor gerado é condensado no condensador que se encontra na parte frontal do equipamento, que serve também de visor. Na parte inferior do equipamento, através de chicanas, o destilado e o concentrado são conduzidos separadamente aos recipientes coletores.

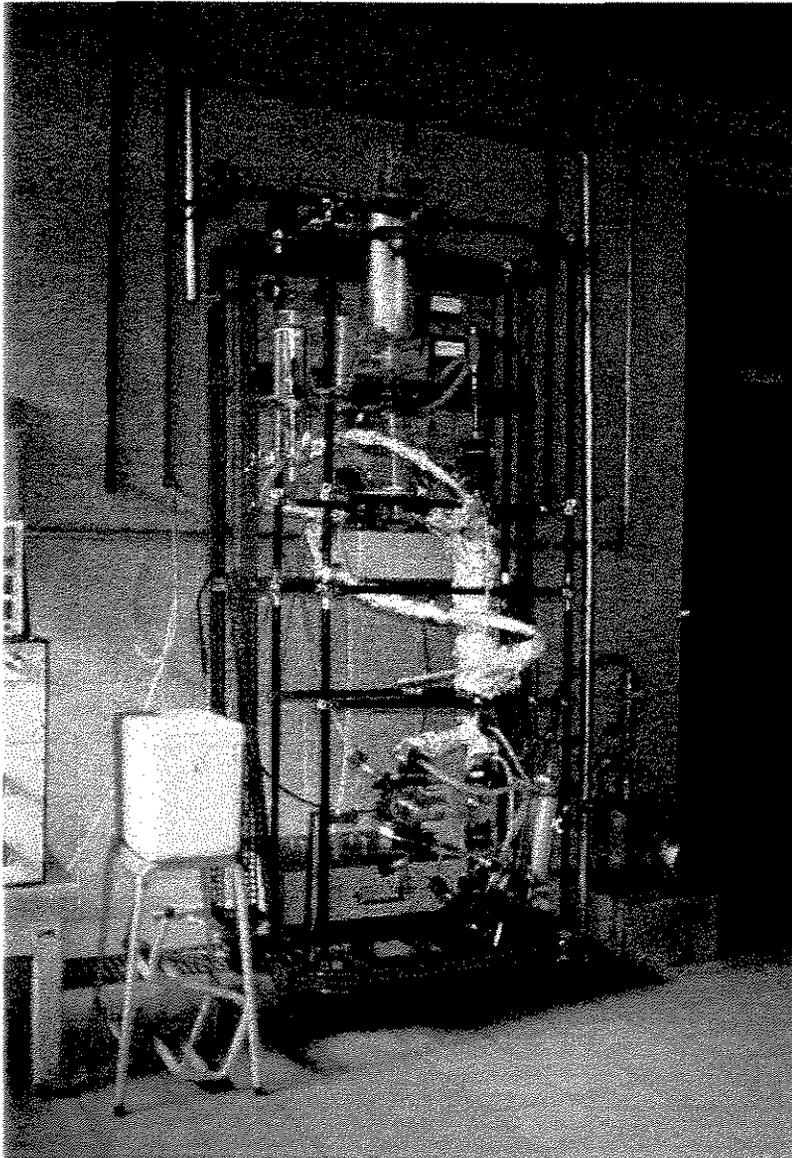
Quatro variáveis são fundamentais para o controle do processo da destilação molecular. São elas: a taxa e a temperatura de alimentação, a temperatura do evaporador e a pressão de processo. Qualquer alteração, ou perturbação, dessas variáveis provoca forte influência no resultado da destilação.

## **VI.2. MONTAGEM EXPERIMENTAL DO DESTILADOR DE FILME DESCENDENTE**

O destilador de filme descendente utilizado é o modelo KV 50 da Normschliff-Gerätebau (Alemanha). Diferentemente do destilador centrífugo, este teve que ser montado por completo. O arranjo dos itens que compõe o destilador, durante a sua montagem, foi feito de forma a permitir a operação com os sistemas estudados. Foram introduzidos dois *trapps* para melhor reter os voláteis e um sistema de *by pass* na linha de vácuo de forma a evitar a contaminação da bomba difusora nas operações de retirada das correntes efluentes. Também, foi introduzida uma bomba para a alimentação, uma vez que o vaso dosador não oferece fluxo suficientemente constante para a operação da destilação molecular. O modelo do destilador apresenta um sistema para espalhamento da corrente líquida sobre o evaporador. O destilador de filme é construído, basicamente, em vidro, possibilitando, dessa forma, a visualização de todo o processo.

O destilador apresenta as seguintes características:

Destilador Molecular de filme descendente, apresentado na foto VI.2 e pela figura VI.4, construído em vidro e em teflon.



**Foto VI.2. Módulo do equipamento de destilação molecular de filme descendente.**

A alimentação é feita por uma bomba dosadora de alta precisão, com possibilidades para estabelecer vazões entre 0,1 kg/h até 3,0 kg/h. Apresenta, ainda, eficientes sistemas de degasagem e de coleta das correntes efluentes, todos em vidro, com exceção das válvulas reguladoras de fluxo. O aquecimento é feito por meio de um banho térmico com controle de temperatura. O espalhamento do filme líquido é proporcionado por um motor pneumático. O módulo do destilador se completa com uma unidade geradora de vácuo, composta por duas bombas de vácuo: uma bomba-vácuo mecânica e outra difusora que permite pressões de processo da ordem de  $10^{-4}$  mmHg.

A montagem do destilador molecular de filme descendente envolveu as seguintes etapas:

- Montagem da estrutura de suporte do destilador
- Montagem do destilador utilizando as partes integrantes: dosador, degaseificador, evaporador e condensador e recipientes coletores de destilado e concentrado
- Montagem das linhas de vácuo, incluindo *traps* e tubulações
- Montagem das bombas de vácuo
- Montagem do sistema de aquecimento térmico e suas interligações no destilador
- Montagem do sistema de espalhamento do evaporador
- Preparação de linhas de água de arrefecimento: conexão das linhas de água para uso nos sistemas de resfriamento do condensador e da bomba de vácuo; interligação dos tubos do sistema de água de resfriamento entre as unidades que as utilizam.

- Ligação elétrica

Após a montagem do destilador molecular de filme descendente foram feitos diversos testes com o intuito de verificar vazamentos de água no sistema de resfriamento e pontos de vazamento no sistema quando submetido ao vácuo, composto pelo destilador e recipientes de alimentação e recepção das correntes efluentes, além dos tubos interligantes.

Por fim, foi feito um teste para a avaliação da perfeita funcionalidade do destilador utilizando o óleo de soja. Este permitiu verificar a situação do sistema de vácuo, do sistema de aquecimento, do sistema de resfriamento e do sistema de alimentação do destilador. Foram encontrados alguns problemas com vazamentos no sistema quando submetido a alto vácuo. Após correção, constatou-se perfeito funcionamento do destilador.

Quando o material apresenta sensibilidade à luz, as partes transparentes do equipamento de destilação molecular deve ser protegido, por exemplo, com papel alumínio. É o caso do processo de concentração de carotenos.

As correntes de interligação e os principais elementos do módulo de destilação estão apresentados na figura VI.4 a seguir.

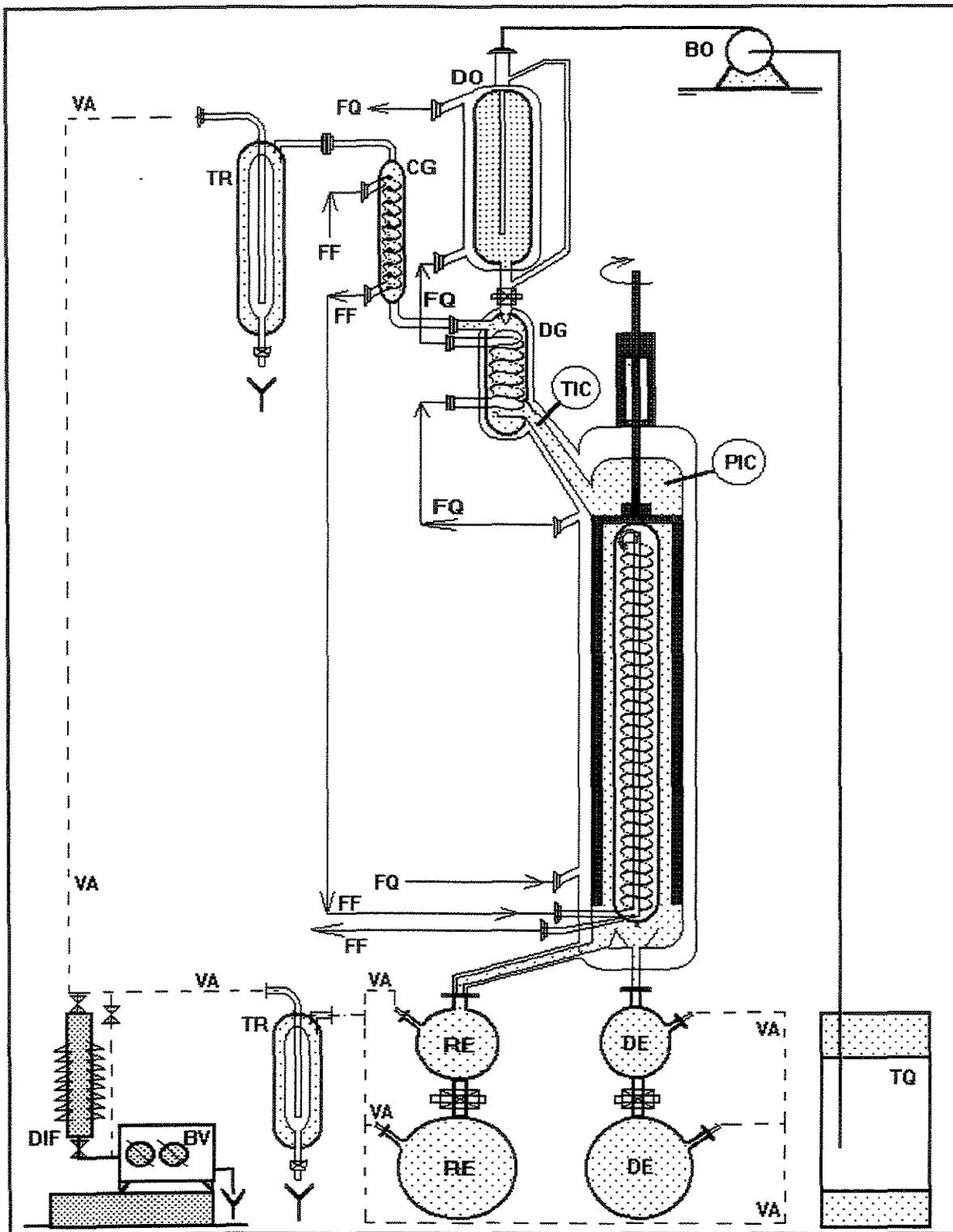


Figura VI.4. Esquema do módulo de destilação molecular de filme descendente.

onde:

- BO- Bomba dosadora
- BV- Bomba de alto vácuo mecânica
- CG- Condensador de guarda
- DE- Destilado
- DG- Degaseificador
- DIF- Bomba difusora
- DO- Armazenamento
- FF- Fluido frio
- FQ- Fluido quente
- PIC- Controlador e indicador de pressão
- RE- Resíduo
- TIC- Controlador indicador temperatura
- TR- *Trapp*
- VA- Linha de vácuo

### **VI.2.1. O DESTILADOR MOLECULAR**

Diferentemente do destilador centrífugo, o destilador de filme descendente se utiliza da força da gravidade e de um sistema de espalhamento para que o líquido destilante flua eficientemente através do evaporador. Portanto, o destilador de filme descendente deve operar na posição vertical.

Conforme a figura VI.4, o líquido, após ser degaseificado, entra pela parte superior do destilador onde é espalhado sobre a superfície de evaporação através de um eficiente sistema de espalhamento o qual promove perfeita distribuição durante todo o percurso do líquido destilante. O sistema de espalhamento garante 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 se encaminha para um recipiente respectivo. Todo o sistema, inclusive estes recipientes, operam sob alto vácuo.

As principais características técnicas estão relacionadas a seguir:

- Capacidade operacional

Capacidade de destilação: 500 g/h a 3,0 kg/h

- Evaporador

Área do evaporador: 400 cm<sup>2</sup>

Diâmetro do evaporador: 10,2 cm

Rotação do sistema de espalhamento: 150 a 1000 rpm

- Condensador

Área do condensador 340 cm<sup>2</sup>

- Sistema de vácuo

Composto por uma bomba mecânica de dois estágios e por uma difusora, válvulas e *trap*

Pressão final:  $1 \cdot 10^{-4}$  Torr

Pressão de operação:  $1 \cdot 10^{-3}$  Torr

Capacidade da bomba mecânica: 3,5 ft<sup>3</sup>/min

Capacidade da bomba difusora: 115 l/seg

- Utilidades

Consumo elétrico: 2,5 kW/h

Consumo de água de resfriamento: 5,4 l/min

- Centro de controle

Sistema de medição e controle de vácuo e alto vácuo

Sistema de aquecimento térmico do evaporador com controle de temperatura

Controle de rotação do evaporador

Controle dos fluxos de água de resfriamento para condensador e difusora

Controle dos fluxos do sistema de vácuo

Controle do sistema de alimentação de material para o destilador

## **VI.2.2. O PROCESSO DA DESTILAÇÃO**

O líquido a ser destilado, após ser preparado para a destilação molecular, é alimentado ao sistema sob alto vácuo por meio de uma bomba dosadora e com uma vazão pré estabelecida. No degaseificador pode ser aquecido a uma temperatura de alimentação, também pré estabelecida, e degaseificado. Segue, então, até o evaporador que também se encontra a uma temperatura pré estabelecida. O líquido escoar, por meio da força de gravidade e do sistema de espalhamento, uniformemente ao redor do evaporador até a extremidade inferior na forma de um fino filme, onde é parcialmente vaporizado. O vapor gerado se condensa no sistema de serpentinas disposto na parte central do destilador. Na parte inferior do equipamento, através de chicanas, o destilado e o concentrado são conduzidos separadamente aos recipientes coletores.

Da mesma forma que o destilador centrífugo, quatro variáveis são fundamentais para o controle do processo da destilação molecular. São elas: a taxa e a temperatura de alimentação, a temperatura do evaporador e a pressão de processo. Qualquer alteração, ou perturbação, dessas variáveis provoca forte influência no resultado da destilação.

### **VI.3. CONCLUSÕES**

A montagem de ambos os equipamentos foi feita de forma a possibilitar a utilização com os processos estudados. Por exemplo, foi necessário instalar um sistema de aquecimento auxiliar na tubulação que recolhe o concentrado, evitando, assim, a cristalização e, conseqüentemente, o entupimento desta via. Outro cuidado foi que o sistema tivesse o mínimo de vazamento possível, de forma a possibilitar alto vácuo. Esses cuidados, além de outros, foram constantemente verificados durante a montagem, onde, finalmente, foi feito um teste hidráulico e sob vácuo para verificar o desempenho dos sistemas. Os sistemas montados estavam dentro das exigências mínimas e somente então, partiu-se para os estudos experimentais. Ambos os equipamentos foram montados e colocados para operar e isto fez também parte desta tese de doutorado.

# CAPÍTULO VII

---

**METODOLOGIA PARA O TRABALHO EXPERIMENTAL E  
SISTEMATIZAÇÃO PARA PRODUTOS DE QUÍMICA FINA**

---

# **METODOLOGIA PARA O TRABALHO EXPERIMENTAL E SISTEMATIZAÇÃO PARA PRODUTOS DE QUÍMICA FINA**

## **VII.1. INTRODUÇÃO**

Após o desenvolvimento da montagem dos destiladores moleculares, partiu-se para o desenvolvimento de uma metodologia para que se pudesse fazer uma aplicação eficiente e genérica da destilação molecular, objetivando o domínio desta técnica e a obtenção de informações experimentais dos sistemas propostos. Portanto, neste capítulo, estão apresentados tópicos de como preparar a matéria prima para a destilação molecular; a necessidade da simulação para estabelecer as melhores condições de operação do destilador; a operação dos destiladores moleculares; controles operacionais necessários e estratégias de operação, além de outros tópicos relacionados aos cuidados dos produtos após a destilação molecular.

A metodologia desenvolvida é válida tanto para o destilador molecular centrífugo como para o destilador de filme descendente. A escolha do destilador, em termos práticos, para um determinado processo, depende de vários fatores os quais estão apresentados de forma detalhada na tese de mestrado de Batistella (1996). O uso de aquecimento ou não na corrente de alimentação também está estudado detalhadamente na referida tese.

A metodologia para a aplicação da destilação molecular é aplicável a:

- Produtos termossensíveis
- Produtos de elevado peso molecular.

E a destilação molecular é usada para:

- Produtos a serem branqueados
- Produtos a serem desodorizados
- Produtos a serem fracionados
- Produtos a serem concentrados
- Produtos a serem purificados.

Ainda, para os três últimos casos, a destilação molecular só é possível se os produtos apresentarem o componente de interesse com condições de pressão de vapor e peso molecular relativamente diferentes ao restante do meio que o contém (ou na forma bruta, ou após transformação do material em componentes mais leves), de forma a proporcionar o grau de concentração desejado.

A seguir será apresentada, em etapas, uma metodologia para a destilação molecular.

## **VII.2. PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA PARA A DESTILAÇÃO MOLECULAR**

Muitas vezes, a matéria-prima não está em condições de ser processada no destilador molecular, ou por ter sólidos (como por exemplo, restos de materiais em óleos resultantes da extração em plantas), ou por apresentar compostos muito

voláteis à pressão de operação da destilação molecular, como por exemplo, água, solventes, etc., ou por apresentar compostos de peso molecular elevado, necessitando de temperaturas altas para a destilação, induzindo à decomposição térmica do material de interesse (caso do óleo de palma): para esse caso é usual transformar os glicerídeos em ésteres mais leves, como se verá mais adiante; ou por outros fatores que impedem ou atrapalham a destilação molecular. Portanto, quase sempre é necessário que se prepare o material antes de destilá-lo, como a seguir:

- Por meio de filtração, eliminando os sólidos presentes na alimentação.
- Através de reações químicas, transformando compostos pesados em compostos mais leves, facilitando ou mesmo permitindo sua destilação em condições mais brandas.
- Através de uma evaporação simples em pressões reduzidas das matérias primas para remover voláteis, pois, estes materiais à pressão de operação do destilador molecular ( $10^{-3}$  mmHg) interferem no sistema de vácuo, impossibilitando a redução da pressão a níveis de processo, não permitindo uma destilação eficiente. O que é tolerável na destilação é a presença de gases na corrente a ser destilada, mas estes serão eliminados no degaseificador.
- Eliminando sabão, outro contaminante da corrente de alimentação que interfere na destilação molecular. A geração de espumas é inevitável, mesmo em pequenas quantidades de sabão, durante a degasagem e a destilação deverá ser interrompida. Os sabões são oriundos dos processos de tratamento da matéria prima. Sua eliminação pode ser feita por uso de *sorbamol*, ou por meio de lavagens.

Estes são os principais tratamentos. Outros tratamentos podem ser necessários e devem ser estudados caso a caso. Podem existir casos complexos de tratamento e, aí, a destilação molecular será impraticável, devendo ser aplicadas outras técnicas de separação.

### **VII.3. SIMULAÇÃO DO DESTILADOR E CONDIÇÕES DE PROCESSO**

A destilação molecular, tanto com o destilador de filme descendente quanto com o centrífugo, é um processo extremamente sensível às variáveis de operação como, por exemplo, temperatura, concentração, pressão, vazão, enfim, explicado pela alta taxa de destilação presente no equipamento e pelo reduzido tempo de residência do material a ser destilado, normalmente menor que 1 segundo para o destilador centrífugo, e menor que 2 minutos para o destilador de filme descendente. Este estudo está amplamente comentado na tese de mestrado de Batistella (1996). Portanto, é fundamental utilizar a simulação para prever as melhores condições de operação para atingir um resultado desejado. Isso poupará tempo e custos e direcionará os ensaios durante o estudo experimental. Ainda mais, pode-se avaliar, por meio de simulações, por exemplo, os tempos de contato do material nas temperaturas elevadas do evaporador e, então, estabelecer novas condições de processo, de forma a minimizar possível decomposição térmica do material por tempo de exposição. Além disso, pode-se saber, por meio dos resultados de simulações, se é ou não viável o uso da destilação molecular para um dado processo.

As simulações permitem obter os valores dessas variáveis de forma a conhecer os dados de saída (p.e. concentração) nos valores desejados, ou próximo do desejado. Caso contrário, seriam necessários muitos ensaios até se conseguir o desempenho da operação nos valores de interesse. Já as concentrações na alimentação são fixas e conhecidas para o sistema a ser estudado.

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, viscosidade, condutividade térmica, capacidade calorífica e o livre percurso médio da mistura. Quanto ao equipamento, é necessário saber suas dimensões, a taxa a ser alimentado 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. Um estudo detalhado a respeito da sensibilidade paramétrica está apresentado na tese de mestrado de Batistella (1996).

A principal característica da destilação molecular é permitir operações em condições suaves de temperatura, reduzindo efeitos de decomposição térmica. Assim, é necessário avaliar os riscos a que os produtos são submetidos devido ao tempo de contato com a temperatura operacional. De uma forma geral, quanto maior o tempo de contato, maiores serão 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. O compromisso do melhor tempo de contato deve ser analisado com ensaios experimentais cujos resultados não são possíveis de serem observados através de uma simples simulação. Portanto, o estudo de decomposição é fundamental e deve ser considerado nos resultados da simulação, onde seria necessário incluir a cinética de decomposição(trabalho futuro).

De uma forma geral, o simulador obedece à seguinte seqüência de cálculos:

- a) Resolução das equações de taxa de destilação dos componentes
- b) Resolução das equações de espessura do filme líquido sobre o evaporador
- c) Resolução das equações de velocidades de escoamento do filme sobre o evaporador
- d) Resolução das equações de perfil de temperatura do filme líquido
- e) Resolução das equações de perfil de concentração do filme líquido

Essas equações são resolvidas, em conjunto, para cada segmento do evaporador, do ponto de alimentação até o ponto de saída dos componentes e

dependem, além das condições de processos, de propriedades dos componentes, tais como: pressão de vapor, entalpia de vaporização, densidade, viscosidade, calor específico e coeficientes de difusividade mássica e térmica do sistema. Todo o desenvolvimento desta modelagem e sua resolução estão apresentados detalhadamente no capítulo III.

#### **VII.4. PARTIDA DO DESTILADOR MOLECULAR**

Tendo-se a matéria-prima na forma apropriada e com os resultados das simulações em mãos, pode-se proceder com a destilação do material. Os módulos de destilação molecular apresentam elevados níveis de controle e, portanto, facilidades para sua partida e operação.

Os destiladores moleculares centrífugo e de filme descendente apresentam a mesma rotina para a partida da destilação, conforme descrito a seguir.

- Inicialmente, deve-se circular água no sistema de resfriamento da bomba difusora e no condensador.
- Liga-se o módulo de destilação na corrente elétrica.
- Liga-se o sistema de vácuo, composto pela bomba mecânica de dois estágios.
- Liga-se o sistema de aquecimento do evaporador e ajusta-se a temperatura de aquecimento; o controle de temperatura é automático.
- Liga-se o sistema de espalhamento do evaporador.

- Ajusta-se a temperatura da alimentação.
- Estabelece-se o valor da vazão de alimentação.
- Coloca-se nitrogênio líquido no *trap* do sistema de vácuo
- Quando a pressão do destilador atingir valores inferiores a  $10^{-1}$  mmHg, a bomba difusora poderá ser ligada.
- Aguardar o vácuo atingir valores de  $10^{-3}$  mmHg (os valores de temperatura e de vácuo podem ser lidos nos indicadores do painel de controle do destilador molecular).
- Inicia-se a destilação molecular ligando a bomba dosadora.

**OBSERVAÇÃO:** Os ajustes de temperaturas e vazão relacionados acima devem ser feitos de acordo com os resultados da simulação. Muitas vezes, têm-se informações históricas do processo após experimentos feitos anteriormente, que podem ser utilizados para um ajuste nas variáveis de operação em substituição aos da simulação.

#### **VII.5. CONTROLES NECESSÁRIOS E CUIDADOS DURANTE A OPERAÇÃO DA DESTILAÇÃO MOLECULAR**

Uma vez partida a destilação molecular, as variáveis de processo devem ser monitoradas, corrigindo possíveis desvios dos valores ajustados. Ainda, os resultados da simulação não prevêm a não idealidade da matéria-prima, por exemplo, quando tem-se voláteis em proporções consideráveis na alimentação ou

mesmo limitações do equipamento exemplificada nas taxas de alimentação elevadas. Portanto, a destilação molecular é um processo que exige cuidado intensivo. Os principais problemas e cuidados estão numerados a seguir:

- Perturbação considerável no valor do vácuo (pequenas oscilações é normal):

Pode ser pela presença de voláteis.

Neste caso, a pressão de processo oscila muito e em certos casos não se consegue manter uma pressão mínima de processo ( $10^{-3}$  mmHg). Pode-se reduzir a taxa de alimentação e a temperatura de operação buscando obter a concentração prevista. Se a redução dessas variáveis não forem interessantes, deve-se fazer uma remoção dos voláteis da matéria-prima em um destilador convencional sob pressão reduzida.

Pode ser pela instabilidade do sistema de vácuo.

Neste caso, deve-se interromper a operação e aguardar se o vácuo se estabiliza. Se não estabilizar, pode ser que exista algum vazamento ou presença de voláteis na linha de vácuo, ou até falta de óleo nas bombas de vácuo, ou mesmo, erro na abertura de válvulas.

- Perturbação na temperatura de destilação:

Devido às altas taxas de destilação. Esta é a principal causa da perturbação na temperatura: neste caso está ocorrendo uma limitação do equipamento quanto à capacidade de aquecimento. Portanto, deve-se reduzir a taxa de alimentação e a temperatura de operação buscando a concentração prevista.

Devido a problemas no sistema de aquecimento. Por mal contato elétrico, queima de resistências ou sistema de controle.

- Perturbação na concentração das correntes efluentes do processo

Esta perturbação, quando intensa, pode ser verificada facilmente pela variação da relação mássica das correntes destilada e concentrada. Esta perturbação, normalmente, é consequência de perturbações na pressão ou na taxa de alimentação ou na temperatura de operação, pelos motivos descritos anteriormente. Ainda, a variação na temperatura de alimentação e a impregnação de materiais sólidos sobre o evaporador também podem alterar as concentrações de saída. Deve-se verificar qual foi a causa da perturbação da concentração e corrigir o problema.

- Interrupção da corrente de concentrado.

Esta falha, normalmente, está associada a entupimentos nos tubos que levam o concentrado até o recipiente coletor. Os materiais concentrados apresentam pontos de fusão maiores que o da matéria prima e se solidificam nas tubulações. É necessário introduzir um sistema de aquecimento auxiliar aos tubos para desobstruir a passagem.

Outros cuidados operacionais impedem que ocorram problemas como os descritos acima, são eles:

Abastecer o *trap* sempre que necessário com fluido frio.

Não deixar faltar água de resfriamento para o condensador e para a bomba difusora.

Isolar a bomba difusora por meio das válvulas antes de quebrar o vácuo do sistema (a bomba difusora somente opera com pressões menores que  $10^{-1}$  mmHg; pressões maiores que este valor danificam a bomba).

Verificar sempre os níveis de óleo das bombas e mancais do sistema do evaporador.

Fazer manutenção periódica e preventiva.

## **VII.6. ESTRATÉGIAS DE OPERAÇÃO COM O DESTILADOR MOLECULAR**

Os ensaios de destilação podem ser programados de forma a retirar o maior número de informações possível. O critério adotado neste trabalho que tem diversas variáveis de processo a serem analisadas é a fixação de todas as variáveis de operação menos uma, para um determinado grupo de ensaios. (Já o estudo da interação entre variáveis exige que mais de uma variável seja alterada, conforme planejamento experimental definido.) A variável a ser estudada será alterada dentro de uma faixa de interesse estabelecida pelo simulador. Assim sendo, obtém-se a influência dessa variável no comportamento do destilador. Repete-se essa técnica para as outras variáveis a serem analisadas uma a uma. No final dos estudos, tem-se uma caracterização geral do processo, podendo, então, escolher, através de um critério eleito (menor decomposição, maior taxa de destilação, maior concentração,

ou outros) as melhores condições de operação para aquele sistema. Para tanto, deve-se lançar mão de técnicas estatísticas, como simplex, evop, etc. para conduzir mais rapidamente aos melhores resultados. O uso do simulador pode ser muito útil, pois pode indicar as variáveis mais sensíveis a determinados parâmetros (Batistella, 1996).

Neste trabalho, no entanto, não se está buscando determinar as melhores condições de processo para produzir um determinado produto, mas sim procura-se fazer uma análise comparativa entre os dados experimentais e os resultados da simulação, bem como do comportamento dos destiladores a uma determinada variável, de forma a obter o maior número de informações a respeito do processo de destilação molecular.

## **VII.7. ANÁLISE DAS CORRENTES DE CONCENTRADO E DESTILADO**

As amostras de destilado e concentrado são analisadas por equipamentos como cromatógrafos (CG, HPLC), refratômetros, espectrofotômetro, etc., determinando a concentração das correntes e possibilitando a avaliação das condições de processo usadas.

## **VII.8. CUIDADOS COM O ARMAZENAMENTO**

As amostras, finalmente, devem ser estocadas sob refrigeração para evitar perdas do material de interesse, por decomposição térmica ou luminosa.

## VII.9. CONCLUSÕES

A metodologia proposta mostra as principais etapas para um bom desempenho do trabalho experimental com a destilação molecular. Pretendeu-se com esta metodologia, cercar a maioria dos estudos e problemas que se encontram na abordagem desta técnica. Porém, com o estudo de outros processos, esta metodologia pode ser enriquecida, e em outros pontos até corrigida, mas para a abordagem deste trabalho apresentou considerável resultado. Pode ser que em alguns processos não seja necessário o pré-tratamento da matéria prima, mas a maioria dos processos irão exigí-lo. Nesses casos, um pré-tratamento da matéria prima será fundamental para um bom desempenho da destilação molecular.

# CAPÍTULO VIII

---

ESTUDO DA OBTENÇÃO DE CAROTENOS DO ÓLEO DE  
PALMA ATRAVÉS DA DESTILAÇÃO MOLECULAR

---

# **ESTUDO DA OBTENÇÃO DE CAROTENOS DO ÓLEO DE PALMA ATRAVÉS DA DESTILAÇÃO MOLECULAR**

Neste capítulo busca-se o conhecimento da destilação molecular numa situação prática e de interesse comercial. Usou-se para tanto a metodologia desenvolvida aplicando-se à concentração de carotenos. Incluem-se neste capítulo, a preparação da matéria prima, a simulação computacional, a obtenção e a análise dos dados experimentais confrontando com os dados simulados e a análise comparativa dos dois tipos de destiladores moleculares.

## **VIII.1. MATERIAIS E MÉTODOS**

No desenvolvimento experimental, foram utilizados os seguintes materiais e métodos analíticos.

### **VIII.1.1. MATERIAIS**

#### **VIII.1.1.1. MATÉRIA PRIMA**

- Óleo de polpa de palma bruto (óleo de dendê) – Fornecido pela Gessy-Lever.

#### **VIII.1.1.2. OUTROS INSUMOS**

- Etanol absoluto.
- Hidróxido de Sódio.

- Sorbamol (alumino-silicato).
- Reagentes analíticos (PA): Ácidos sulfúrico e clorídrico, hidróxido de potássio.
- Solventes analíticos (PA): Tetrahidrofurano para HPLC, Éter de petróleo.

### **VIII.1.1.3. EQUIPAMENTOS E INSTRUMENTOS**

- Destilador molecular de filme descendente, modelo KV 50 da Normschliff Gerätebau. Capacidade de 0,5 a 3 kg/h.
- Destilador molecular centrífugo da Myers Vacuum, modelo Lab 3. Capacidade de 0,06 a 1 kg/h.
- Unidade piloto para refino e esterificação de óleos, com capacidade para 6 litros, com banho térmico para aquecimento/resfriamento e com controle de temperatura.
- Centrífuga Heraeus Separatech Suprafuge 22.
- Cromatógrafo líquido Perkin Elmer LC 250, com detetor de índice de refração da Silicon Analytic, modelo LCD 201; com bomba isocrática LC 250 da Perkin Elmer; e integrador LCI 100 da Perkin Elmer.
- Espectrofotômetro ultra violeta/visível Lambda 3 da Perkin Elmer.
- Microcomputador pentium 100, com 64 Mb de memória.
- Simulador Dismol

### **VIII.1.2. MÉTODOS**

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

- Teor de carotenos totais- método de Davies (1976).

Equipamento: Espectrofotômetro UV/Vis, com valor de absorvância de 453 (carotenos em éter de petróleo).

Solvente: Éter de petróleo.

- Classe de lipídios (ácidos graxos livres, ésteres etílicos, mono, di, triglicerídeos) – método Márquez-Ruiz et al. (1990), realizada por HPSEC (High Performance Size Exclusion Chromatography).

Equipamento: Cromatógrafo líquido, com duas colunas em série de 30 cm de comprimento e 7,5 mm de diâmetro interno, empacotadas com HP PL gel 5 $\mu$ , 100 A e 500 A, com vazão de eluente de 1mL/min, e detetor de índice de refração.

Solvente: tetrahydrofurano.

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

Equipamentos: Bureta, Erlenmayer.

Reagente: Hidróxido de potássio.

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

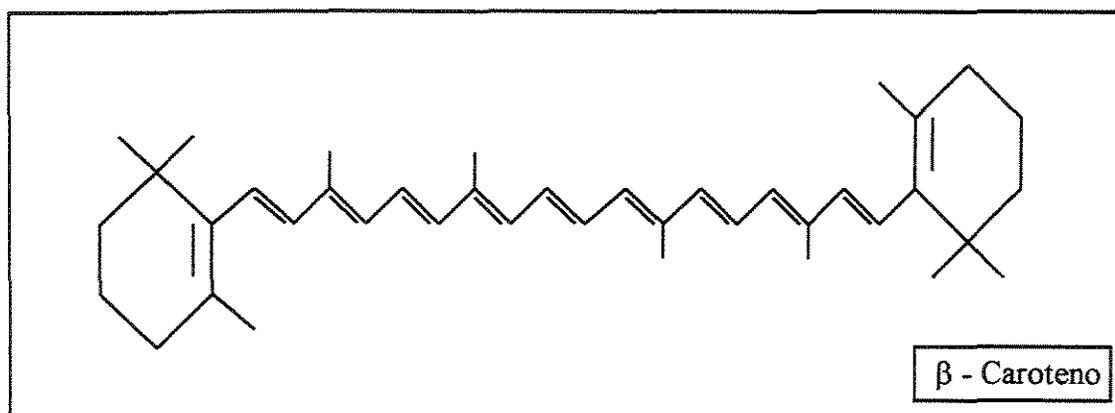
Equipamentos: Bureta, Erlenmayer.

Reagente: Ácido clorídrico.

## **VIII.2. PREPARAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA PARA A DESTILAÇÃO MOLECULAR**

O óleo de palma (óleo de dendê), pode ser utilizado como matéria prima para a concentração de carotenos (pró-vitamina A) via destilação molecular, porém não em sua forma bruta, pois por ser composto por elementos de alto peso molecular,

como os glicerídeos (peso molecular de 700 a 1000), exigiria elevadas temperaturas para a concentração de carotenos, o que os decomporia. Portanto, para uma eficiente destilação molecular, é necessário encontrar um produto derivado dos glicerídeos de menor temperatura de evaporação à pressão de processo da destilação molecular. É assim que, através de uma reação de transesterificação, pode-se reduzir os glicerídeos em componentes mais leves, como os ésteres etílicos (peso molecular de 240 a 350), possibilitando a concentração de carotenos por destilação molecular. A destilação é substancialmente facilitada, pois o peso molecular dos ésteres gerados são consideravelmente menores que o peso molecular dos carotenos, estes de 537 (figura VIII.1).



**Figura VIII.1. Estrutura molecular do  $\beta$ -caroteno.**

Desta forma, os glicerídeos, representados pela figura VIII.2, sofrem uma reação com álcool etílico, com um catalisador básico e transformam-se em ésteres etílicos, representados pela figura VIII.3. O processo de transesterificação escolhido apresenta inúmeras vantagens a outros processos, como por exemplo, o fermentativo. Este necessita de enzimas de difícil obtenção e de elevado preço, além de apresentar elevados tempos de processo. O processo escolhido apresenta altas taxas de conversão, mesmo em pequeno tempo reacional. Reações em tempos

reduzidos, como em 15 minutos, apresentam uma conversão em ésteres etílicos de aproximadamente 93 % global. A conversão dos triglicerídeos, composto de maior peso molecular, chega-se a níveis de 98 % neste mesmo tempo, como será apresentado adiante.

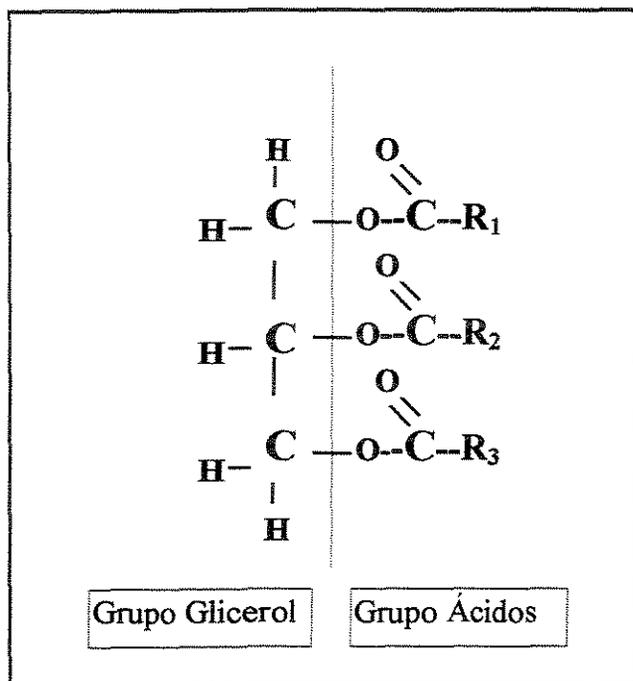


Figura VIII.2. Estrutura de glicerídeos.

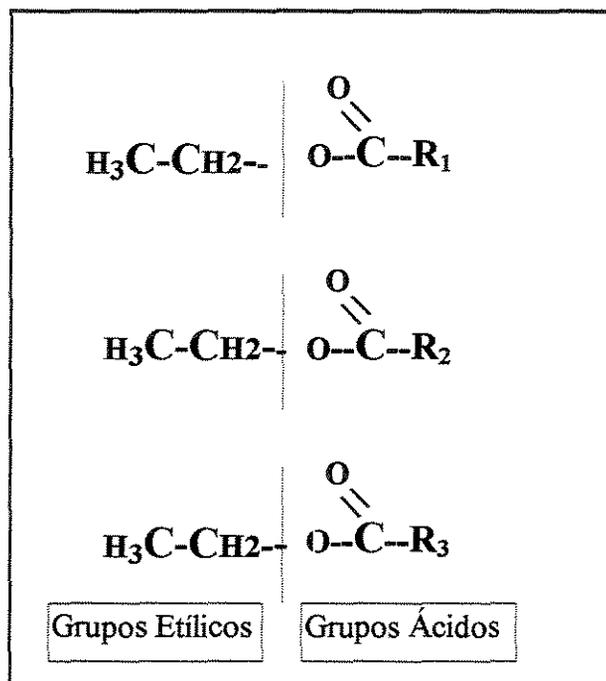


Figura VIII.3. Estrutura de ésteres etílicos.

Os símbolos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> das figuras VIII.2 e VIII.3 são os radicais químicos dos ácidos graxos presentes no óleo de palma. Os principais ácidos graxos presentes no óleo de palma são: ácido palmítico (44%), ácido oléico (39%), ácido linoleico (10%) e o ácido esteárico (4%). Também estão presentes no óleo de palma os ácidos mirístico (1%), palmitoléico, linolênico e araquídico (com 0,5% cada) e 0,5% de diversos outros como ácidos margárico, palmitoléico e behênico. A distribuição dos radicais R's nos glicerídeos das figuras VIII.2 e VIII.3 é aleatória,

respeitando o número de ocorrências dado pelas porcentagens de cada ácido discriminadas acima.

A metodologia para a preparação da matéria prima está descrita nas etapas a seguir.

### **VIII.3. NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA**

O óleo de palma bruto apresenta normalmente de 2 a 3% de ácidos graxos livres. Estes ácidos representam enorme problema na reação de transesterificação uma vez que eles desativam o catalisador utilizado. Desta forma, os ácidos graxos devem ser reduzidos do óleo de palma a valores residuais de 0,3 %. O processo adotado é o da saponificação controlada (neutralização dos ácidos) e remoção via centrifugação. Após separar os sabões, o óleo de palma é lavado, tratado com sorbamol, para retirar resíduos de sabão, e seco por evaporação a pressões reduzidas. Após a secagem, o óleo é filtrado para retirar o sorbamol utilizado.

O diagrama de blocos deste processo, mostrando as condições de temperatura e tempo de operação, está esquematizado na figura VIII.4.

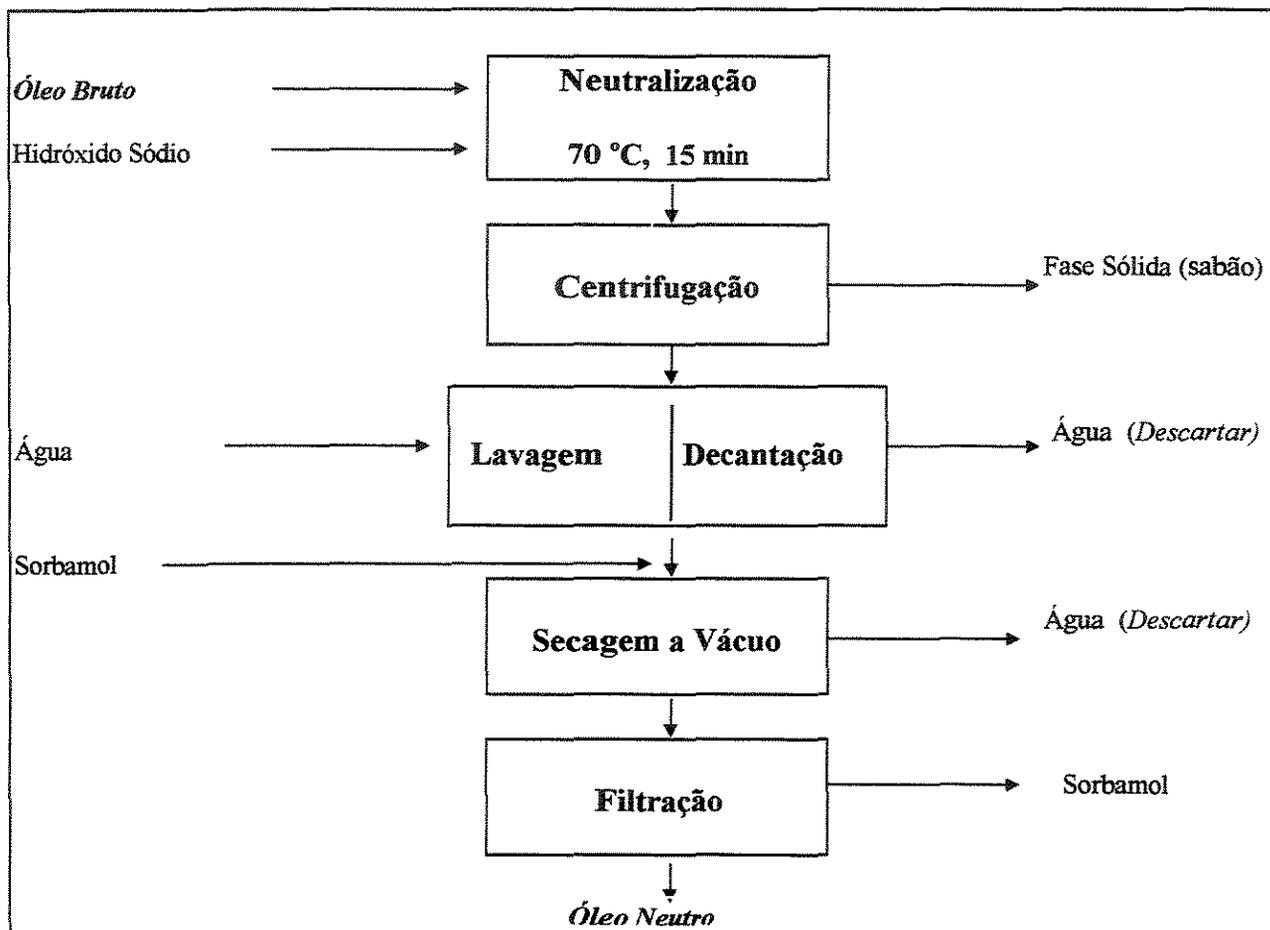


Figura VIII.4. Diagrama de blocos do processo de neutralização do óleo de palma.

A reação de neutralização apresentou resultados satisfatórios, em termos de acidez residual, operando em condições de temperatura de 70°C e tempo de reação de 15 minutos. Tempos e temperaturas maiores de reação induziam uma considerável perda de carotenos, devido às condições cáusticas do meio reacional, responsável pela sua decomposição.

Da mesma forma que os ácidos graxos contaminam o catalisador, a água também desativa. Esta é eliminada pela operação de evaporação sob vácuo.

Utilizando-se o processo da figura VIII.4, a perda de carotenos foi de 3%. A neutralização do óleo de palma por este processo reduziu a acidez a 0,2% de AGL, tornando possível utilizar o óleo para a reação de transesterificação, a próxima etapa de preparação da matéria prima para a destilação molecular.

#### **VIII.4. TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA**

Esta é a etapa final de preparação da matéria prima antes de ser encaminhada para o destilador molecular e tem por finalidade transformar o óleo rico em glicerídeos em ésteres etílicos de óleo de palma, os quais são facilmente removidos por destilação molecular, pois apresentam maior pressão de vapor.

Por ser a última etapa antes de se dar início à destilação molecular, o óleo deve estar isento de materiais sólidos, voláteis e sabão (elementos presentes nos processos de preparação) e apresentar a maior fração possível de ésteres etílicos. A otimização do processo apresentado busca tais objetivos.

O processo de transesterificação está apresentado no diagrama de blocos da figura VIII.5.

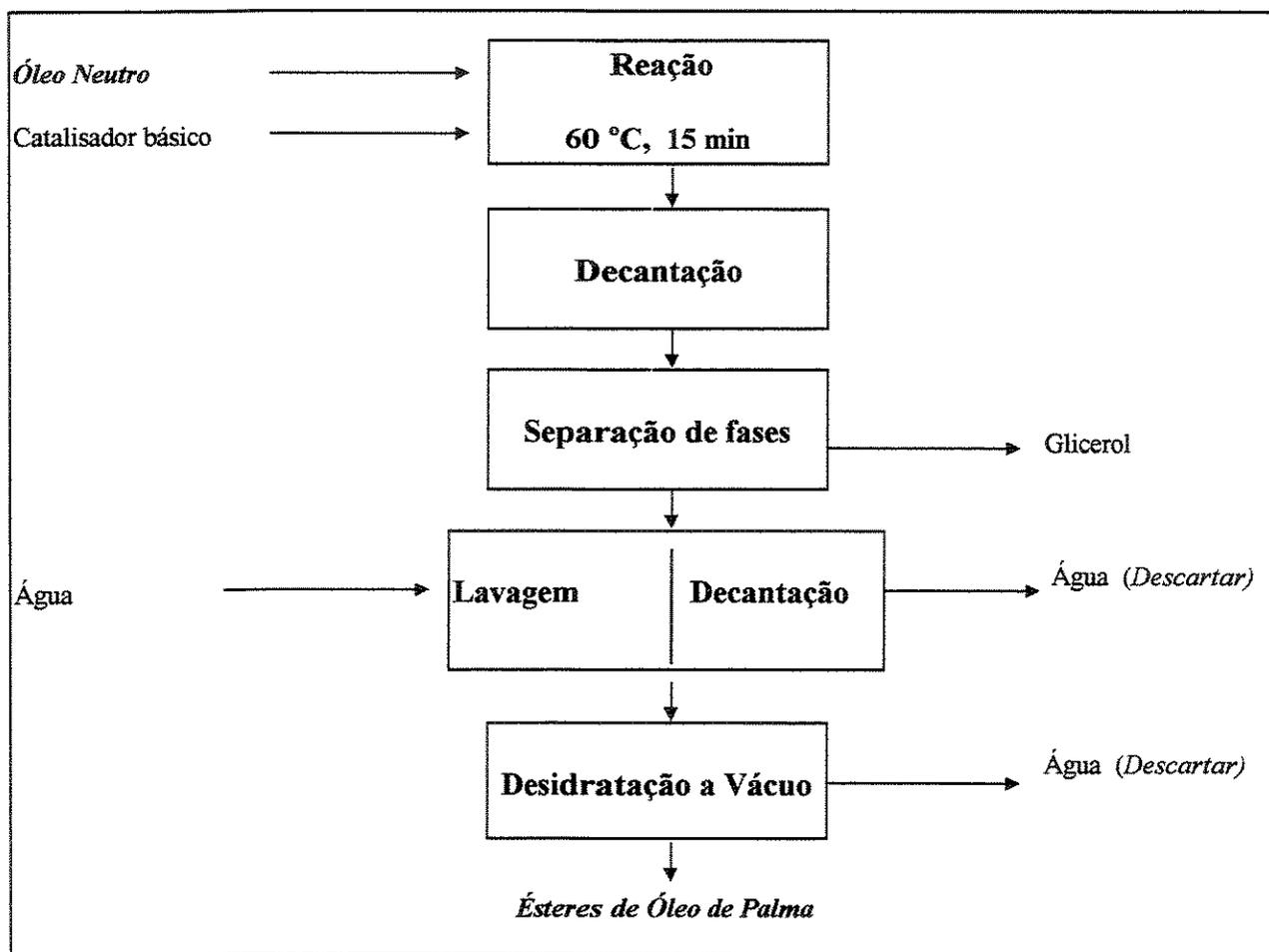


Figura VIII.5. Diagrama de blocos do processo de transesterificação do óleo de palma.

De acordo com o esquema apresentado na figura VIII.5, o óleo de palma, previamente neutro, reage com o etanol na presença de um catalisador básico. A reação ocorrendo a  $60^{\circ}\text{C}$ , num tempo de 15 minutos, apresentou uma conversão considerável dos triglicerídeos, com rendimento de 98%, mas perdas de carotenos de 4%. Uma tentativa de elevar a conversão de triglicerídeos através do aumento do tempo de reação ou de temperatura elevou, consideravelmente, as perdas de carotenos devido ao caráter cáustico do meio. Após a reação de transesterificação, os gliceróis são removidos do meio reacional por decantação. A seguir, os ésteres são lavados até a completa eliminação do catalisador e do etanol, e, principalmente,

para a eliminação de sabões. Segue-se a secagem por meio de uma evaporação a pressões reduzidas com o objetivo de eliminar ao máximo os materiais voláteis antes da destilação molecular, como a água e o etanol. Quanto mais eficiente for a desidratação, melhor desempenho vai apresentar a destilação molecular.

Com o processo apresentado na figura VIII.5, foi possível concentrar carotenos até 50 vezes, de 590 ppm até valores acima de 30.000 ppm, como será mostrado nos resultados experimentais \*\*.

## **VIII.5. O EXPERIMENTO DA DESTILAÇÃO MOLECULAR**

A partir dos ésteres obtidos segundo o processo acima, os experimentos para a destilação molecular foram organizados da seguinte forma:

### **VIII.5.1. DESTILADOR MOLECULAR CENTRÍFUGO**

- simulações foram efetuadas de maneira a se determinar os pontos de maior interesse para a obtenção de carotenos. A seguir, foram feitos experimentos fixando as concentrações de alimentação, temperaturas de aquecimento da corrente e do evaporador e pressão de processo. As taxas de alimentação foram variadas. Como as concentrações de alimentação são fixas e a pressão de processo deve ser a mais baixa possível, variou-se nos experimentos seguintes a temperatura.

---

(\*\*) Observação: este processo está sendo patenteado.

Para cada nova temperatura, as taxas de alimentação variaram dentro de uma faixa estabelecida segundo a simulação e limitação do equipamento, conforme discriminado nas figuras VIII.6 a.VIII.23. A corrente de alimentação apresenta a seguinte composição: 94% de ésteres etílicos de óleo de palma; 1,38% de triglicerídeos; 1,87% de diglicerídeos; 2,68% de monoglicerídeos; 100 ppm de tocoferóis e 590 ppm de carotenos. Estes valores de concentração inicial foram utilizados no simulador para os estudos desenvolvidos. Os resultados experimentais finais estão apresentados nas figuras VIII.6 a VIII.23 a seguir.

Após a destilação molecular (com o destilador centrífugo apresentado no capítulo VI) do óleo de palma transesterificado (rico em ésteres etílicos) conforme descrito nos itens VIII.2 a VIII.4, duas correntes foram geradas: O destilado, com coloração clara, quase límpida caracterizado pela quase ausência de carotenos, mas rico em componentes mais voláteis, como os ésteres etílicos, e o concentrado, com coloração vermelha intensa, devido à alta concentração de carotenos, ricos em compostos menos voláteis, como di e triglicerídeos e carotenos. É esta corrente que foi submetida à análise de carotenos cujos resultados estão apresentados na figura VIII.6. Os pontos experimentais considerados no trabalho são médias de dois a três ensaios e apresentam desvios médios de 6%. As análises de carotenos são valores médios de duas medidas e apresentam desvios inferiores a 2%.

O destilado é um líquido com baixa viscosidade, porém o concentrado apresenta um aspecto pastoso, devido à presença de compostos de elevado peso molecular.

As concentrações experimentais, obtidas no espectrofotômetro, para diferentes taxas de alimentação e temperaturas de operação, estão apresentadas na

figura VIII.6. Pode ser notado que as três “curvas”, a 180, 200, 220 °C, atingem valores máximos de concentração de 31000, 33000 e 36000 ppm de carotenos, respectivamente. Estes valores representam uma concentração de aproximadamente 60 vezes a concentração inicial de carotenos (590 ppm). Isto significa que praticamente todos os ésteres etílicos e monoglicerídeos foram destilados. Restaram, juntamente com os carotenos, a maioria de triglicerídeos e diglicerídeos, estes, com pressão de vapor muito baixa.

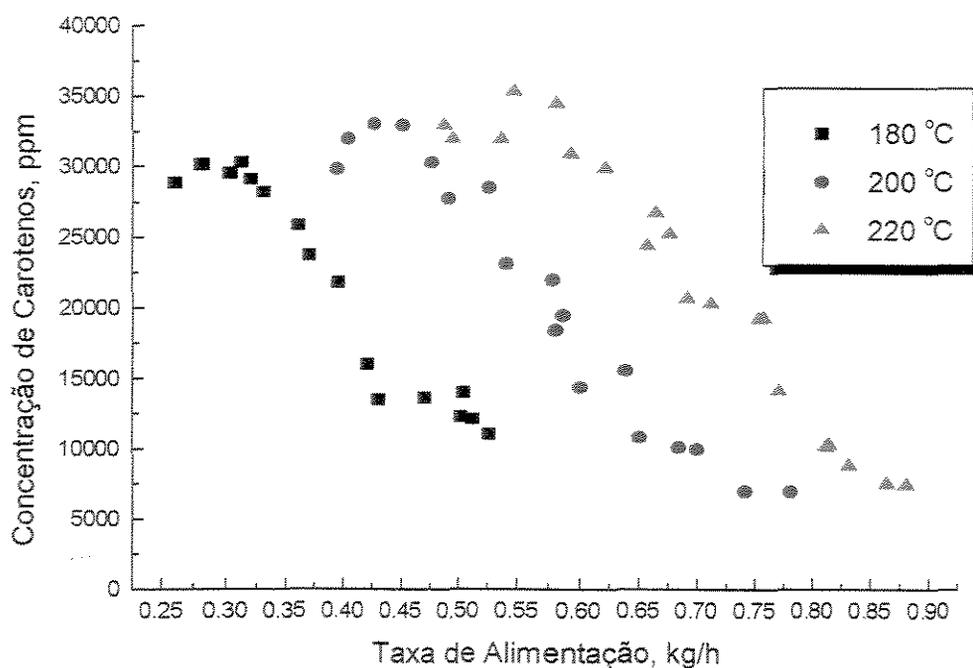


Figura VIII.6. Concentrações experimentais a 180, 200, 220 °C.

Pode também ser verificado na figura VIII.6 que, quanto maior a temperatura, maior será a concentração de carotenos obtida para uma mesma vazão, até o ponto onde a degradação térmica torna-se substancial e ocorre uma inversão desta tendência. Considerando-se um conjunto de ensaios variando a vazão, nota-se que a concentração aumenta na mesma proporção em que a vazão diminui; isto é válido para qualquer temperatura.

Os valores das taxas de alimentação variaram na faixa de 0,25 até 0,90 kg/h, conforme a temperatura de operação e limitação do equipamento. Para valores inferiores a 0,25 kg/h, não ocorre efetivo espalhamento do líquido sobre o evaporador. Para valores acima de 0,90 kg/h, o sistema de aquecimento não consegue manter o valor da temperatura de operação estabelecido.

Os resultados experimentais de concentração reflete a influência da decomposição térmica de carotenos, que ocorre em maior ou menor nível, conforme condição operacional. Pode-se atingir valores de decomposição de até 30%.

A concentração de carotenos na alimentação é conhecida e a concentração de carotenos na corrente destilada é desprezível (menor que 5 ppm). Então, se se aplicar um balanço mássico para carotenos, considerando-se a corrente de alimentação e as correntes de destilado e concentrado, pode-se obter um valor de concentração na corrente concentrada (rica em carotenos) que ignora a decomposição térmica; esta chamada de concentração esperada. Estes valores de concentração estão apresentados na figura VIII.7. Naturalmente, estes valores são maiores que os valores de concentração experimental obtidas por análise da corrente concentrada no espectrofotômetro; a decomposição térmica dos carotenos provocou uma redução da quantidade deste material. Os desvios podem ser facilmente observados na figura VIII.8. Os desvios (decomposição) são maiores para valores de concentração elevados (figura VIII.9). Quanto ao arraste de material para o sistema de vácuo este foi desprezível (o trapp do vácuo não reteve material, mesmo a  $-190^{\circ}\text{C}$ , com nitrogênio líquido) e isso permitiu o cálculo da concentração esperada conforme apresentada.

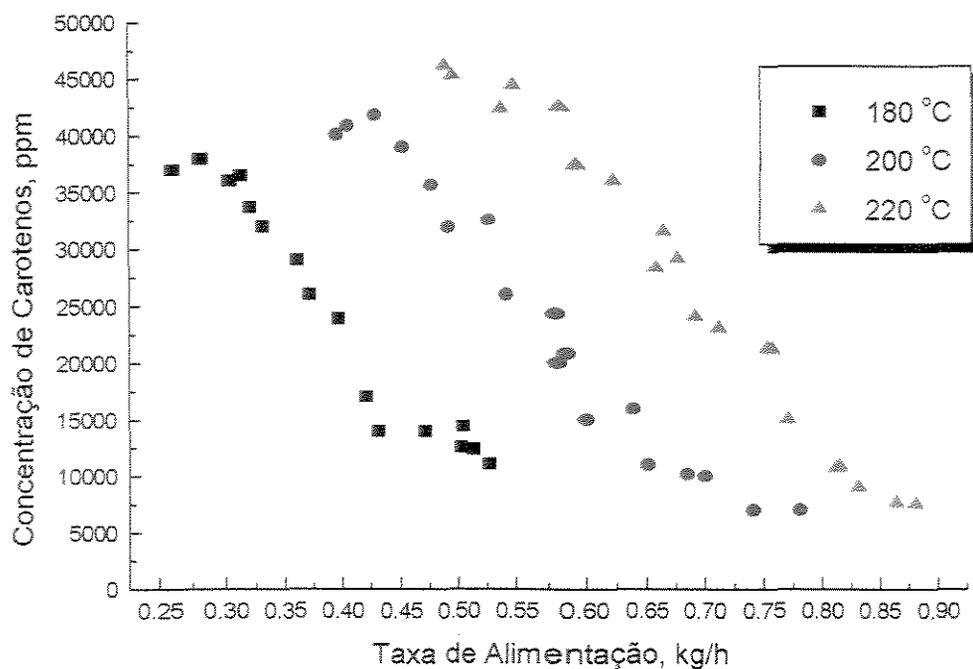


Figura VIII.7. Concentrações esperadas a 180, 200, 220 °C.

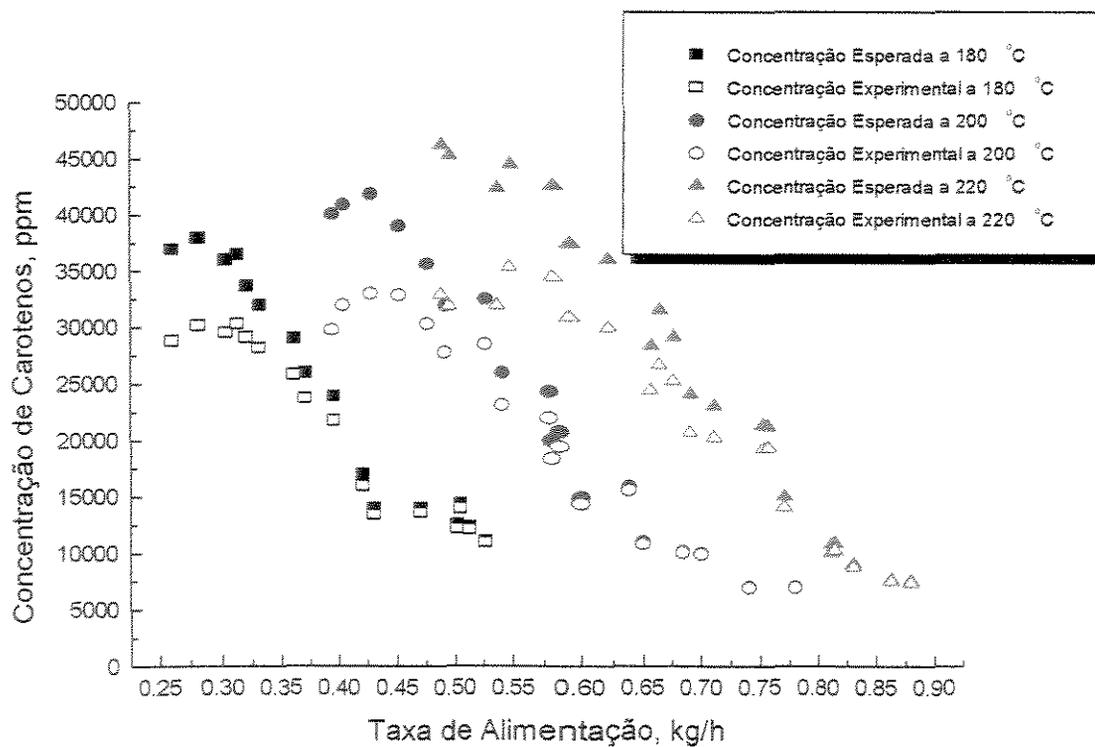


Figura VIII.8. Concentrações experimentais e esperadas a 180, 200, 220 °C.

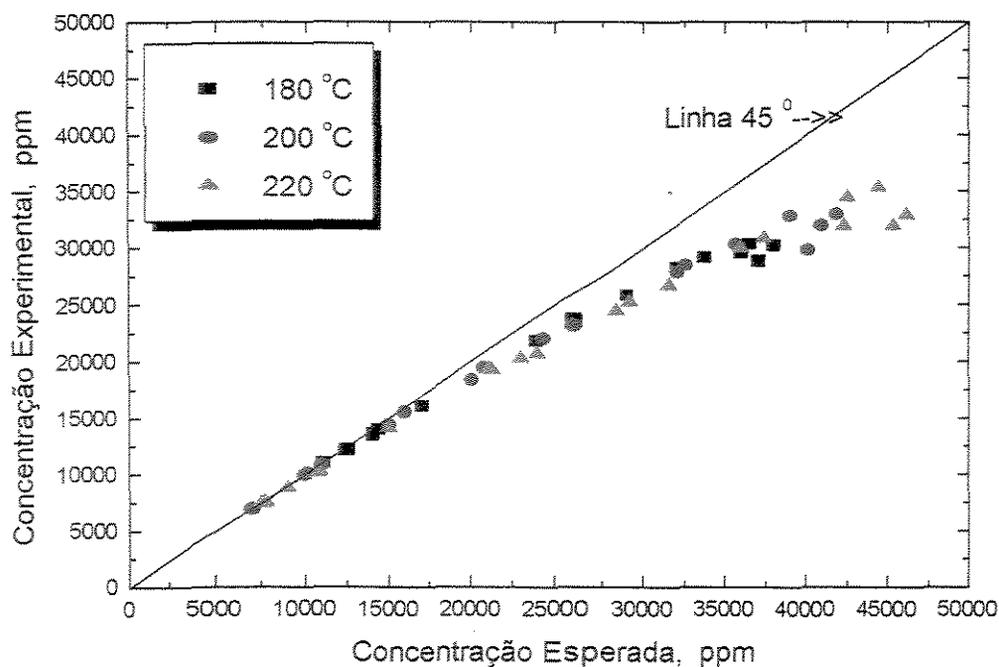


Figura VIII.9. Concentrações esperadas versus experimentais a 180, 200, 220 °C.

A figura VIII.10 mostra claramente que com o aumento do tempo de residência, que é o tempo de destilação, ocorre um aumento de concentração na corrente concentrada, porque evaporou uma quantidade maior de componentes mais voláteis que o caroteno. Por outro lado, um maior tempo de exposição mostrou considerável aumento do valor de decomposição, como verificado na figura VIII.11. Isto é verdade para todas as temperaturas de operação.

Portanto, quando se desejar um concentrado com teores elevados de carotenos, ter-se-á, também, aumento do valor da decomposição, conforme apresentado na figura VIII.12. Também, quanto maior for a concentração desejada, menor será a influência da temperatura no valor da decomposição, pois, a baixas concentrações, a decomposição é função da temperatura, mas a altas concentrações, a decomposição apresenta reduzida tendência em função da temperatura, facilmente notada pelo espalhamento dos pontos finais na figura VIII.12.

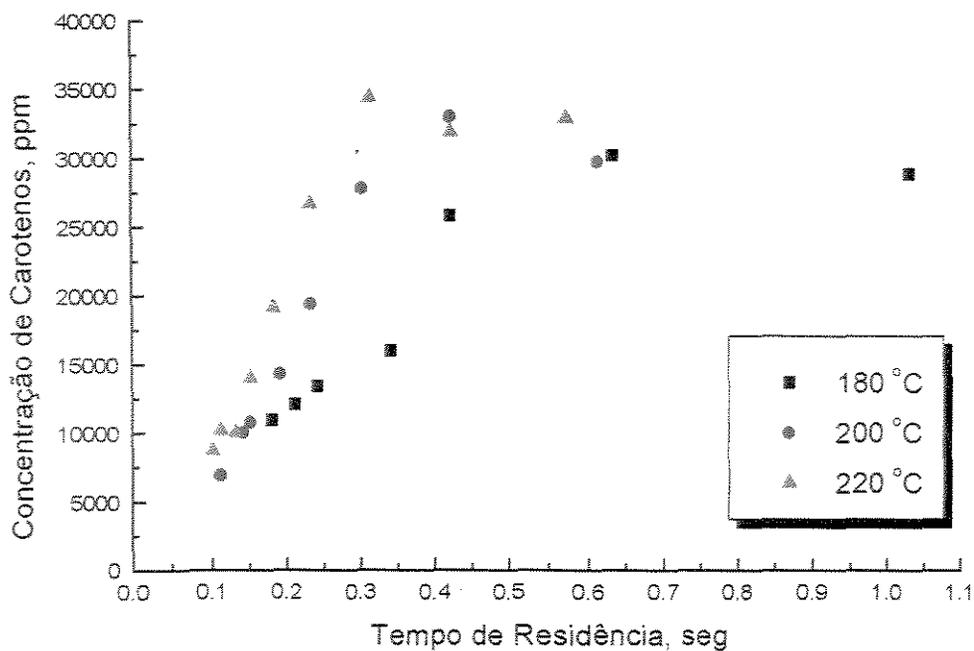


Figura VIII.10. Concentrações experimentais de carotenos em função do tempo de residência.

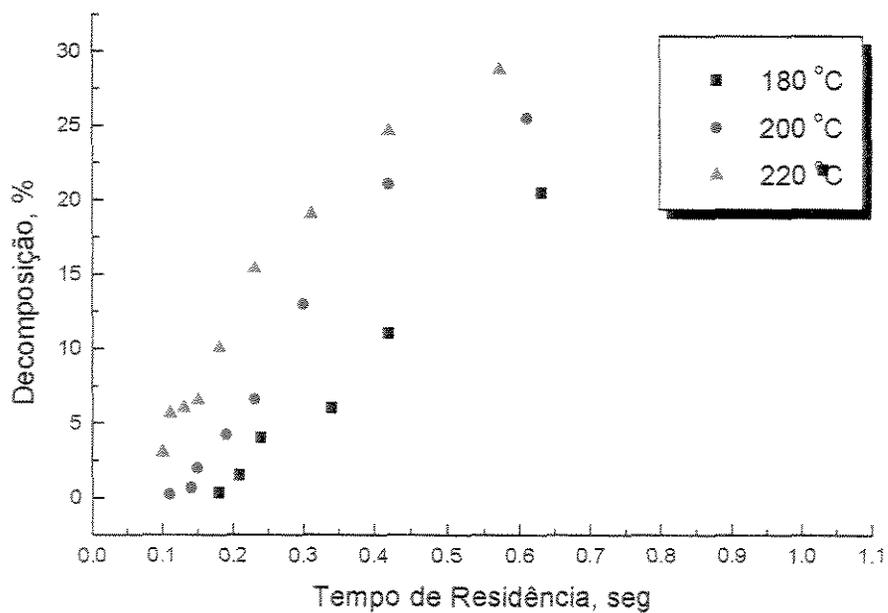


Figura VIII.11. Decomposições em função do tempo de residência a 180, 200, 220 °C.

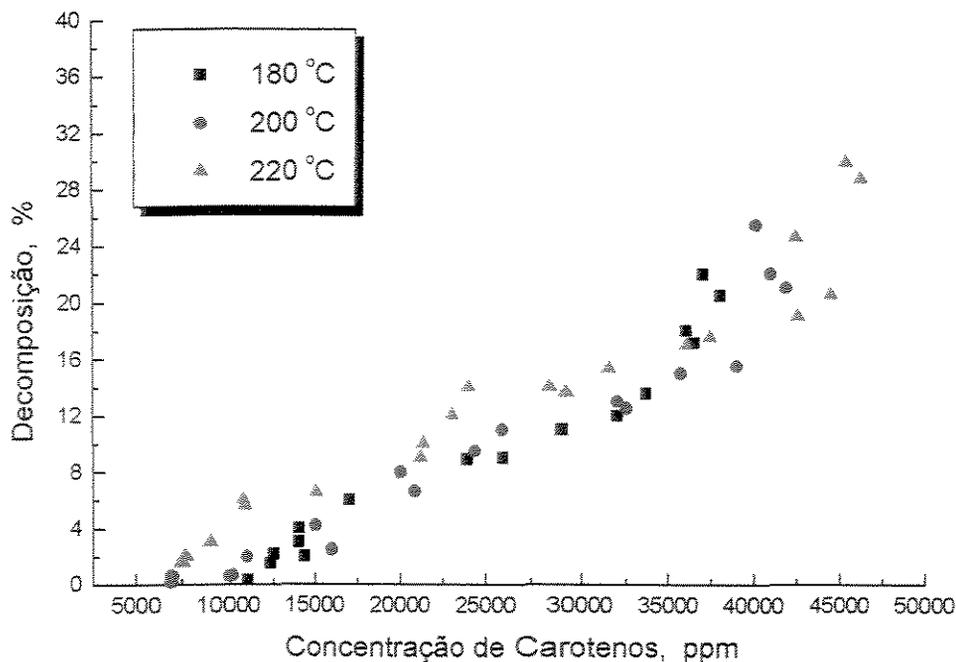


Figura VIII.12. Decomposições em função da concentração de carotenos a 180, 200, 220°C.

Por outro lado, se se aumentar a taxa de alimentação, menor será a decomposição por efeito térmico (figura VIII.13), porém a concentração será menor, já que o tempo de residência também diminui. Pode ser verificado, ainda, que para um certo valor da taxa de alimentação, a composição aumenta com o aumento da temperatura. Por exemplo, para uma taxa de alimentação de 0,5 kg/h, as composições serão de 2000, 12000 e 27000 ppm, correspondentes às temperaturas de 180, 200 e 220 °C, respectivamente.

A figura VIII.14 mostra que o tempo de residência deverá aumentar muito, a partir de um certo valor de concentração; um pequeno aumento na concentração, naturalmente, não será interessante, pois, aumentará a decomposição de carotenos substancialmente, como já foi visto.

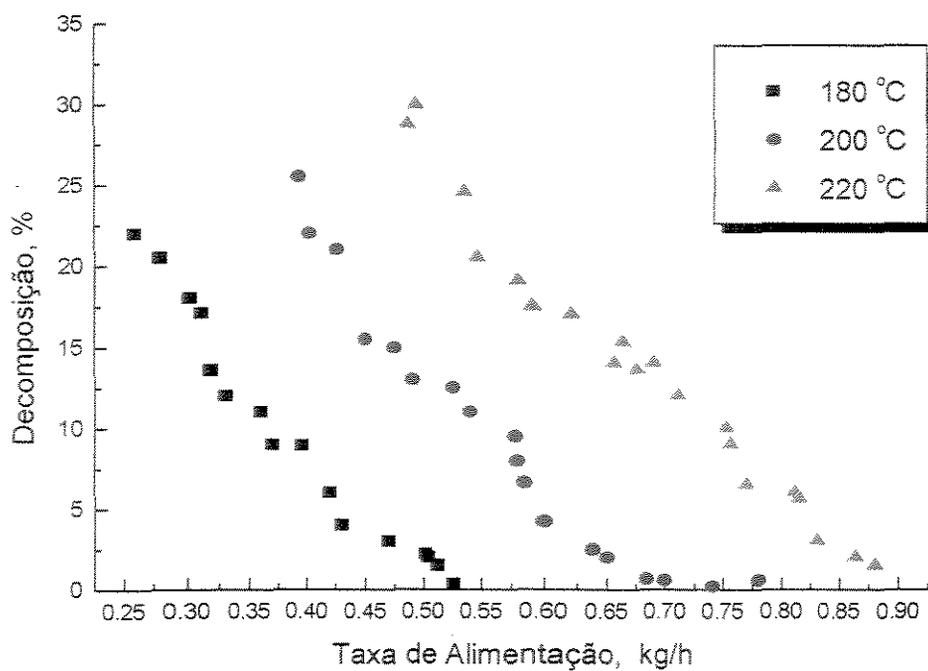


Figura VIII.13. Decomposições a diferentes taxas de alimentação a 180, 200, 220 °C.

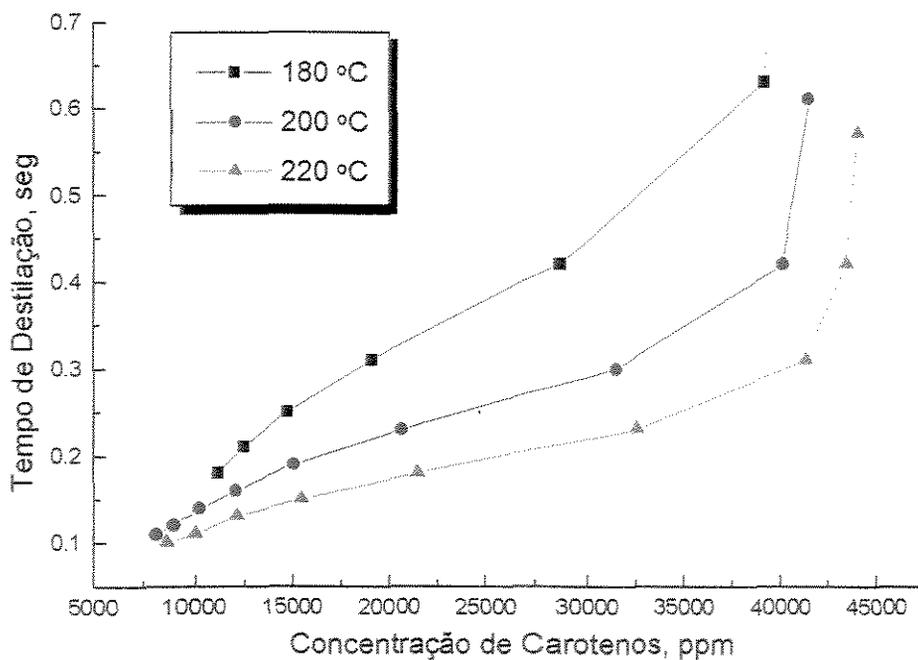


Figura VIII.14. Concentrações de carotenos para diferentes tempos de residência a 180, 200, 220 °C.

Nas figuras VIII.15 a VIII.23 estão mostrados gráficos obtidos via simulação e sua comparação com os resultados experimentais.

Na figura VIII.15 estão apresentados resultados de simulações para as três temperaturas experimentais. As simulações cobrem todas as faixas de vazões utilizadas nos ensaios experimentais.

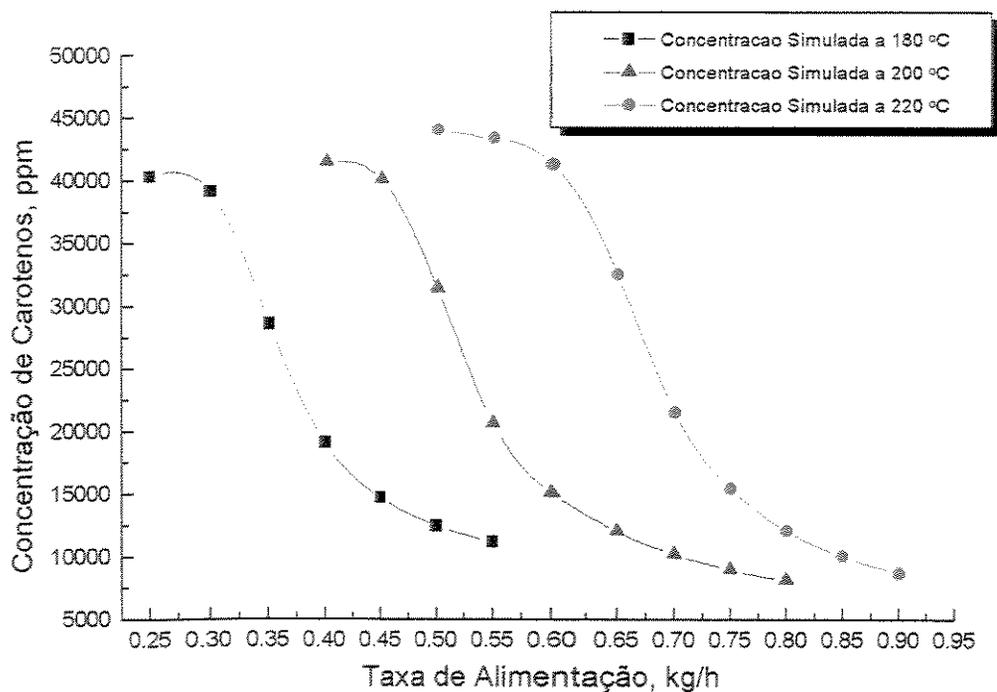


Figura VIII.15. Concentrações de carotenos via simulação a 180, 200, 220 °C.

As figuras VIII.16 a VIII.18 apresentam comparações entre os dados de concentração esperados e simulados. Como a simulação não prevê a decomposição térmica, a concentração esperada é a que mais se aproxima dos dados simulados, como pode ser verificado nas figuras VIII.16 a VIII.18 (180, 200 e 220°C, respectivamente). Desvios nos cálculos de concentração simulada devem-se às certas imprecisões nos valores das propriedades físicas e de transporte do sistema

estudado utilizados no simulador, bem como às perturbações do destilador molecular centrífugo, como por exemplo, oscilações no *set point* no valor de temperatura experimental, onde chegava a oscilar  $\pm 3$  °C (controlador de temperatura pouco sensível às perturbações de processo), formação de caminhos preferenciais do líquido destilante sobre o evaporador, etc. A outra hipótese dos desvios dos valores, agora com os valores simulados, se deve à idealidade da equação da taxa utilizada (Langmuir) onde não expressa a influência do percurso livre médio das moléculas na fase vapor, tampouco a geometria relativa entre o evaporador e o condensador. Tudo isso pode justificar os desvios em relação à concentração. Porém, de uma maneira geral, os resultados da simulação representam bem o processo para a concentração de carotenos a partir do óleo de palma.

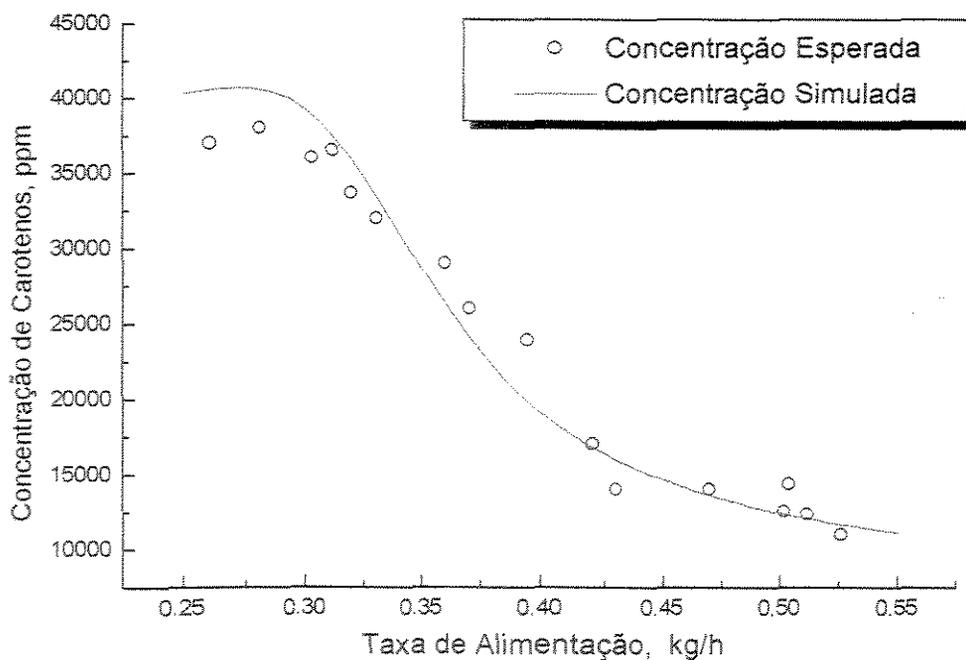


Figura VIII.16. Concentrações esperadas versus simuladas a 180 °C.

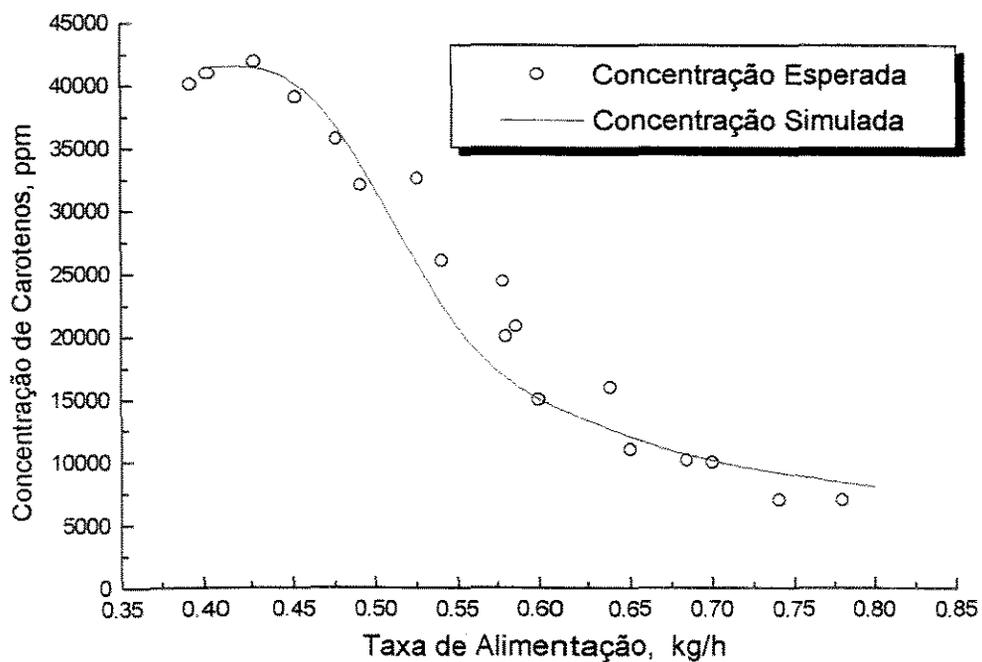


Figura VIII.17. Concentrações esperadas versus simuladas a 200 °C.

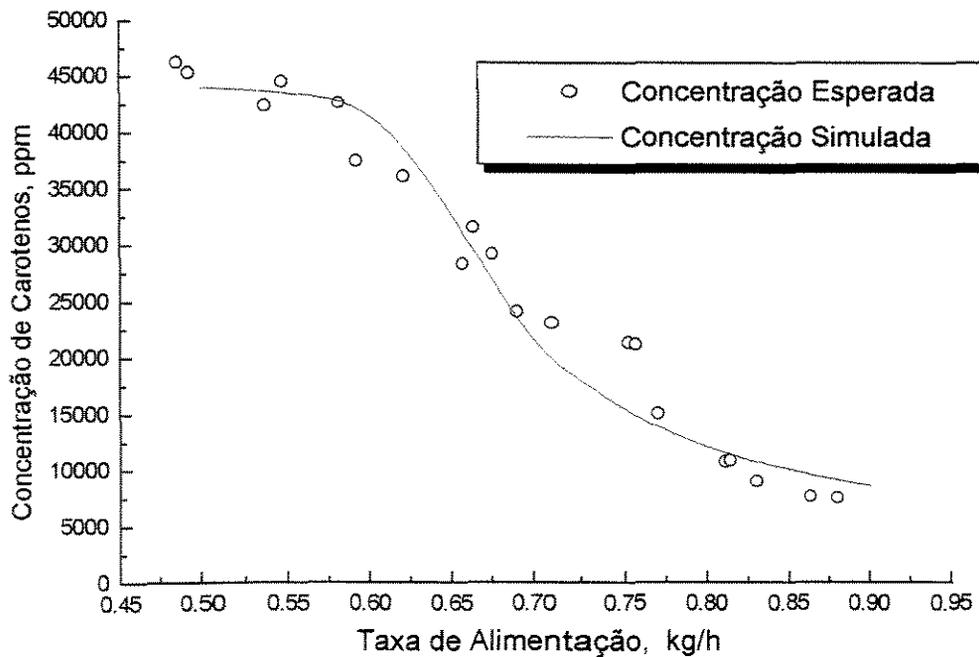


Figura VIII.18. Concentrações esperadas versus simuladas a 220 °C.

As figuras VIII.19 a VIII.21 mostram os resultados experimentais comparados com os resultados via simulação. Desvios consideráveis podem ser notados agora: como foi dito, o simulador não prevê a decomposição térmica dos carotenos (poderá ser incluído futuramente). A decomposição por aquecimento é uma informação que só pode ser determinada experimentalmente e depende de uma infinidade de fatores, como o tipo de material, a temperatura, o tempo de aquecimento, pressão, contaminantes, equipamento que conduz o processo, luminosidade, agente oxidante, manipulação, etc.

Apesar do simulador não prever a decomposição, o simulador fornece valiosas informações a respeito do processo, como a concentração máxima possível, sensibilidades à temperatura e vazões, tempo de operação, etc., bem como a concentração esperada.

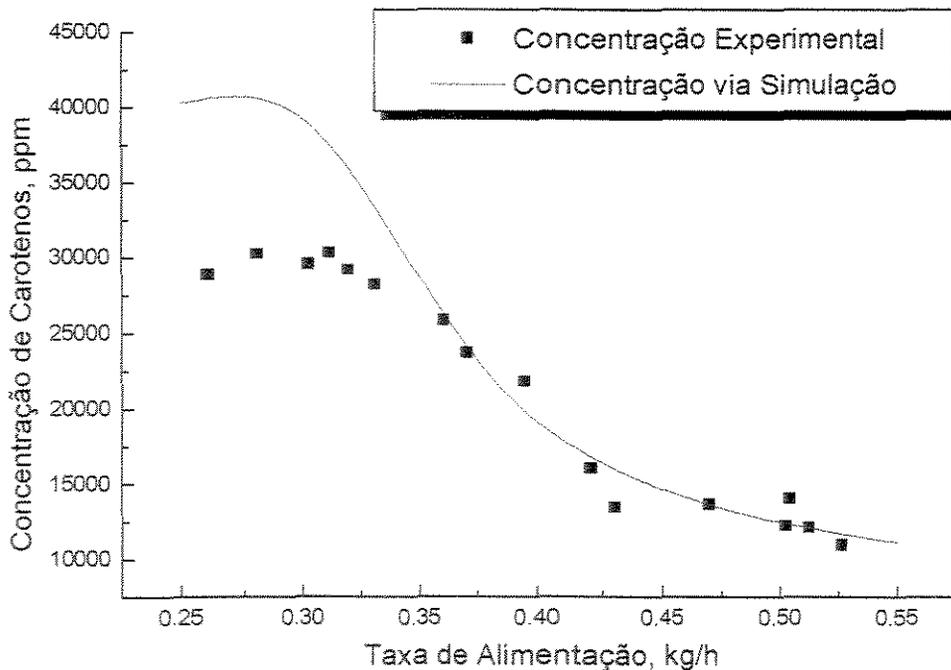


Figura VIII.19. Concentrações experimentais versus simuladas a 180 °C.

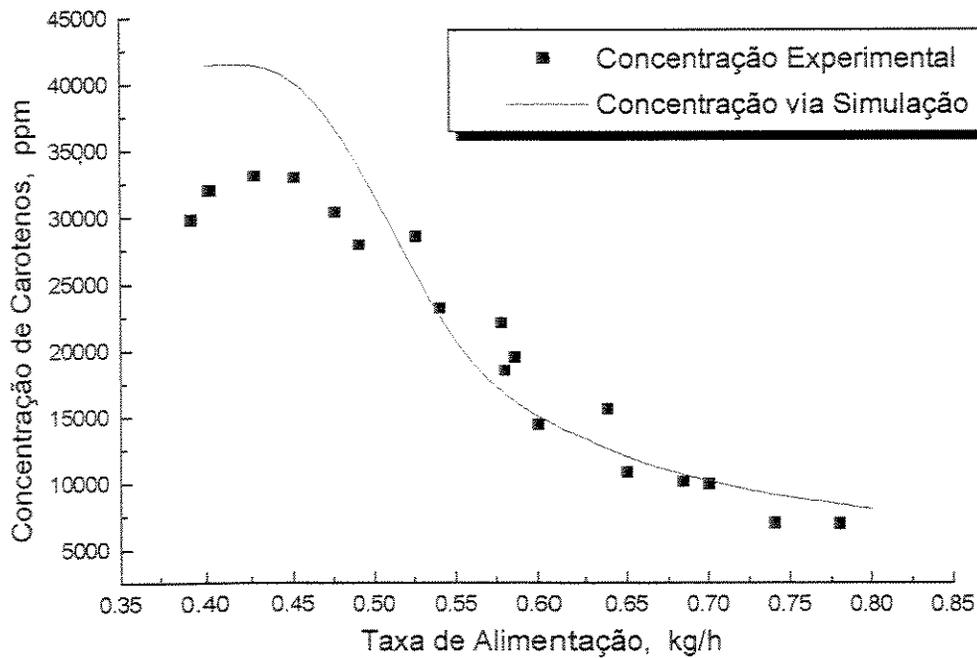


Figura VIII.20. Concentrações experimentais versus simuladas a 200 °C.

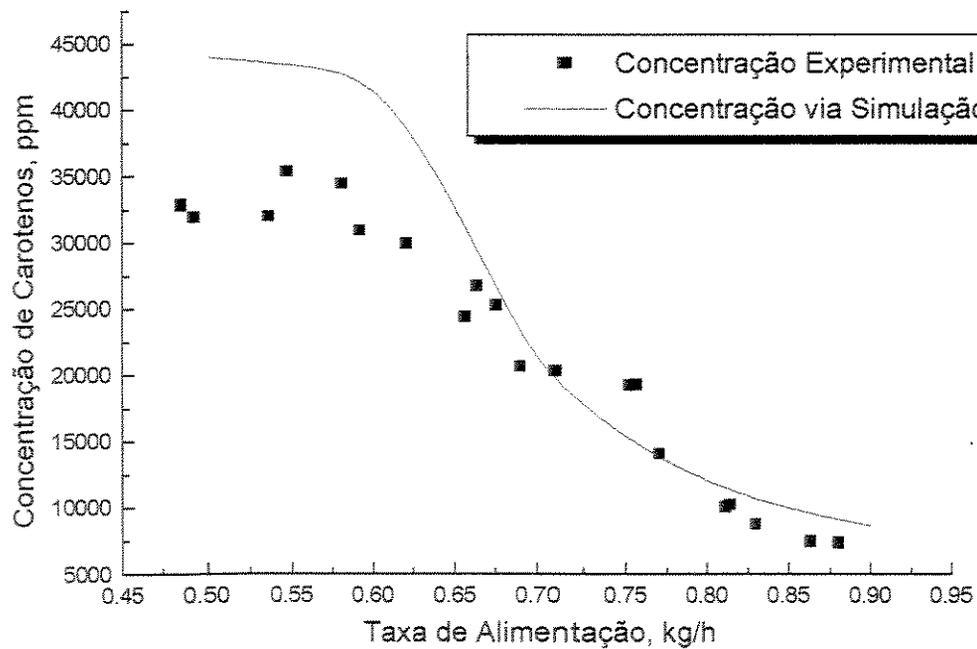


Figura VIII.21. Concentrações experimentais versus simuladas a 220 °C.

A figura VIII.22 mostra uma análise comparativa entre as concentrações experimental, esperada e simulada para as diversas temperaturas e vazões estudadas.

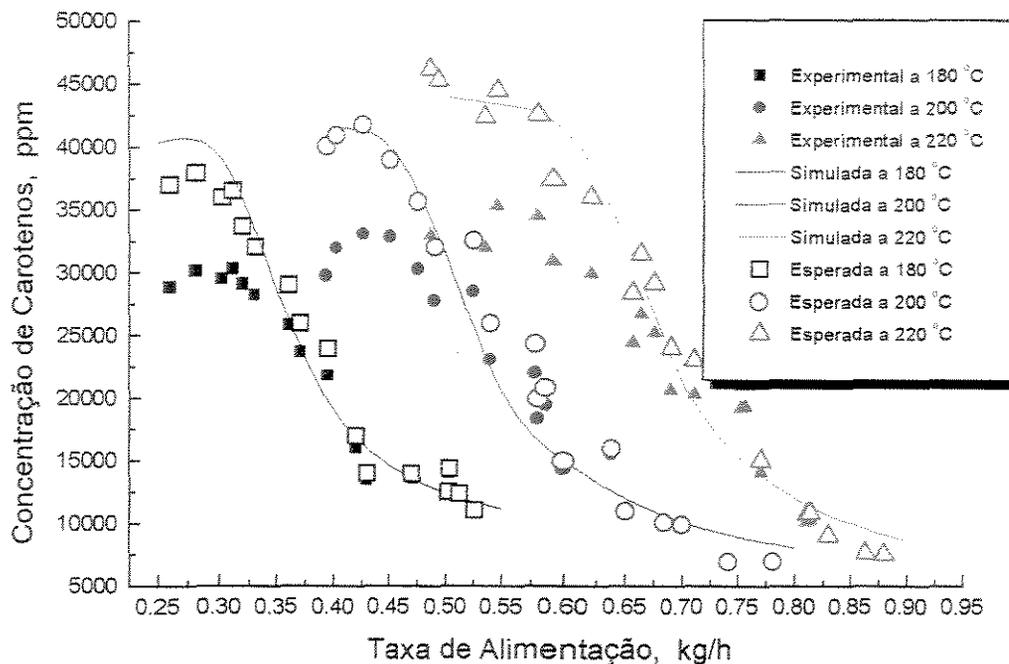


Figura VIII.22. Concentrações esperadas, simuladas e experimentais a 180, 200, 220°C.

A figura VIII.23 mostra os perfis de decomposição para diferentes temperaturas e concentrações após a destilação molecular, sob a forma de curvas de níveis, obtidos por ajuste “spline”. Conforme observado na figura VIII.12, a decomposição não é fortemente influenciada pela temperatura nas concentrações baixas e, também, é pouco sensível à temperatura nas concentrações elevadas. Este comportamento é uma característica particular do destilador centrífugo, porque os tempos de operação, sob baixas concentrações até altas concentrações, variam de 0,1 a 1,0 segundo, respectivamente, conforme figura VIII.10; logo o tempo de

contato é mínimo para ambas as condições de concentração e a decomposição é devido basicamente ao impacto do produto às temperaturas elevadas; já no destilador de filme descendente, o comportamento é inverso: às altas concentrações, a temperatura tem forte influência na taxa de decomposição, principalmente porque o tempo de contato é alto e, conjuntamente com elevação da temperatura, a cinética de degradação é acelerada.

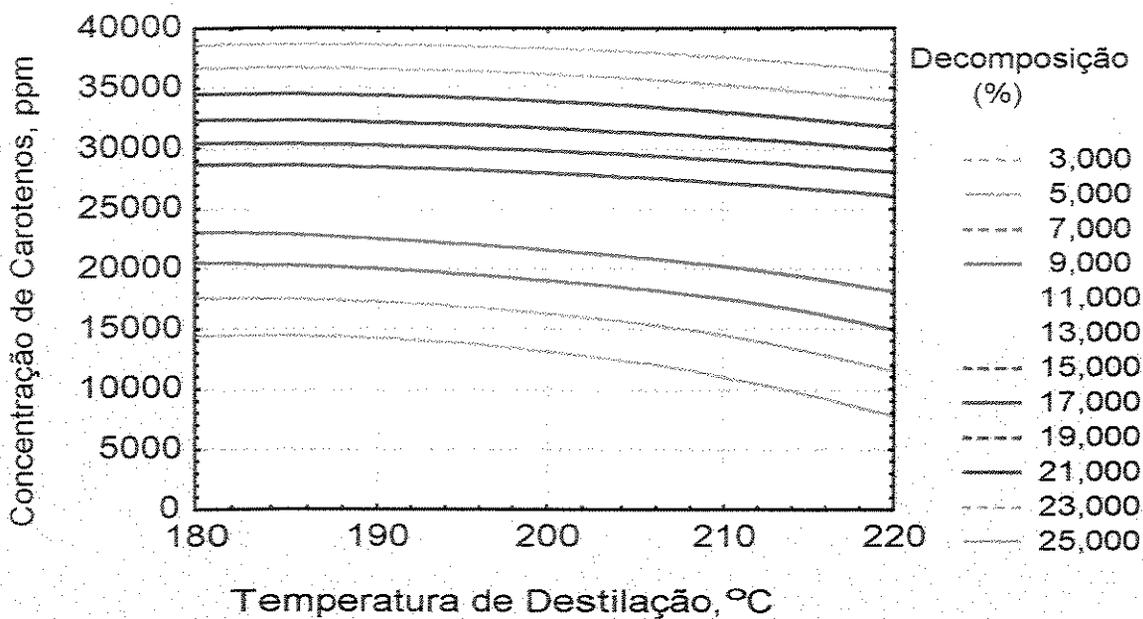


Figura VIII.23. Perfis de decomposição para diferentes temperaturas de operação e concentrações de carotenos.

## **VIII.5.2. DESTILADOR MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE**

- simulações usando o destilador de filme descendente também foram efetuadas de maneira a se determinar os pontos de maior interesse para a obtenção de carotenos. A seguir, da mesma forma que o destilador centrífugo, foram feitos experimentos fixando-se as concentrações de alimentação, temperaturas de aquecimento da corrente e do evaporador e pressão de processo. As taxas de alimentação foram variadas. Como as concentrações de alimentação são fixas e a pressão de processo deve ser a mais baixa possível, variou-se nos experimentos seguintes a temperatura, e para cada nova temperatura, as taxas de alimentação variaram dentro de uma faixa estabelecida, segundo a simulação e limitação do equipamento, conforme discriminado nas figuras VIII.24 a VIII.43. A corrente de alimentação apresenta a seguinte composição: 94% de ésteres etílicos de óleo de palma; 1,38% de triglicerídeos; 1,87% de diglicerídeos; 2,68% de monoglicerídeos; 100 ppm de tocoferóis e 590 ppm de carotenos. Estes valores de concentração inicial foram utilizados no simulador para os estudos desenvolvidos. Os resultados experimentais finais usando o destilador molecular de filme descendente estão apresentados nas figuras VIII.24 a VIII.41 a seguir.

Após a destilação molecular (com o destilador de filme descendente) do óleo de palma transesterificado (rico em ésteres etílicos), duas correntes foram geradas:

O destilado, com coloração clara, quase límpida caracterizado pela quase ausência de carotenos, mas rico em componentes mais voláteis, como os ésteres etílicos e o concentrado, com coloração vermelha intensa, devido à alta concentração de carotenos, ricos em compostos menos voláteis, como di e

triglicerídeos e carotenos. É esta corrente que foi submetida à análise de carotenos cujo resultados estão apresentados na figura VIII.24.

A corrente destilada, também, é um líquido com baixa viscosidade, porém o concentrado apresenta um aspecto pastoso, devido à presença de compostos de elevado peso molecular.

As concentrações experimentais, obtidas no espectrofotômetro, para diferentes taxas de alimentação e temperaturas de operação, estão apresentadas na figura VIII.24. Pode ser notado que as três curvas, a 150, 160, 170 °C, atingem valores máximos de concentração de 35000, 37000 e 36000 ppm de carotenos, respectivamente. Estes valores representam uma concentração de aproximadamente 60 vezes a concentração inicial de carotenos (590 ppm). Isto significa que praticamente todos os ésteres etílicos e monoglicerídeos foram destilados. Restaram, juntamente com os carotenos, a maioria de triglicerídeos e diglicerídeos, estes, com pressão de vapor muito baixa.

Pode ser verificado também na figura VIII.24 que, quanto maior a temperatura, maior será a concentração de carotenos obtida para uma mesma vazão. Considerando-se um conjunto de ensaios variando apenas a vazão, nota-se que a concentração aumenta na mesma proporção em que a vazão diminui; isto é válido para qualquer temperatura.

Os valores das taxas de alimentação variaram na faixa de 0,65 até 2,1 kg/h, conforme a temperatura de operação e limitação do equipamento. Para valores inferiores a 0,65 kg/h, ocorre considerável efeito de decomposição térmica, mesmo a temperaturas de 150 °C.

Os resultados experimentais da medida de concentração apresentam influência da decomposição térmica de carotenos, que ocorre em maior ou menor nível, conforme condições operacionais. Pode-se atingir valores de decomposição de até 27 %.

A concentração de carotenos na alimentação é conhecida e a concentração de carotenos na corrente destilada é desprezível (menor que 3 ppm). Então, se se aplicar um balanço mássico para carotenos, considerando-se a corrente de alimentação e as correntes de destilado e concentrado, pode-se obter um valor de concentração da corrente concentrada que ignora a decomposição térmica; esta é chamada de concentração esperada. Estes valores de concentração estão apresentados na figura VIII.25. Naturalmente, estes valores são maiores que os valores de concentração experimental analisados por espectrofotômetro. Os desvios podem ser facilmente observados na figura VIII.26. Os desvios (decomposição) são maiores para valores de concentração elevados, onde a cinética de decomposição é influenciada pelo aumento do tempo de contato do material na temperatura operacional (figura VIII.27).

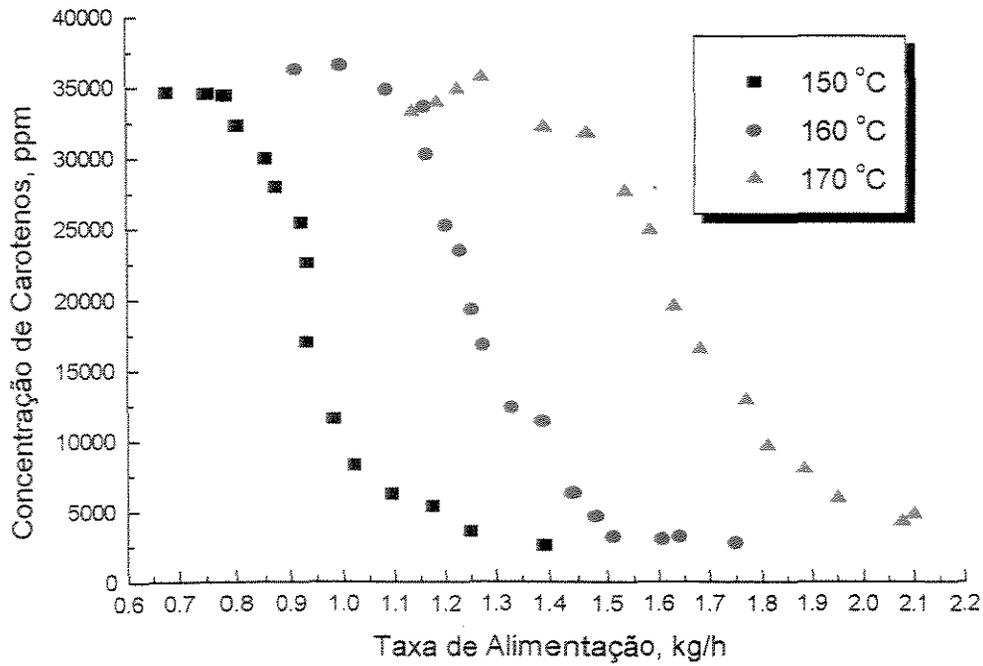


Figura VIII.24. Concentrações de carotenos experimentais a 150, 160 e 170 °C.

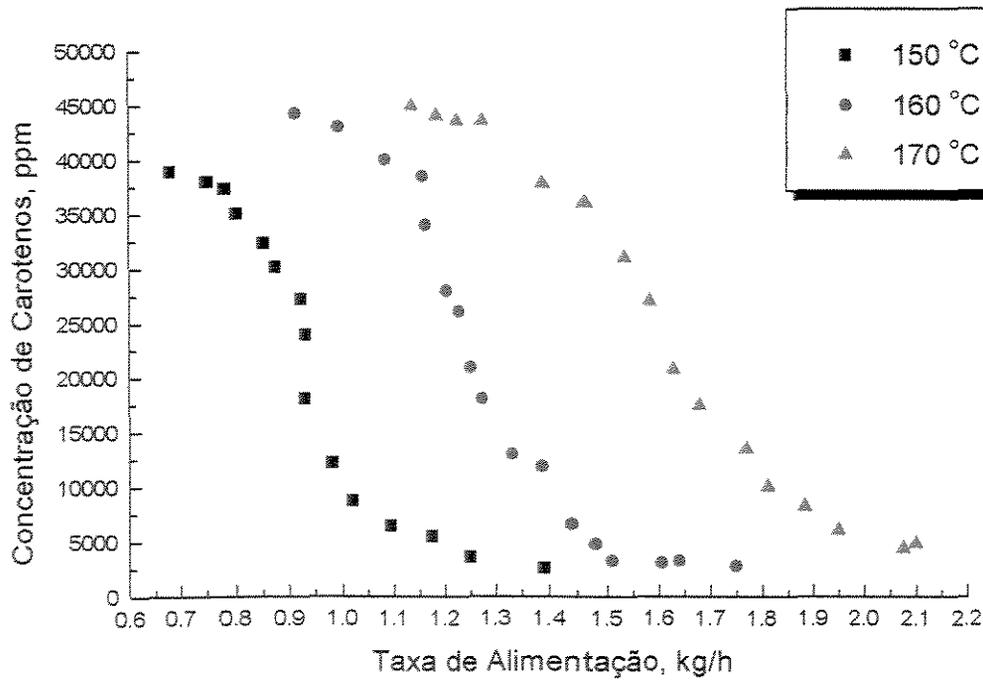


Figura VIII.25. Concentrações de carotenos esperadas para diversas vazões a 150, 160 e 170 °C.

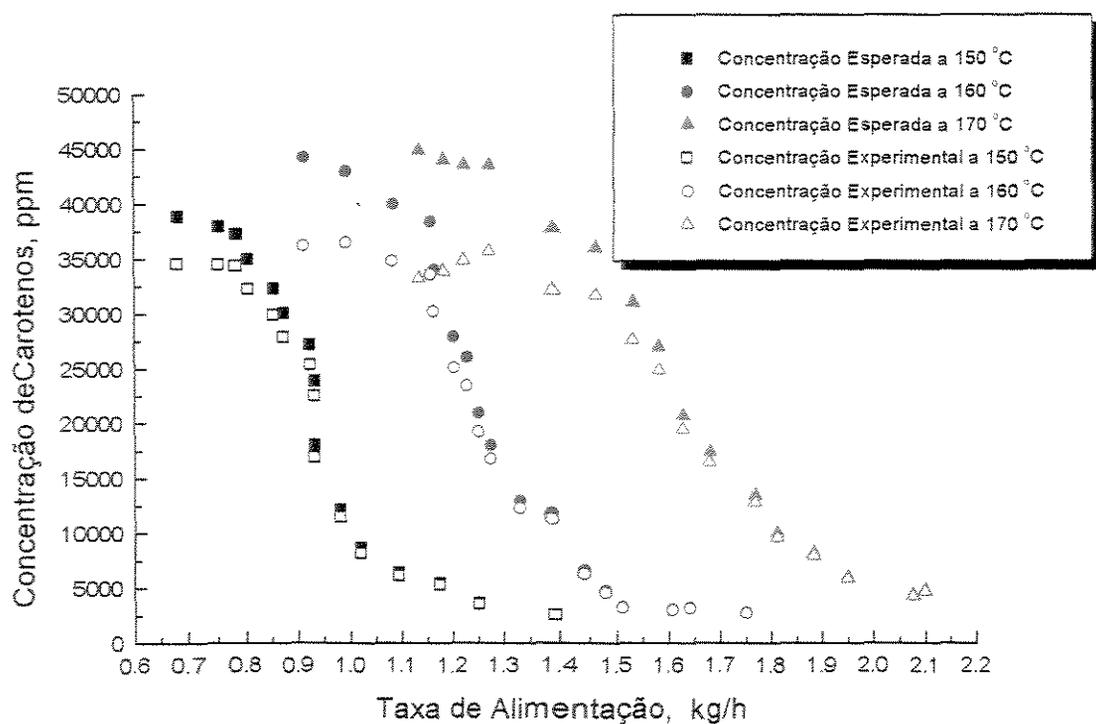


Figura VIII.26. Concentrações de carotenos esperadas e experimentais a 150, 160 e 170 °C.

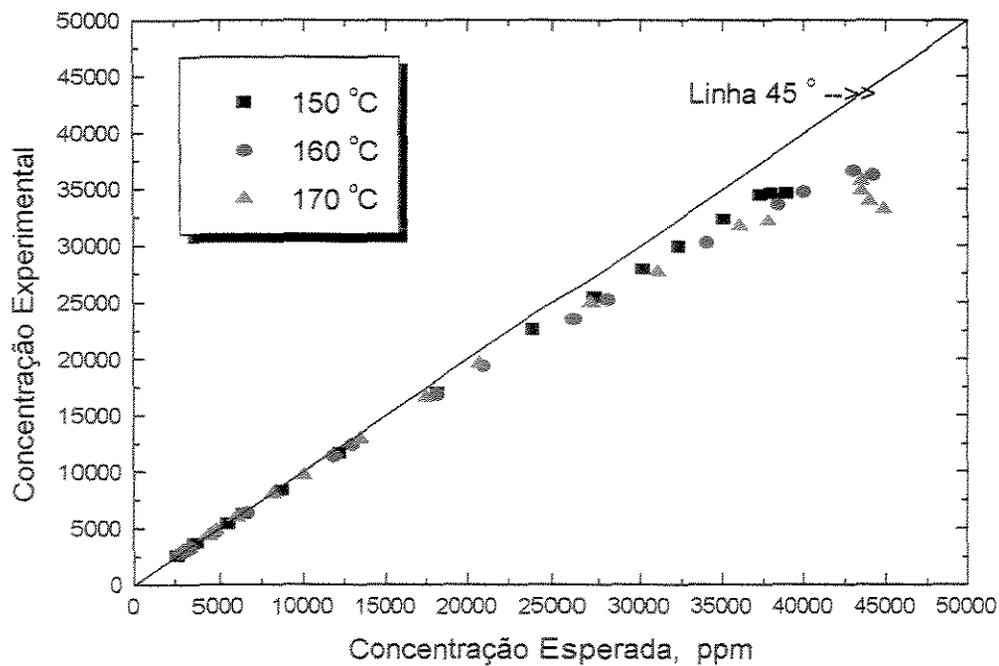


Figura VIII.27. Concentrações de carotenos esperadas versus experimentais a 150, 160 e 170 °C.

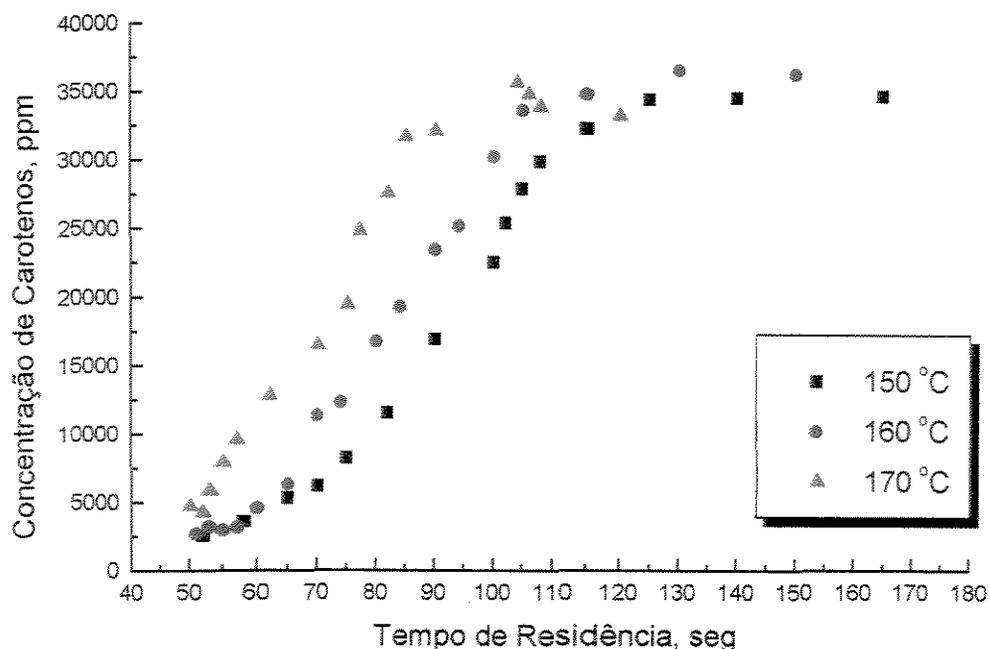


Figura VIII.28. Concentrações de carotenos para diversos tempos de residência.

A figura VIII.28 mostra claramente que com o aumento do tempo de residência, que é o tempo de destilação, ocorre aumento de concentração de carotenos na corrente concentrada, porque evaporou uma quantidade maior de componentes mais voláteis que o caroteno. Por outro lado, um maior tempo de exposição mostrou considerável aumento do valor de decomposição, como verificado na figura VIII.29. Isto é verdade para todas as temperaturas de operação.

Portanto, quando se deseja um concentrado com teores elevados de carotenos, ter-se-á, também, aumento do valor da decomposição conforme apresentado na figura VIII.30. Quanto maior a concentração desejada, maior a influência da temperatura no valor da decomposição (figura VIII.30). A comparação entre os resultados da figura VIII.30 e da figura VIII.1 (centrífugo) está mostrado nas figuras VIII.42 e VIII.43.

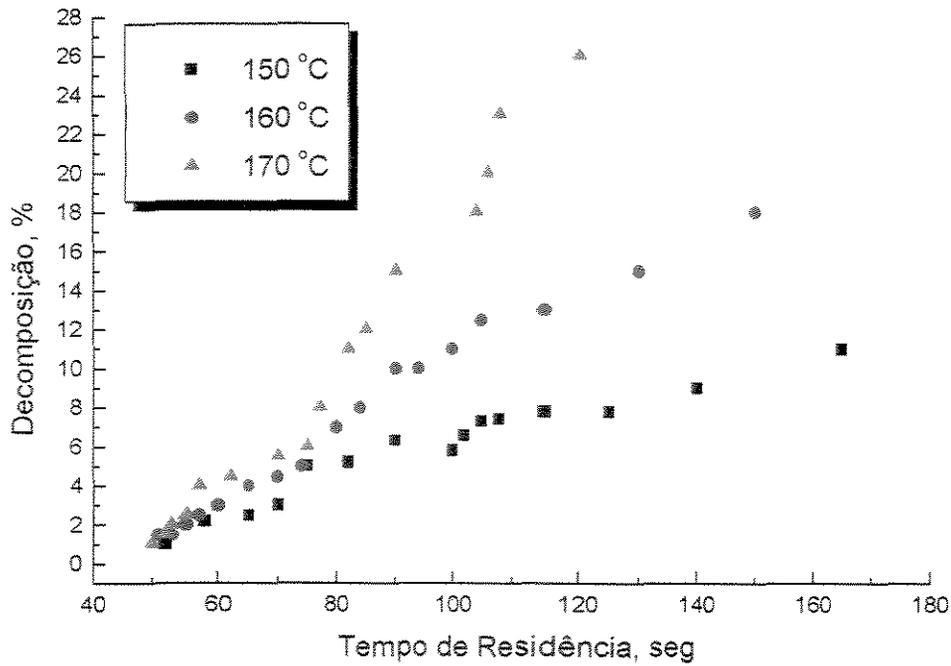


Figura VIII.29. Decomposições em função do tempo de residência para 150,160 e 170°C.

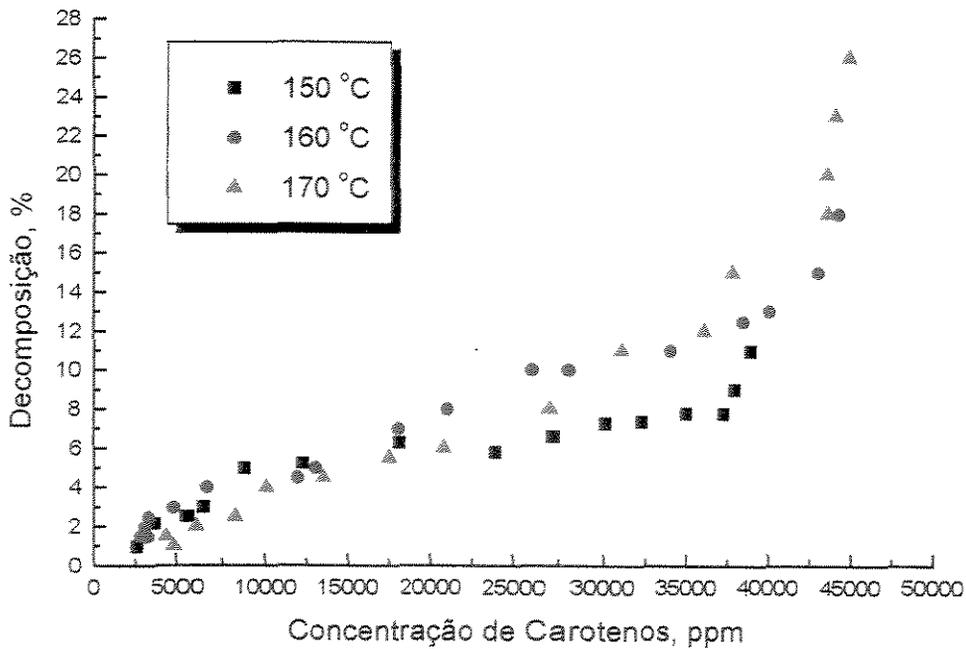


Figura VIII.30. Decomposições em função da concentração de carotenos.

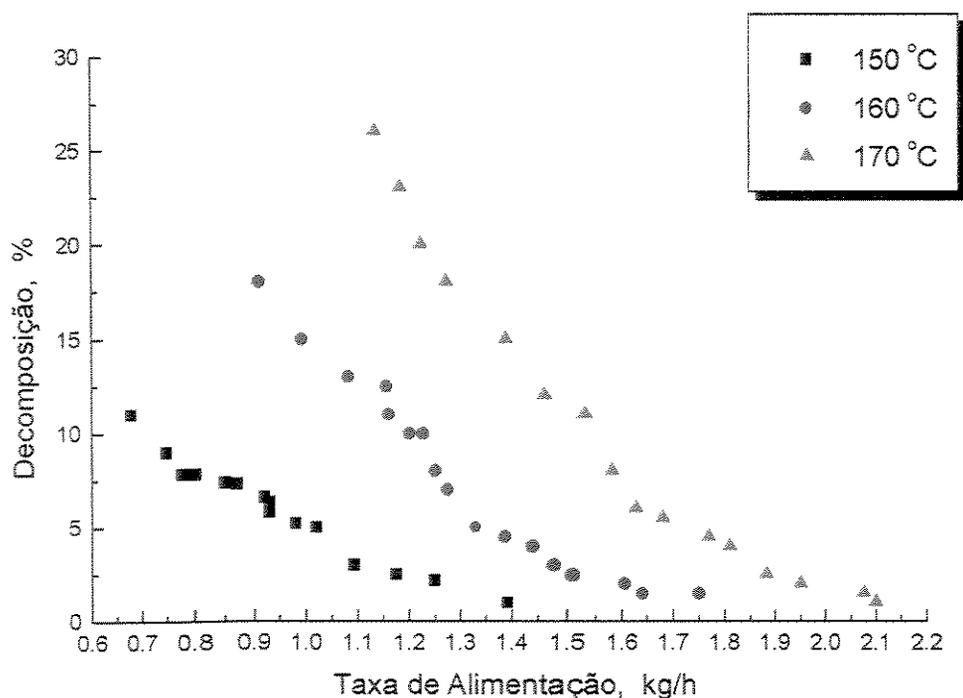


Figura VIII.31. Decomposições para diferentes taxas de alimentação e temperaturas.

Por outro lado, se se aumentar a taxa de alimentação, menor será a decomposição por efeito térmico (figura VIII.31), porém a concentração será menor, já que o tempo de residência também diminuirá.

A figura VIII.32 mostra que o tempo de residência deverá aumentar muito, a partir de um certo valor de concentração, para um pequeno aumento na concentração e, naturalmente, não será interessante, porque isso aumentará a decomposição de carotenos substancialmente, como já foi visto. Também pode ser observado na figura VIII.32 que para uma determinada concentração se se aumentar a temperatura operacional, menor será o tempo de residência.

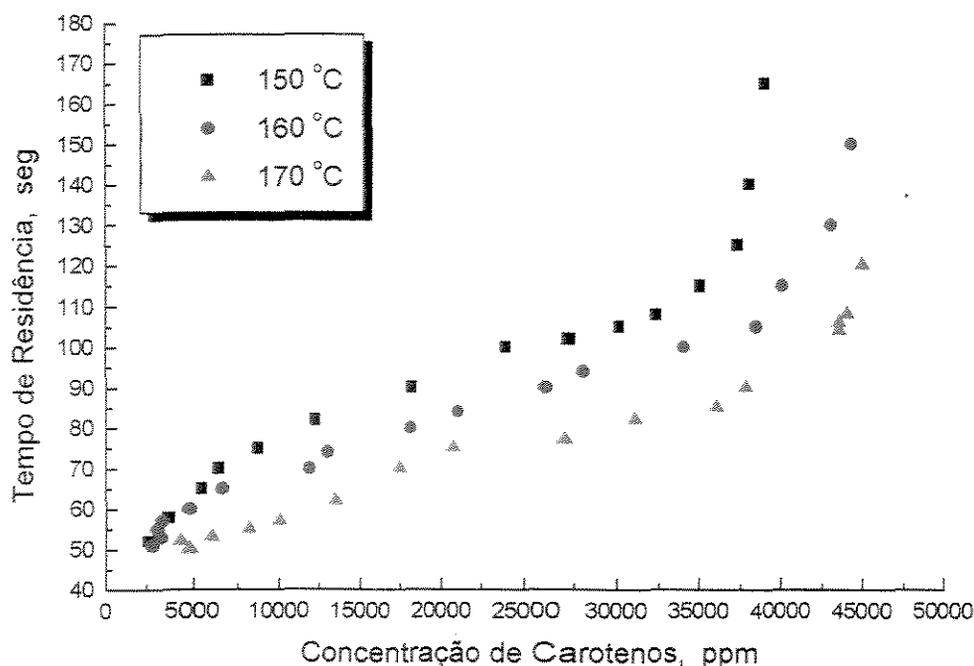


Figura VIII.32. Tempo de destilação para obtenção de uma determinada concentração de Carotenos.

Nas figuras VIII.33 a VIII.41 estão mostrados gráficos obtidos via simulação e sua comparação com os resultados experimentais.

Na figura VIII.33 estão apresentados resultados de simulações para as três temperaturas experimentais. As simulações cobrem todas as faixas de vazões utilizadas nos ensaios experimentais com o destilador de filme descendente.

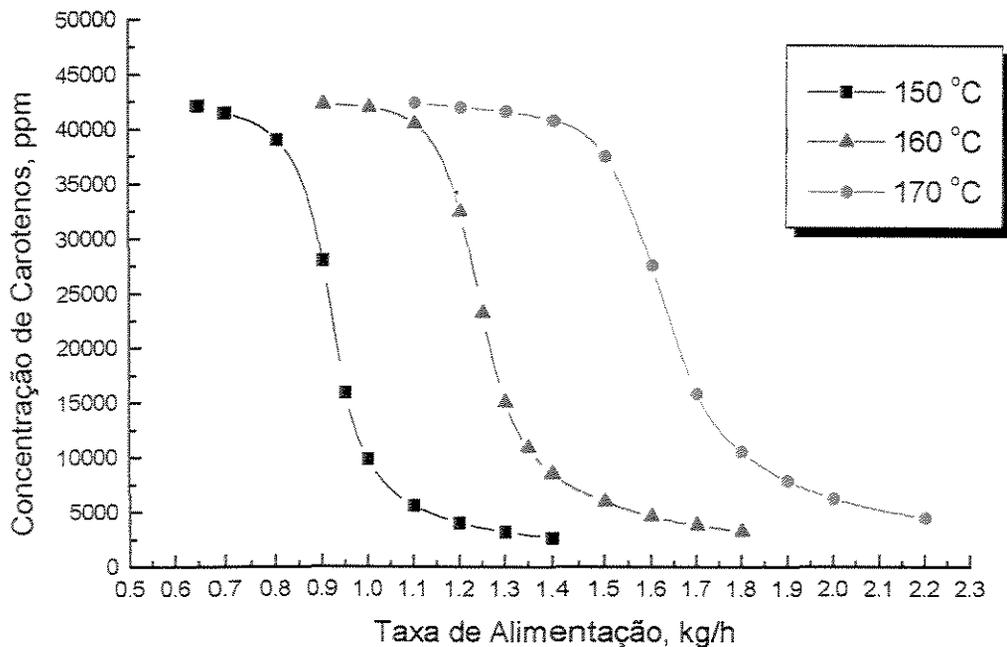


Figura VIII.33. Perfis de concentração de carotenos via simulação.

As figuras VIII.34 a VIII.36 apresentam comparações entre os dados de concentração esperados e simulados. Como a simulação não prevê a decomposição térmica, a concentração esperada é a que mais se aproxima dos dados simulados, como pode ser verificado nas figuras VIII.34, e VIII.36 (150, 160 e 170°C, respectivamente). Desvios nos cálculos de concentração simulada devem-se às certas imprecisões nos valores das propriedades físicas e de transporte do sistema estudado utilizados no simulador, bem como às perturbações operacionais do destilador molecular de filme descendente, como estabilidade na corrente de alimentação, formação de caminhos preferenciais do filme líquido destilante, etc.. Tudo isso pode justificar os desvios em relação à concentração. Porém, de uma maneira geral, os resultados da simulação também representam bem o processo para a concentração de carotenos a partir do óleo de palma.

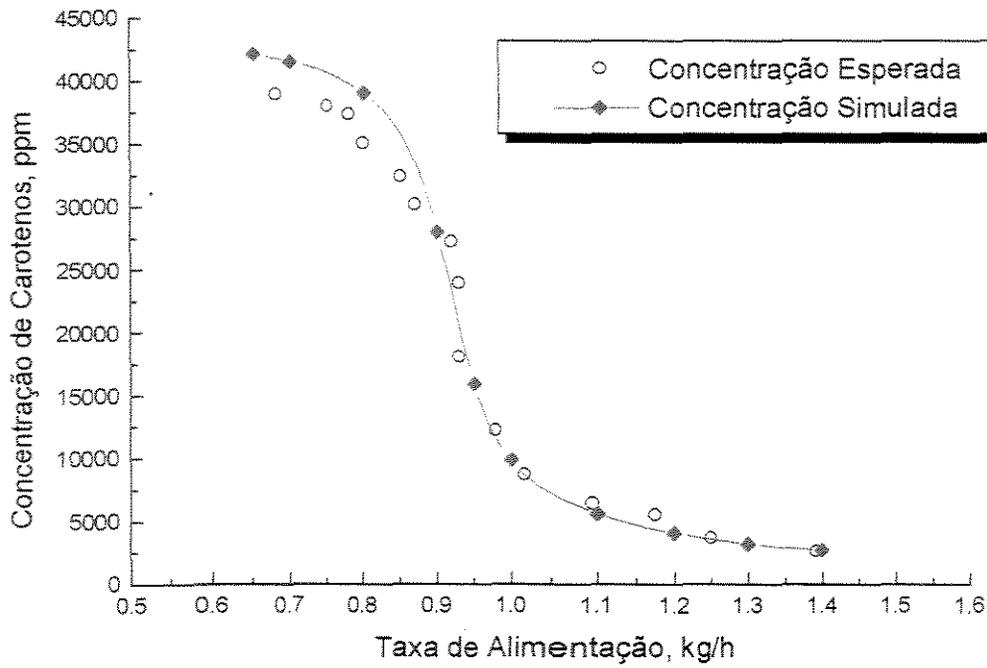


Figura VIII.34. Concentrações de carotenos esperadas versus simuladas a 150 °C.

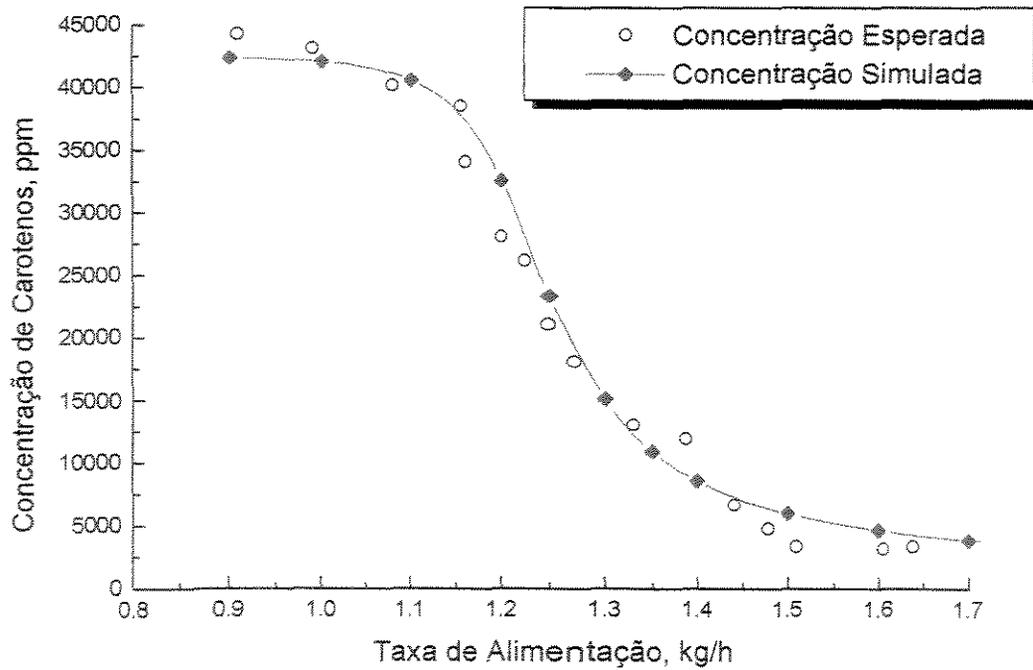


Figura VIII.35. Concentrações de carotenos esperadas versus simuladas a 160 °C.

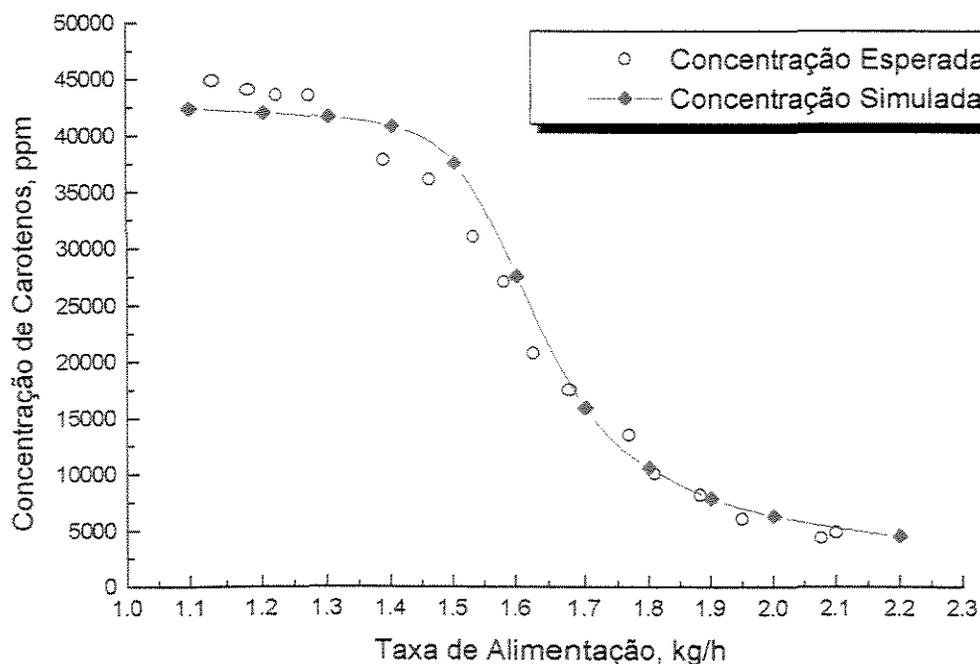


Figura VIII.36. Concentrações de carotenos esperadas versus simuladas a 170 °C.

As figuras VIII.37 a VIII.39 mostram os resultados experimentais comparados com os resultados via simulação. Desvios consideráveis podem ser notados agora: como foi dito, o simulador não prevê a decomposição térmica do caroteno. A decomposição por aquecimento é uma informação que só pode ser determinada experimentalmente e depende de uma infinidade de fatores, como o tipo de material, a temperatura, o tempo de aquecimento, pressão, contaminantes, equipamento que conduz o processo, luminosidade, agente oxidante, manipulação, etc.

Apesar do simulador não prever a decomposição, o simulador fornece valiosas informações a respeito do processo, como a concentração máxima possível, sensibilidades à temperatura e vazões, tempo de operação, etc., bem como a concentração esperada.

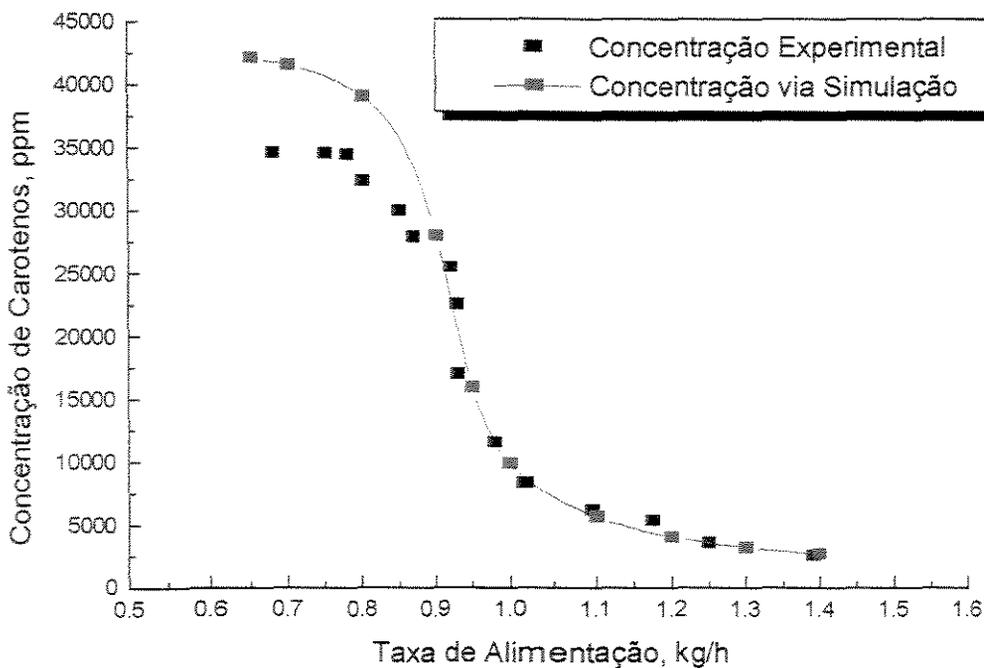


Figura VIII.37. Concentrações de carotenos experimentais versus simuladas a 150 °C.

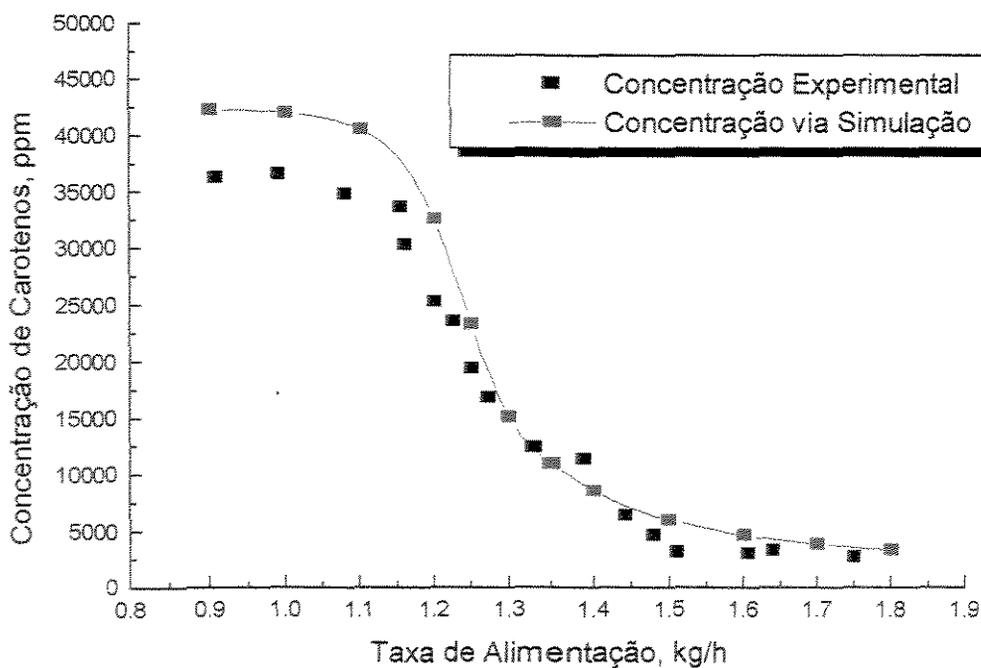


Figura VIII.38. Concentrações de carotenos experimentais versus simuladas a 160 °C.

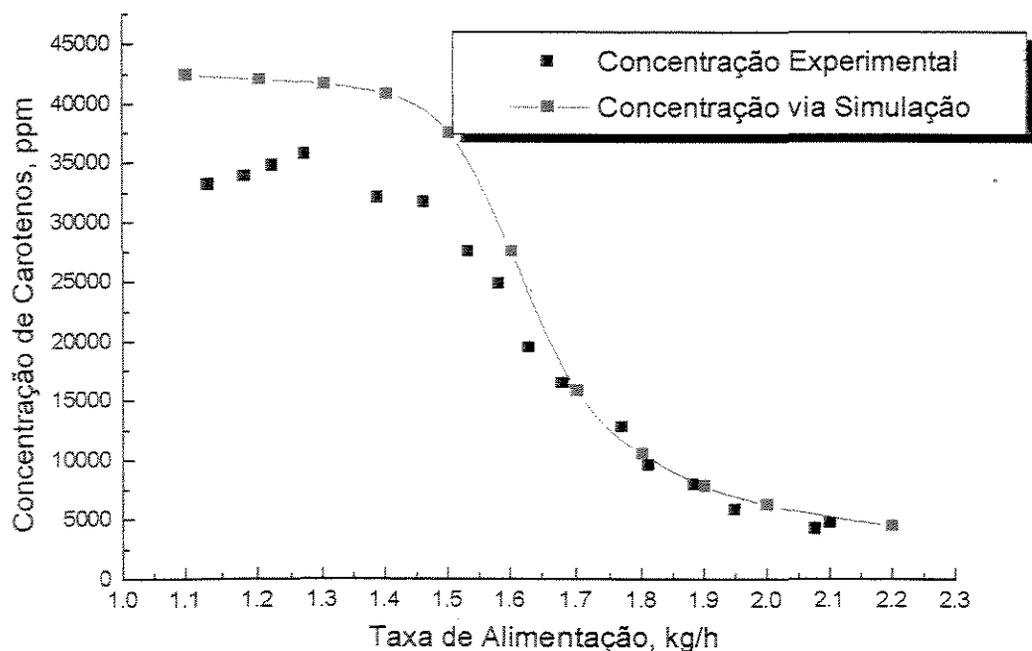


Figura VIII.39. Concentrações de carotenos experimentais versus simulada a 170 °C.

A figura VIII.40 faz uma análise comparativa entre as concentrações experimental, esperada e simulada para as diversas temperaturas e vazões estudadas.

A figura VIII.41 mostra os perfis de decomposição para diferentes temperaturas e concentrações após a destilação molecular, sob a forma de curvas de nível. Conforme comentário feito na figura VIII.30, a decomposição é pouco sensível à temperatura em concentrações baixas, porém, é fortemente influenciada pela temperatura em concentrações elevadas. Este comportamento é uma característica particular do destilador de filme descendente, pois a cinética de decomposição é fortemente influenciada pelos elevados tempos de residência, conforme figura VIII.28, e pelo aumento da temperatura operacional; no destilador

centrífugo, o comportamento é inverso: sob altas concentrações, a temperatura tem pouca influência na taxa de decomposição.

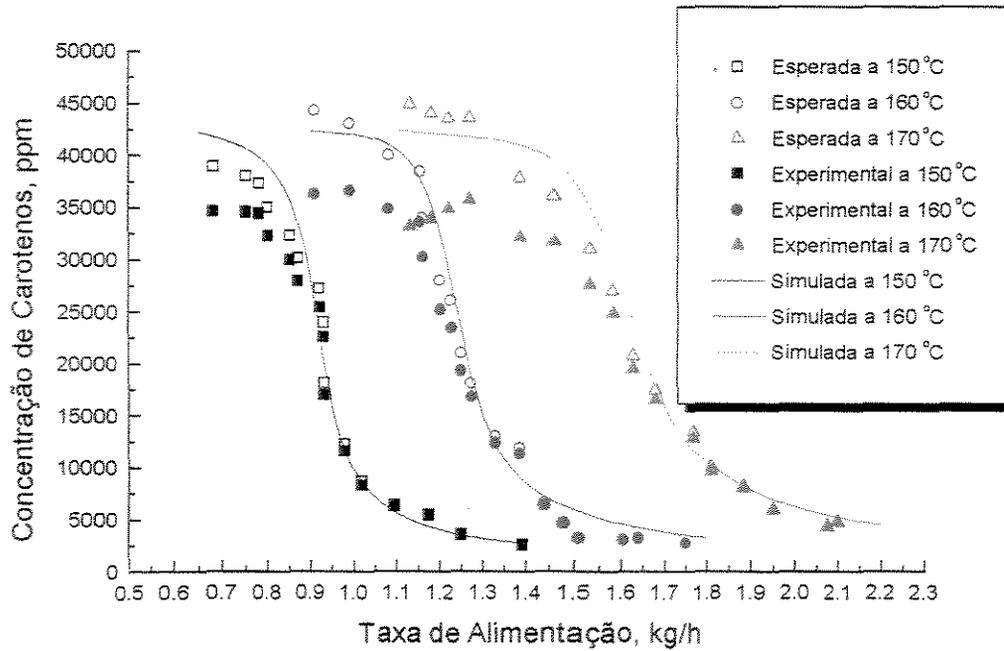


Figura VIII.40. Concentrações esperadas, simuladas e experimentais a 150, 160, 170°C.

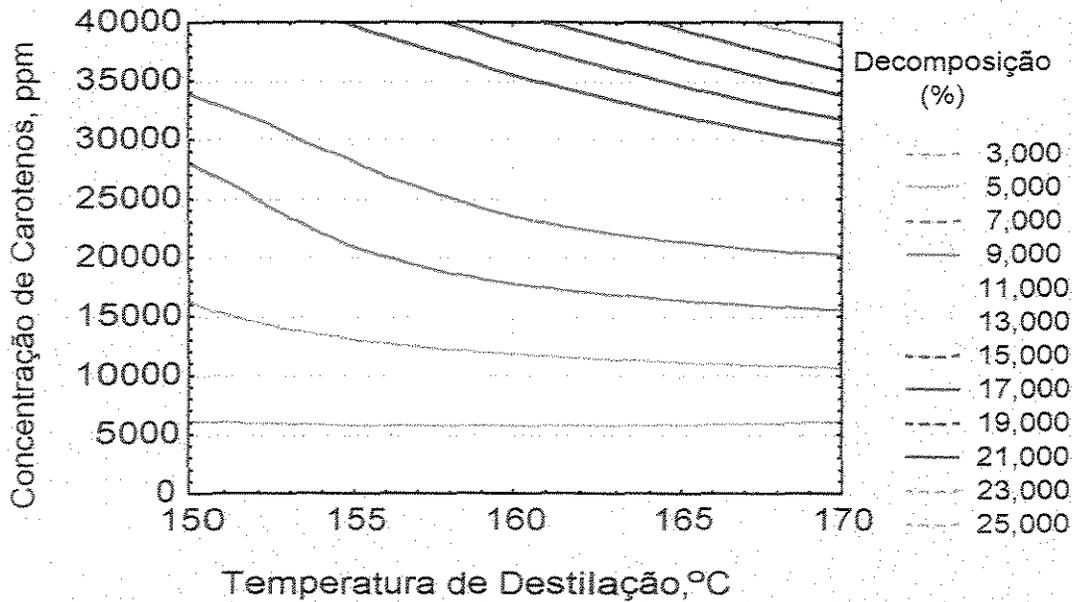


Figura VIII.41. Perfis de decomposição para diferentes temperaturas de operação e concentrações de carotenos.

## **VIII.6. COMPARAÇÃO ENTRE OS DESTILADORES DE FILME DESCENDENTE E CENTRÍFUGO**

Uma comparação entre os destiladores de filme descendente e centrífugo é mostrada em relação ao nível de decomposição em função da temperatura de processo e da concentração de carotenos. As figuras VIII.23 e VIII.41 foram reeditadas a seguir para, juntas, facilitar as análises. Pode ser visto que, para ambos os equipamentos, para obter uma certa composição de carotenos, a decomposição aumenta com o aumento da temperatura. Porém, este fato é muito mais significativo para o destilador de filme descendente, neste caso estudo. Num exemplo de concentração de carotenos de 30.000 ppm, com o destilador de filme a 150°C, existe uma decomposição de 8% e a 170°C (20°C acima), de 16%. Considerando-se o destilador centrífugo, a 180°C, a decomposição foi de 16,5%, e a 200°C é de 17,5%. Pode ser concluído, então, a priori, para as condições estudadas que o destilador centrífugo permite menor decomposição térmica de carotenos, devido ao menor tempo de residência do material no destilador. Para outros sistemas esta afirmação pode não ser verdadeira e, portanto, deve ser analisada caso a caso. Uma forma que permite reduzir a decomposição térmica do material seria o uso de cascata de destiladores moleculares, conforme apresentado no capítulo IV, onde, usando condições menores temperaturas e tempos de contato, poderiam reduzir consideravelmente a decomposição.

Ambos os equipamentos permitem obter concentrações elevadas de carotenos, porém, a limitação é a decomposição térmica. Um estudo contemplando a decomposição térmica indicaria as melhores condições de processo para a concentração de carotenos a partir do óleo de palma. A profunda avaliação da decomposição faz parte de um estudo de otimização, o qual não está contido no escopo deste trabalho, onde inclui a análise da cinética de degradação térmica dos carotenos em função da temperatura e do tempo de exposição térmica.

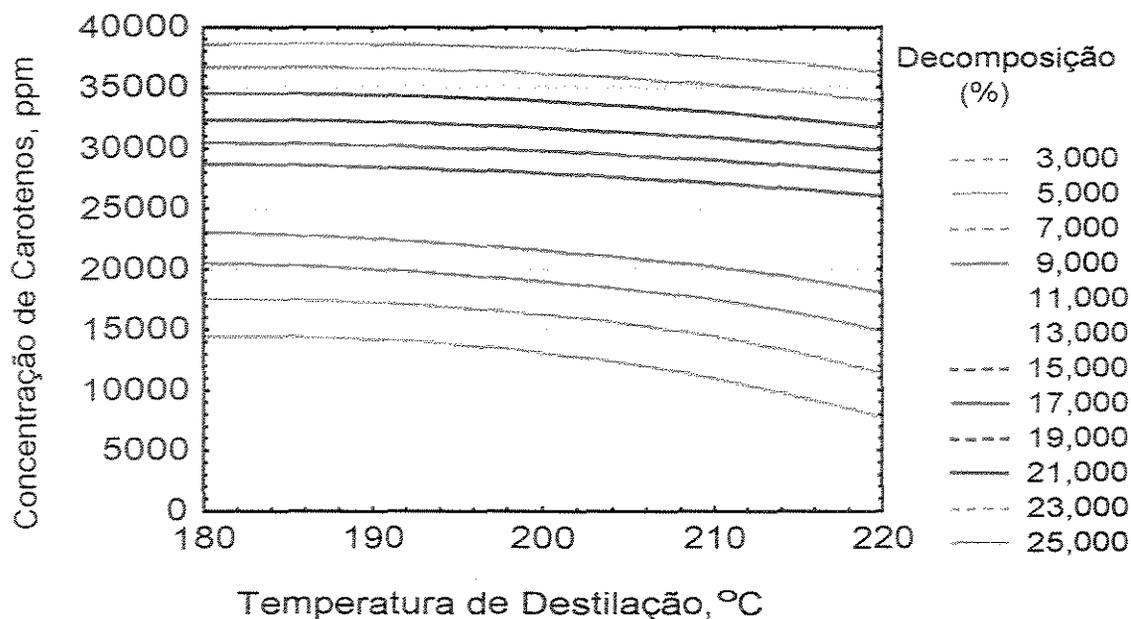


Figura VIII.23. Níveis de decomposição para o destilador centrífugo.

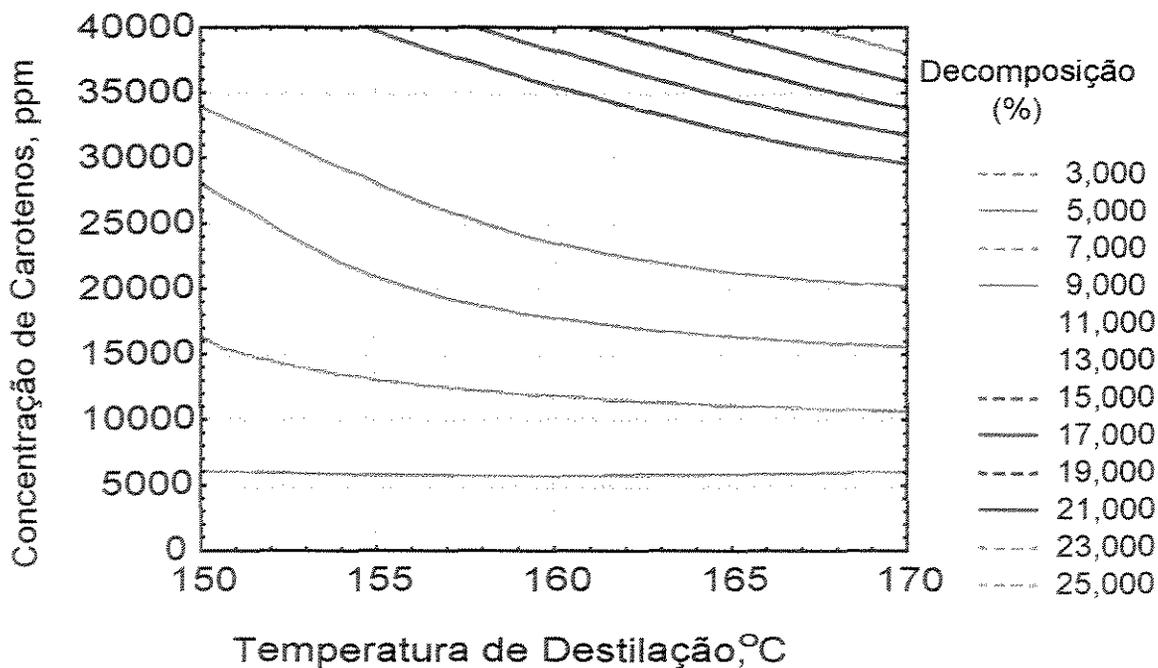


Figura VIII.41. Níveis de decomposição para o destilador de filme descendente.

## VIII.7. CONCLUSÕES

Comparando-se o desempenho de ambos os destiladores, filme descendente e centrífugo, o tempo de destilação do primeiro é muito maior, de 200 a 500 vezes (figuras VIII.10 e VIII.29), pois, a força centrífuga presente no destilador centrífugo aumenta a velocidade do líquido destilante, reduzindo consideravelmente o tempo de residência. Desta forma, o destilador de filme descendente pode operar a uma temperatura comparativamente menor que o destilador centrífugo, e no fim da destilação o total de destilado é o mesmo. Por outro lado, uma desvantagem do filme descendente é que o tempo de exposição sendo maior, pode conduzir a uma decomposição maior do material em função do tempo de exposição, dada pela cinética de degradação. Assim, a escolha do destilador adequado, quando há problemas de decomposição térmica, deve ser feita considerando a temperatura operacional e o tempo de exposição ao calor da destilação. Se não for o caso, o destilador centrífugo apresenta vantagens, uma vez que este equipamento é mais compacto, apresenta maior facilidade para limpeza e a distribuição e renovação da superfície do líquido sobre o evaporador é mais uniforme, promovendo boa transferência de massa e energia, aumentando a eficiência da destilação.

O desempenho dos destiladores de filme descendente e centrífugo, em geral, decresce quando o tempo de residência (tempo de destilação) aumenta, porque ocorre maior nível de decomposição térmica de carotenos. O mesmo acontece com o aumento da temperatura; porém, esses fatores favorecem uma maior concentração do material.

Com o uso do simulador DISMOL, pode-se verificar a viabilidade da destilação molecular num processo bem como determinar o seu índice de flexibilidade e desempenho. Ainda, pode-se estabelecer as melhores condições operacionais para conduzir os estudos experimentais, ou no desenvolvimento do processo, representando uma substancial redução no tempo de estudo. Também, é possível conduzir otimização do processo através de simulações.

Ainda, o processo usado neste trabalho é capaz de recuperar carotenos com concentração acima de 30.000 ppm. Isto é um importante resultado considerando o alto valor agregado deste material.

# **CAPÍTULO IX**

---

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO PARA OBTENÇÃO DO  
ÁLCOOL DE LANOLINA**

---

## **DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO PARA OBTENÇÃO DO ÁLCOOL DE LANOLINA**

A seguir está apresentado um exemplo de sistema onde a preparação da matéria-prima é a etapa mais complexa para a aplicação da destilação molecular. Este é um bom exemplo para ilustrar, com bastante detalhes, a sistemática da preparação do material proposta antes de ser submetido à destilação molecular.

A lanolina vem sendo utilizada, há muitas décadas, como uma das mais importantes matérias-primas na indústria de cosméticos. Sua composição química, rica em ésteres graxos, fornece a possibilidade de se obter inúmeros compostos a partir da sua hidrólise, como por exemplo, os álcoois de lanolina: fração de maior interesse neste trabalho. Para tanto, foi desenvolvida uma rota química de produção do álcool de lanolina que buscasse o melhor resultado técnico, econômico e ambiental, bem como o uso de materiais de reduzida agressividade ao homem: filosofia imperante nos dias atuais, principalmente considerando-se os ramos da cosmeceutica e farmacêutica.

Esta etapa do trabalho foi realizada conjuntamente com Moraes (1999), um dos integrantes do grupo de pesquisa nesta área, para obtenção de um dos itens de sua tese de mestrado, também realizado no LDPS/FEQ/UNICAMP.

### **IX.1. CARACTERIZAÇÃO DA LANOLINA**

A lanolina, ou graxa de lã de carneiro, é uma mistura de componentes classificada como cera. Entretanto, ela não tem uma característica física

usualmente relacionada às ceras: é macia, de toque sedoso. Esta característica mais o alto poder emulsificante e emoliente tornou-a muito usada como cosmético.

### **IX.1.1. COMPOSIÇÃO**

A lanolina é composta por ésteres e tem as seguintes características:

Álcoois livres:	4 a 5%, rico em colesterol, diversos álcoois alifáticos mas pouco lanosterol.
Ácidos livres:	0,3%
Índice de saponificação:	90-105
Umidade:	< 0,25 %
Cor:	Amarela

Portanto, a lanolina é uma mistura complexa de ésteres, que após a hidrólise, fornece de 45 a 50% de álcoois e 50 a 55% de ácidos graxos de lanolina . A fração ácida é composta por normal, iso, ante-iso ácidos,  $\alpha$ -hidroxi ácidos  $\omega$ -hidroxi ácidos, além de ácidos graxos insaturados e polihidroxi ácidos. A fração alcoólica da lanolina é composta por álcoois alifáticos, esteróis (p.e. colesterol) e trimetil esteróis (p.e. lanosterol, dihidro-lanosterol).

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 do álcool devem ser criteriosamente escolhidos e as condições de processo devem ser rigorosamente controladas.

O processo aqui desenvolvido, por sua vez, apresentou melhor desempenho do que os processos descritos na literatura, obtendo os ítems de caracterização do álcool de lanolina dentro das especificações grau técnico, com uso de materiais baratos e de reduzida toxicidade, com baixo grau de complexidade operacional, com uso de equipamentos convencionais e elevado rendimento: 92%. O processo aqui desenvolvido é inédito na literatura e estamos em processo de patente.

## **IX.2. MATERIAIS E MÉTODOS**

No desenvolvimento experimental, foram utilizados os seguintes materiais e métodos analíticos.

### **IX.2.1. MATERIAIS**

#### **IX.2.1.1. MATÉRIA PRIMA**

- Lanolina anidra- Fornecido por uma empresa interessada.

#### **IX.2.1.2. OUTROS INSUMOS**

- Etanol
- Base

- Ácido
- Agente branqueador
- Agente precipitador
- Reagentes analíticos: Ácido sulfúrico, hidróxido de potássio
- Solventes analíticos: acetona, etanol.

### **IX.2.1.3. 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.
- Centrífuga
- Colorímetro Lovibond tintometer E
- Karl-Fisher automático da Metrohm, modelo 703 TI

### **IX.2.2. 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, Erlenmayer.

Reagente: Hidróxido de potássio.

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

Equipamentos: Bureta, Erlenmayer.

Reagente: Ácido clorídrico.

- Teor de cinzas – método 4.9 Instituto Adolfo Lutz, 1985

Equipamentos: Cadinho, bico de Bulsen

- Cor – método AOCS Cc 13b-45

Equipamento: colorímetro

- 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

- Colesterol – método AOCS 970-51

### **IX.3 PROCESSO DESENVOLVIDO**

A seguir, está apresentado o diagrama de blocos do processo para obtenção de álcoois de lanolina, conforme figura IX.1.

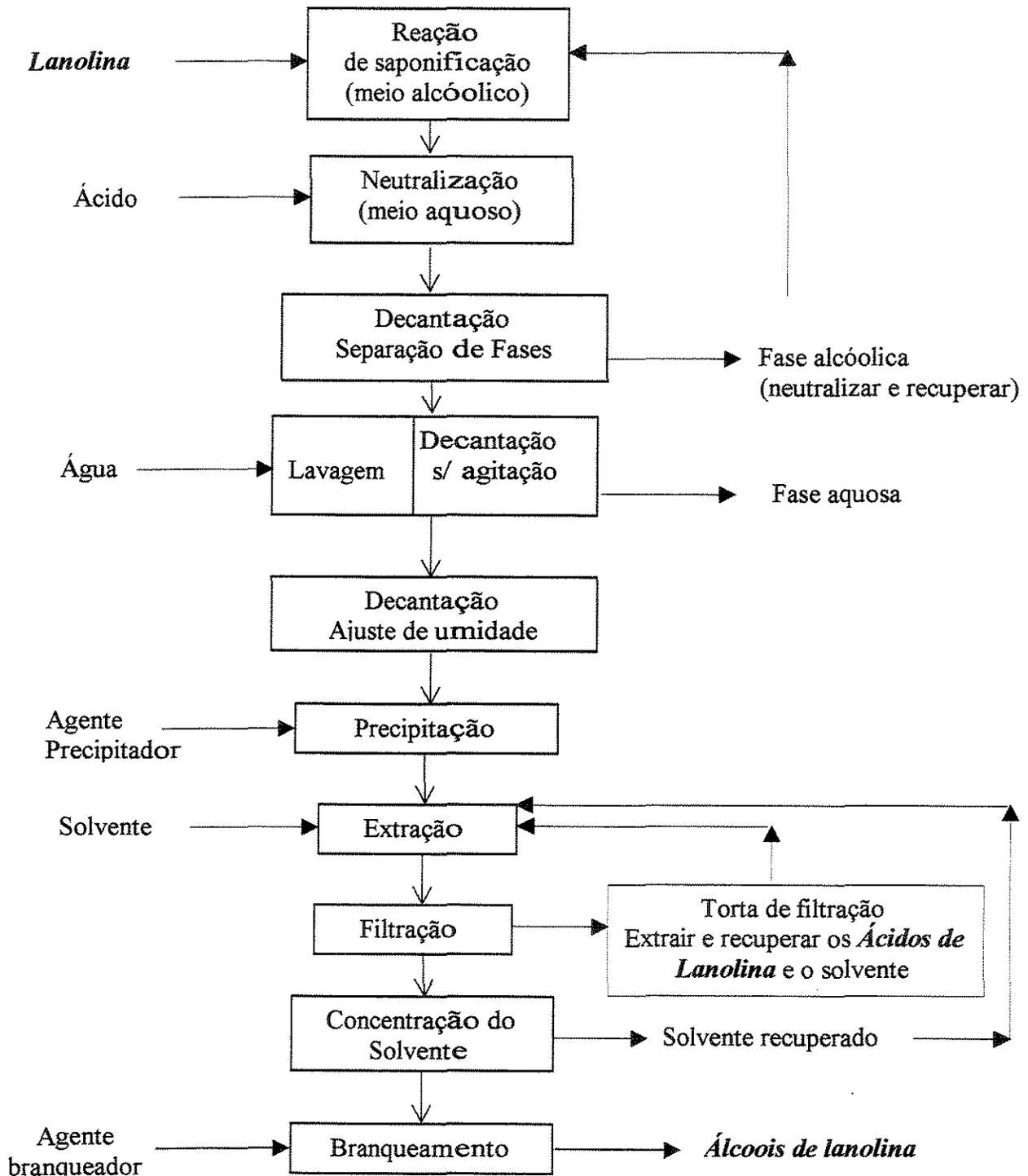


Figura IX.1. Diagrama de Blocos do Processo de Obtenção de Álcool de Lanolina.

### **IX.3.1. MEMORIAL DESCRITIVO DO PROCESSO DESENVOLVIDO**

Durante o desenvolvimento, a maior preocupação era se chegar a um processo viável técnica e 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. O conceito tecnológico considerado, no entanto, 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 se obter o produto final com o ponto de fusão e cor mais próxima dos exigidos.

As condições de temperatura, tempo de reação e o caráter cáustico do meio reacional induziam à degradação das complexas estruturas das moléculas que compõem a lanolina e, conseqüentemente, escureciam o produto final: fez-se necessário se determinar as melhores condições operacionais de forma a minimizar este problema.

### ***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 à 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 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. 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 são necessárias mais de três lavagens. A fase aquosa deve ser neutralizada e descartada.

### ***OBSERVAÇÃO:***

Durante uma mudança de escala, deve se estar atento para o fato de o tempo de decantação aqui sugerido seja 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-se 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 fosse 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. 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 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 utilizado 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 seria interessante se tivesse 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 com uma 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 em 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.

#### **IX.4. 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.

## **IX.5. 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;
- Ar comprimido para as bombas diafragma e o reator;
- Vácuo para a secagem a vácuo e recuperação de solventes.

## **IX.6. PRODUTIVIDADE OPERACIONAL**

Considerando-se o processo desenvolvido e avaliando-se o diagrama de blocos do processo da figura IX.1, pode-se obter a produtividade de álcoois de lanolina. A segunda etapa do processo (neutralização) é a etapa que mais demanda volume reacional. A produtividade é de aproximadamente 10 kg de álcool de lanolina para um volume reacional de 100 litros (10 %)

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

## IX.7. ESCALA DE TEMPO DO PROCESSO

A seguir, está apresentada uma tabela correspondente aos tempos operacionais para cada etapa do processo e equipamentos envolvidos (tabela IX.1).

Tabela IX.1. 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.

## IX.8. RECUPERAÇÃO DE SOLVENTES E DERIVADOS DE LANOLINA

### *ÁLCOOL ETÍLICO (efluente 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 mostrado no diagrama de blocos a seguir (figura IX.2).

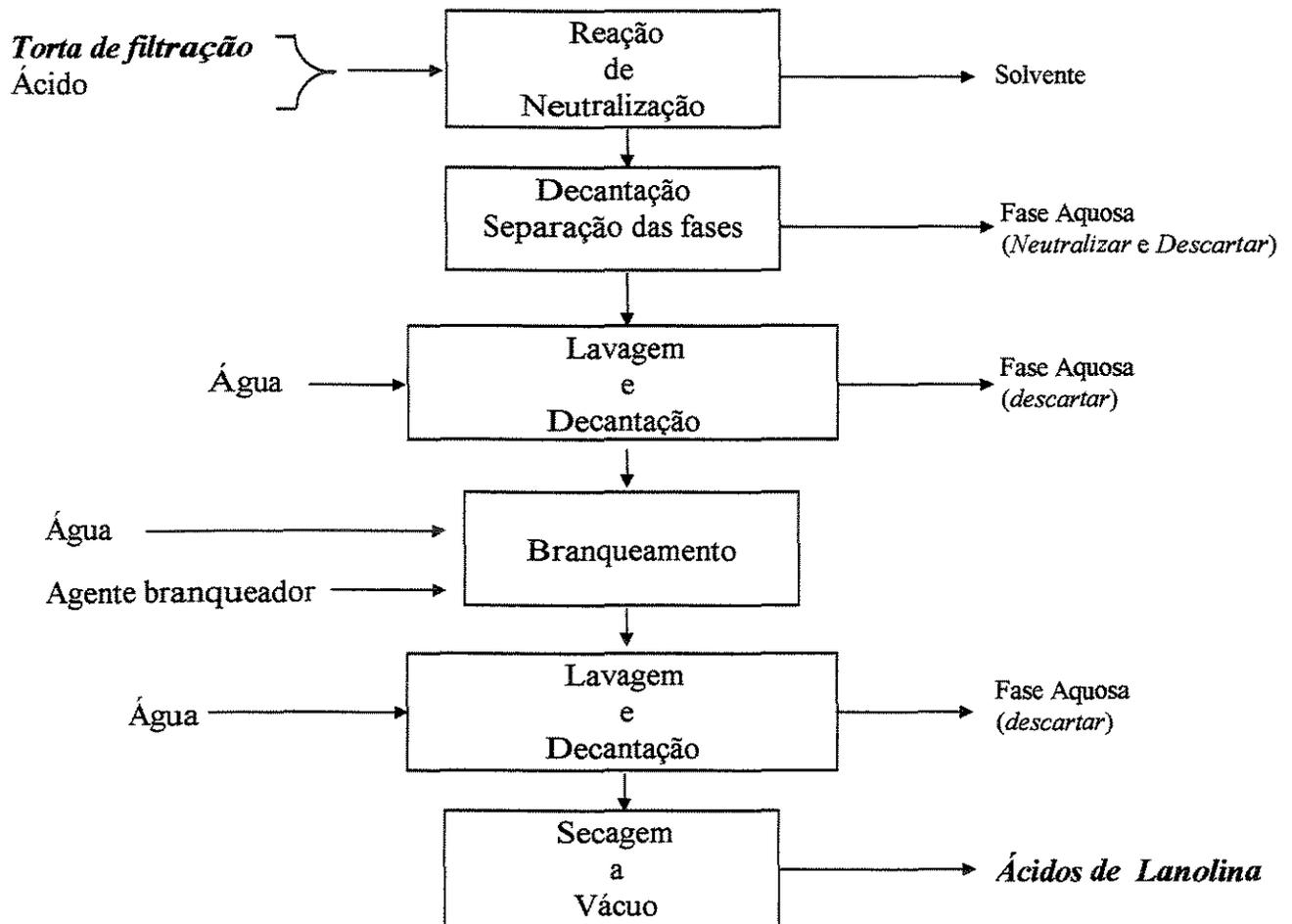


Figura IX.2. Diagrama de blocos do processo de recuperação do solvente e ácidos de lanolina da torta de filtração.

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.

## **IX.9. 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, em se 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 fosse 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 estivesse presente numa etapa, chamando a atenção para a sua neutralização.

## **IX.10. 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 escurecerá 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.

## IX.11. CONTROLE DE QUALIDADE DOS ÁLCOOIS DE LANOLINA

Tabela IX.2. Resultados obtidos para o processo desenvolvido

	Grau USP	#Processo Desenvolvido
Aparência	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

Analisando-se os resultados do laudo acima (tabela IX.2), 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 (1979). Nos estudos experimentais deste processo, foi facilmente notado que, para diferentes lotes de lanolina obteve-se 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.

## **IX.12. DESTILAÇÃO MOLECULAR**

Dependendo para que fim serão usados, os álcoois de lanolina terão que ser tratados por destilação molecular de forma a obter um produto mais fino. O álcool de lanolina, agora, pode ser submetido a uma destilação molecular.

O uso de simulação neste processo se tornou inviável para este trabalho, devido ao grande número de componentes presentes no material saponificado; acima de 300 compostos.

A experiência na destilação molecular nos orientou a determinar a melhor faixa de operação para a destilação molecular do álcool de lanolina. A melhor temperatura de destilação foi 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 álcool de lanolina. O destilador molecular utilizado foi o centrífugo.

Ficou mostrado neste exemplo mais uma aplicação da destilação molecular, que, após um tratamento prévio da lanolina, pode ser utilizada.

Considerando-se que estamos entrando com o pedido de patente do desenvolvimento do processo de produção do álcool de lanolina, importante fato do ponto tecnológico para o Brasil, que hoje é importador deste produto, a modelagem e a simulação merecerão importância em trabalhos futuros.

### **IX.13. 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 a 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.

O processo de obtenção de álcool de lanolina é um exemplo de aplicação da destilação molecular no setor de cosméticos. O produto obtido (álcool de lanolina) é, muitas vezes, submetido industrialmente a várias redestilações, de forma a obter um álcool de lanolina fino, como matéria prima, por exemplo, para creme para a área dos olhos: o estudo aqui proposto visa mostrar o potencial do uso da destilação molecular para esse sistema. Deve ser notado, também, que a parte mais complexa deste processo é a obtenção do álcool de lanolina antes de ser submetida à destilação molecular.

# CAPÍTULO X

---

## CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

---

## CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

O objetivo principal deste trabalho foi o desenvolvimento da técnica de destilação molecular para compostos relacionados à química fina e este foi atingido. Para tanto, foram estudados os seguintes tópicos: desenvolvimento da modelagem e simulação de destiladores operando em cascata e em refluxo; desenvolvimento de uma metodologia para *scale-up* de destiladores moleculares; montagem experimental do processo de destilação molecular para os destiladores centrífugo e de filme descendente; desenvolvimento de uma metodologia de trabalho experimental com os destiladores moleculares; separação do sistema carotenos - óleo de palma; purificação do álcool de lanolina comercial; desenvolvimento de uma metodologia para obtenção de dados experimentais e de simulação para produtos de química fina; e, finalmente, conseguiu-se uma descrição do processo de destilação no sentido de mostrar as principais aplicações para os processos químicos e biotecnológicos.

Destilação molecular é um processo inicialmente desenvolvido para permitir a purificação de produtos termossensíveis e hoje muito difundido em indústrias de química fina. A principal característica dessa tecnologia é o uso de alto vácuo. Nesta condição, a temperatura de destilação será reduzida, impedindo a decomposição do material durante o processo. Este fato coloca a destilação molecular como um processo potencial para os produtos relacionados acima.

A destilação molecular pode apresentar melhor poder de separação quando se utiliza sistema com cascata de destiladores. Este esquema proporciona melhor eficiência de separação, além de reduzir a decomposição térmica dos materiais submetidos à destilação, e possibilita a obtenção de produtos de alta pureza.

O uso de reciclo para a recuperação de carotenos não é benéfico quando se usa cascata de destiladores de filme descendente. Por outro lado, na cascata, utilizando-se o destilador centrífugo, obtém-se considerável melhora na separação.

O procedimento de *scale-up* apresentado, tanto para o destilador molecular de filme descendente quanto para o centrífugo, mostrou resultados muitos bons nos valores preditos. Para um *scale-up* de um destilador centrífugo, por exemplo, com uma taxa de alimentação 16 vezes maior que o destilador referência, obteve-se um erro de 8% no total de destilado. Assim, o uso do procedimento desenvolvido ofereceu resultados de boa qualidade para projetos.

A montagem de ambos os equipamentos foi feita de forma a possibilitar a utilização com os processos estudados. Outro cuidado foi que o sistema tivesse o mínimo de vazamento possível, de forma que possibilitasse alto vácuo. Esses cuidados, além de outros, foram constantemente verificados durante a montagem, e, somente então, partiu-se para a coleta de dados experimentais, a qual foi realizada com sucesso.

A metodologia proposta mostrou as principais etapas para um bom desempenho do trabalho experimental com a destilação molecular. Pretendeu-se, com esta metodologia, cercar a maioria dos estudos e problemas que se encontra na abordagem desta técnica. Pode ser que em alguns processos não seja necessário o pré tratamento da matéria prima, mas a maioria dos processos, com certeza, irá exigir. Um pré-tratamento da matéria prima será fundamental para um bom desempenho da destilação molecular.

Através dos estudos experimentais, foi verificado que o desempenho dos destiladores de filme descendente e centrífugo, em geral, decresce quando o tempo de residência (tempo de destilação) aumenta, porque ocorre maior nível de decomposição térmica de carotenos. Por outro lado, o aumento do tempo de residência proporciona uma maior concentração do material. Deve ser adotado, então, um compromisso de obter a concentração desejada com um mínimo de decomposição. O processo usado neste trabalho foi capaz de recuperar carotenos com concentração acima de 30.000 ppm. Isto é um importante resultado considerando-se o alto valor agregado deste material.

Comparando-se o desempenho de ambos os destiladores, filme descendente e centrífugo, o tempo de destilação do primeiro é muito maior, de 200 a 500 vezes, pois, a força centrífuga presente no destilador centrífugo aumenta a velocidade do líquido destilante, reduzindo consideravelmente o tempo de residência. Desta forma, o destilador de filme descendente pode operar a uma temperatura comparativamente menor que o destilador centrífugo, e no fim da destilação o total de destilado é o mesmo. Por outro lado, uma desvantagem do filme descendente é que o tempo de exposição sendo maior, pode conduzir a uma decomposição do material. Assim, a escolha do destilador adequado, quando há problemas de decomposição térmica, deve ser feita considerando a temperatura operacional e o tempo de exposição ao calor da destilação, ou seja, deve ser avaliado a cinética de degradação térmica dos componentes envolvidos. Se não for o caso, o destilador centrífugo apresenta vantagens, uma vez que este equipamento é mais compacto, apresenta maior facilidade para limpeza e a distribuição do líquido sobre o evaporador é mais uniforme, promovendo boa transferência de massa e energia, aumentando a eficiência da destilação.

Com o uso do simulador DISMOL, pode-se verificar a possibilidade da destilação molecular num processo bem como determinar o seu índice de flexibilidade e desempenho. Também, pode-se estabelecer as melhores condições operacionais para conduzir estudos experimentais, ou no desenvolvimento de processo, representando uma substancial redução no tempo de estudo. Também é possível conduzir otimização de processos através de simulações.

O processo de obtenção de álcool de lanolina é um exemplo de aplicação da destilação molecular no setor de cosméticos. O produto obtido (álcool de lanolina) é, muitas vezes, submetido industrialmente a várias redestilações, de forma a obter um álcool de lanolina fino, como matéria prima, por exemplo, para creme para a área dos olhos: o estudo aqui proposto visa mostrar o potencial do uso da destilação molecular para esse sistema.

De uma forma geral, os processos que podem ser viáveis técnica e/ou economicamente com a destilação são aqueles que, além se terem alto valor comercial, apresentem estrutura molecular complexa e que tenham peso molecular elevado. Normalmente, estes produtos são muito sensíveis ao calor, e em muitos casos, sensíveis à luz e ao oxigênio(ar). Uma vez que a destilação molecular expõe o material a destilar a um tempo relativamente pequeno, mesmo a temperaturas relativamente altas (100 a 250 °C) e com reduzida quantidade de oxigênio do ar (operação sob vácuo), ela aparece como um processo alternativo de grande aplicabilidade aos produtos referidos acima. Outra grande vantagem da destilação molecular é a ausência do uso de solvente. Portanto, o processo da destilação molecular é considerado como natural: condição bastante exigida atualmente pelo mercado.

Normalmente, os produtos que se enquadram nas características citadas para aplicação da destilação molecular são os chamados produtos de química fina, tais como: farmacêuticos, de origem natural, cosméticos, microbiológicos, etc, normalmente compostos complexos e de alto peso molecular.

Finalmente, o projeto, conforme objetivos iniciais, se encontra com os resultados dos estudos dentro das melhores expectativas (e pode concluir-se que a tecnologia da destilação molecular teve um importante passo para sua plena compreensão). Com os estudos propostos, pretendeu-se dominar todas as técnicas e metodologias de trabalho necessárias para aplicar a outros processos, onde futuros trabalhos de interesse estratégico para o país podem ser facilmente realizados e estão dentro dos objetivos de uma das linhas de pesquisa do LDPS.

Sendo assim, dentre as atividades do Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS), implantado e coordenado pela Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Regina Wolf Maciel, estão os estudos dos processos de separação não convencionais, dentre eles o da destilação molecular. Com a tese de mestrado do aluno César Benedito Batistella, “Modelagem e Simulação de Destiladores Moleculares”, objetivou-se o conhecimento do processo e de suas potencialidades, o que nos preparou para a continuação dos trabalhos, como o desta tese de Doutorado, explorando a montagem experimental, coleta e tratamento dos dados, validação do modelo desenvolvido e modelagem para obtenção de produtos de alta pureza. A tese de Mestrado de Moraes(1999) avaliou pontos importantes da sensibilidade de operação do sistema óleo de palma, inclusive apontando regras para dimensionamento de destiladores, além de colaborar com o desenvolvimento do processo de obtenção de álcoois de lanolina.

Também, a importância deste trabalho pode ser medida pela quantidade de publicações em revistas especializadas (3 *papers*) e trabalhos em congressos internacionais (10 trabalhos e mais 3 em apreciação), além do apoio financeiro da FAPESP para aquisição do destilador molecular centrífugo e de bolsas de doutorado e pós-doutorado.

Como trabalhos futuros nesta linha de pesquisa incluem-se o estudo rigoroso da fase vapor na destilação molecular, produção de vitamina E e a obtenção de fitoesteróis, todos via destilação molecular, os quais já se encontram em andamento, bem como a inclusão da cinética de degradação térmica no modelo matemático.

# CAPÍTULO XI

---

**BIBLIOGRAFIA**

---

## **BIBLIOGRAFIA**

- Barrera-Arellano, D., 1998. Comunicação pessoal.
- Batistella, C.B., Moraes, E.B. e Wolf Maciel, M.R., 1999<sub>a</sub>. “Comparing Centrifugal and Falling Film Molecular Stills Using Reflux and Cascade for Fine Chemical Separations”, *Comput. Chem. Eng.*, S767-S770
- Batistella, C.B., Moraes, E.B. e Wolf Maciel, M.R., 1999<sub>b</sub>. “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, 24-27 Budapest, Hungria.
- Batistella C.B. e Maciel, M.R.W., 1998<sub>a</sub>, “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<sub>b</sub>, “Recovery of Carotenoids from Palm Oil by Molecular Distillation”, ESCAPE’8, European Symposium on Computer Aided Process Engineering, May, 24-27 Bruxela, Belgica, 1998.
- Batistella C.B., Moraes, E B., 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, Porto Rico.
- 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”.,1º Congresso de Ingenieria de Procesos del Mercosur , 1-4 Setembro, Bahia Blanca, Argentina.

- Batistella, C.B., 1996. “Modelagem e Simulação de Destiladores Moleculares de Filme Descendente e Centrífugo”. Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP - Campinas-SP.
- 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*, vol. 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, Praha, 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 Noviembre, Argentina.
- Batistella, C.B. e Maciel, M.R.W., 1994<sub>a</sub>, “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., 1994<sub>b</sub>, “Modelagem e Simulação de um Destilador de Filme Descendente”. IV Congresso Argentino de Ingenieria Quimica, Santa Fé, Argentina, 18 a 20 de outubro.
- Bhandarkar, M., 1988, *Ph.D. Thesis, University of Rochester, Rochester, NY.*
- Bhandarkar, M. e Ferron, J.R., 1988, Transport Process in Thin Liquid Films during High-Vacuum. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 1016

- Bhandarkar, M. e Ferron, J.R., 1991, Simulation of Rarefied Vapor Flows. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 998-1007
- Billet, R., 1979, *Distillation Engineering*. Chemical Publishing Co., New York
- Bose, A. e Palmer, H.J., 1984, Influence of Heat and Mass Transfer Resistances on the Separation Efficiency in Molecular Distillations. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **23**, 459-465
- Bronsted, J.N. e Hevesy, G., 1920, The Separation of the Isotopes of Mercury. *Nature*, **56**, 114
- 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).
- 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.
- Davies, B.H., 1976. Carotenoids. In: Goodwin, T.W., 1976. *Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments*. London, Academic Press, p. 38-165.
- 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
- Erciyas, 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
- Fapesp (1996). Purificação de Produtos de Química Fina Através da Destilação Molecular.

- Ferron, J.R., 1986, Evaporation and Condensation of Mixture under Rarefied Conditions. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **25**, 594-602
- Greenberg, D.B., 1972, A Theoretical and Experimental Study of the Centrifugal Molecular Still. *AICHE J.*, **18**, 269-276
- Heideger, W.J. e Boudart, M., 1962, Interfacial Resistance to Evaporation. *Chem Eng. Sci.*, **17**, 1-10
- 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., e Trevoy, D.J., 1952, Studies in High Vacuum Evaporation. *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1882-1888
- 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
- Kaplon, J., Kawala, Z. e Skoczylas, A., 1986, Evaporation Rate of a Liquid from the Surface of a Rotating Disc in High Vacuum. *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 519-522
- 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
- Kawala, Z., 1992, Modelling of Short-Path High Vacuum Distillation. *I.CHEM.E. Symposium Series*, **2**, B195-B203

- Kawala, Z., et.al., 1989. “Separation of Lanolinic Alcohols by Molecular Distillation”, *Przem. Chem.*, 68, **12**, 555-557.
- 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.; Kramkowski R. e Kaplon, J., 1982. “Industrial Application of Molecular Distillation to Get the Oils Vacuum Pumps”, *Przem. Chem*, 61, **1-4**, 13-15.
- Langmuir, I., 1913, The Vapor Pressure of Metallic Tungsten. *Phys. Rev. Ser.2*, **2**, 329-342
- Lanzani, A.; Bondioli, P.; Mariani, C., et. al., 1994. “A New Short-Path Distillation System Applied to the Reduction of Chloesterol in the Butter and Lard”, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 71, **6**, 609-614.
- Lenfant, C e Thyrión, F.C., 1996. “Extraction of Carotenoids from Palm Oil.2. Isolation Methods”, *OCL-OL Corps Gras LI 3*, **4**, 294-307.
- Loeb, L. B., 1961, *The Kinetic Theory of Gases*. 3rd ed. McGraw-Hill, New York.
- Lutisan, J e Cvengros, J, 1995. “Effect of Inert-Gas Pressure on the Molecular Distillation Process”, *Sep. Sci. Techn.*, 30, **17**, 3375-3389.
- 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

- Marquez-Ruiz, G., et.al., 1990. Combination of Absorption and Size-exclusion Chromatography for the Determination of Fatty Acid Monomers, Dimers and Polymers. *J. Chromatogr.*, **514**, 37-44.
- Moraes, E.B., 1999. Avaliação do Processo de Destilação Molecular para Obtenção de Produtos de Alto Valor Agregado. Tese de Mestrado, LDPS/FEQ/UNICAMP-Campinas-SP.
- Motiuk, K, 1979a, *Wool Wax Acids: A Review*, *JAOCS*, **56**, 91-97.
- 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, E.S., e Weber, W.H., 1949, Vapor Pressures Of Phlegmatic Liquids. High Molecular Weight Esters and Silicone Oils. *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3726-3731
- Perry, R.H. e Chilton, C.H., 1980, *Manual de Engenharia Química*, Seção 13. Ed. Guanabara dois (Rio de Janeiro).
- Peter, S., et.al., 1993. “Fractionation of Glycerides by Low-Pressure Gas Extraction”, *Fett Wiss Technol.*, **95**, 475-482, Sp. Iss., 1.
- 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
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M. e Poling, B.E., 1987, *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill (USA).

- Ruckenstein, E., Hassink, W.J., e Gourisankar, S. M., 1983, The Combined Effect of Diffusion and Evaporation on the Molecular Distillation of Ideal Binary Liquid Mixtures. *Sep. Sci. Tech.*, **18**, 523-545
- Stephan, K., *Wärmeübertragung beim Kondensieren und beim Sieden*. Springer-Verlag, Berlin 1988.
- Szelag, H. e Zwierzykowski, W, 1984. “Lanolin Purification by Molecular Distillation”, *Przem Chem*, 63, **5**, 255-257.
- Szelag, H. e Zwierzykowski, W, 1983. “The Application of Molecular Distillation to Obtain High-Concentration of Monoglycerides”, *Fett. Wiss. Technol.*, 85, **11**, 443-446.
- Szelag, H. e Zwierzykowski, W, 1983. “Fractionation of Dimers of Fatty-Acids by the Methods of Molecular Distillation”, *Przem. Chem.*, 62, **6**, 337-338.
- UIC, Inc., GmbH. Catálogo de Equipamento de Destilação Molecular.
- Welty, J.R., et.al., 1976. *Fundamental of Momentum, Heat and Mass Transfer*. John Wiley and Sons, NY.
- Yamane et.al., 1992. “Production of N-3 Polyunsaturated Fatty Acid-Enriched Fisa Oil by Lipase-Catalyzed Acidolysis without Solvent”, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 69, **11**, 1104-1107.

# APÊNDICE

---

## PRINCIPAIS APLICAÇÕES DA DESTILAÇÃO MOLECULAR

---

## **PRINCIPAIS APLICAÇÕES DA DESTILAÇÃO MOLECULAR**

A seguir, estão apresentados os principais produtos que podem exigir a destilação molecular (UIC).

### **Produtos farmacêuticos**

Fermentos.

Antibióticos.

Vitaminas naturais e sintéticas.

Ésteres de amino ácidos.

Derivados de glucose.

Ésteres de terpenos.

Intermediário da ranitidina.

### **Produtos químicos**

Álcoois superiores.

Éteres glicólicos.

Herbicidas.

Inseticidas.

Hidrocarbonetos halogenados.

Óleos de silicone.

Detergentes.

## **Materiais plásticos**

Resinas epóxicas.

Óleos epoxidizados.

Isocianatos.

Plastificantes.

Estabilizantes.

Terpentinos e ceras.

## **Derivados de petróleo**

Óleos de parafina.

Óleos lubrificantes.

Resíduos de óleos crus com ponto de ebulição acima de 700 °C.

## **Óleos e gorduras**

Destilação de mono e diglicerídeos.

Ácidos graxos e derivados.

Dímeros de ácidos graxos.

Purificação de óleo de peixe.

Álcoois graxos.

## **Alimentos**

Aromas concentrados.

Derivados de açúcar.

Concentrado biocatalítico de café, chá e cacau.

## **Cosméticos**

Ácidos graxos de lanolina.

Álcoois de lanolina.

Extrato de algas, flores e raízes.

Óleos voláteis e essências.

## **Análises químicas**

Isolamento de produtos ou frações de produtos para análises químicas.