

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**ANÁLISE DO DESEMPENHO DE PLANTAS DE
EXTRAÇÃO DE ÓLEO CONVENCIONAIS E DE
PROCESSOS SUPERCRÍTICOS**

EDINARA ADELAIDE BOSS

ORIENTADOR: PROF. DR. RUBENS MACIEL FILHO

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

FEVEREIRO 2000

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

B653a	Boss, Edinara Adelaide Análise do desempenho de plantas de extração de óleo convencionais e de processos supercríticos / Edinara Adelaide Boss.--Campinas, SP: [s.n.], 2000. Orientador: Rubens Maciel Filho Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. 1. Extração com fluido supercrítico. 2. Extração por solventes. 3. Soja. I. Maciel Filho, Rubens. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.
-------	---

Dedicatória

Aos meus pais Gunther Boss e
Marina Schwartz Boss, ao meu
irmão Gunther Ewald Boss e ao
apoio de Claudio Roberto Gallo.

AGRADECIMENTOS

1. Ao Departamento de Processos Químicos (DPQ) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) pelo fornecimento de toda estrutura necessária ao desenvolvimento deste trabalho.
2. Aos integrantes do Laboratório de Otimização Projeto e Controle Avançado (LOPCA) e do Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) pela colaboração na realização do projeto, sobretudo a Claudia Jovita G. Vasconcelos pelos ensinamentos referentes ao „HYSYS“.
3. À Universidade Regional de Blumenau em nome do Dr. Antônio André Chivanga de Barros e de Cíntia Soares.
4. Ao meu orientador Professor Rubens Maciel Filho pela amizade e compreensão.
5. Em especial à Marcela Mota de Souza pelo seu coleguismo, compreensão e colaboração efetiva na realização deste trabalho.
6. Ao suporte emocional oferecido por Maria Pureza Alves dos Santos e por Leci Terezinha dos Santos Pimenta Assoni.
7. À CEVAL pelas informações fornecidas, sobretudo colaboração do Engenheiro Décio Tily May.
8. À CAPES pelo apoio financeiro, sem o qual não seria possível a realização do mestrado.

“O nascimento de todos é igual, as obras que fazem os homens diferentes”.

A extração convencional (hexano) e o processo supercrítico são duas formas de obter óleos vegetais e produtos com alto valor agregado. A extração de óleo de sementes é tradicionalmente baseada no uso de solventes orgânicos. Hoje em dia, o método mais utilizado é o processo de extração por hexano. A tecnologia de fluidos supercríticos é uma alternativa viável de extração. É importante salientar que os óleos vegetais são fontes de produtos com alto valor agregado como uma variedade de vitaminas, pigmentos e lipídeos fosforados que são destruídos, ou não totalmente aproveitados no processo convencional a hexano e que poderiam ser mais apropriadamente recuperados no processo supercrítico.

Este trabalho mostra a análise da performance de ambas as plantas.

O processo supercrítico foi simulado baseado no programa desenvolvido por REZENDE, 1998, no qual utilizou-se um modelo determinístico baseado na descrição matemática proposta por SOVOVÁ et. al, 1994. A planta de extração convencional foi simulada em um simulador comercial. Os componentes da soja foram relacionados, em detalhes, na extração convencional. Ambas as plantas foram submetidas a uma análise de sensibilidade paramétrica, através de um planejamento fatorial, para analisar a influência das variáveis e suas interações.

Para o período da extração no processo convencional, todos os parâmetros analisados não têm variáveis com efeitos significantes. Exercem influência no processo a temperatura da soja na entrada do extrator e a quantidade de solvente. A extração supercrítica com dióxido de carbono apresenta três parâmetros interessantes a se determinar: diâmetro da partícula, velocidade superficial do solvente e temperatura de processamento. Antes da extração deve-se determinar o melhor diâmetro de partícula. A velocidade superficial e a temperatura de solvente devem ser controladas durante o processo de forma a maximizá-lo.

A extração com dióxido de carbono é melhor que o processo de extração convencional quando relacionado ao impacto ambiental e a qualidade do produto. Este sucesso mostra que a extração com dióxido de carbono é a melhor opção para obter óleo vegetal e produtos de alto valor agregado devido à flexibilidade operacional das plantas com fluidos supercríticos.

Palavras Chave: Extração Convencional, Processo Supercrítico, Soja.

ABSTRACT

Conventional extraction and supercritical process are two forms of obtaining vegetable oil and products with high value. Seed oil extraction is traditionally based on the use of organic solvents. The hexane extraction process is nowadays mostly used in the industry. Supercritical fluid technology may be a viable alternative to current extraction methods. It is important to highlight that vegetable oils are sources of large amounts of a great variety of vitamins, pigments and phospholipids that are destroyed, or not fully usable, in the conventional hexane extraction which can be more appropriately recovered with the supercritical processes.

This work shows the analysis of both plants performance.

The supercritical process was simulated based on the program developed by REZENDE, 1998, using a deterministic model based on the mathematical description proposed by SOVOVÁ et. al, 1994. The conventional plant was simulated in a commercial simulator. The soybean components were related in detail at the conventional extraction. Both of the plants were submitted to a parametric sensitivity analysis made by means of a complete factorial design to analyze the variable influences and the effect of operating variables as well as the impact of their interactions.

At the conventional process for the extraction period, none of the analyzed parameters are variables with significant effects. The soybean temperature in the extractor entrance, the solvent amount and temperature have significant influence in the process. The carbon dioxide supercritical extraction has three interesting parameter to determine: the particle diameter, the superficial solvent velocity and the process temperature. The best particle diameter should be stipulate before extraction. The superficial solvent velocity and the temperature to maximize the process can be controlled during the extraction.

The carbon dioxide extraction was better than the hexane conventional process when it is related to environmental side effects and quality products. This success display that the carbon dioxide extraction is the best option to obtain a vegetable oil and products with high value because the operational flexibility of the supercritical fluids plants.

Keywords: Conventional Extraction, Supercritic Process. Soy.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
EPÍGRAFE	iii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xi
ÍNDICE DE VARIÁVEIS	xii
CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	01
I.1. INTRODUÇÃO	01
I.2. OBJETIVOS	02
CAPÍTULO II: PLANTA DE EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS POR SOLVENTE	05
II.1. INTRODUÇÃO	05
II.2. SOLVENTES PARA EXTRAÇÃO DE OLEAGINOSAS: CARACTERÍSTICAS E TIPOS	05
II.3. EXTRAÇÃO CONVENCIONAL DE ÓLEO POR HEXANO	07
II.3.1. TIPOS DE EXTRATORES QUE UTILIZAM HEXANO	09
II.3.2. ETAPAS ENVOLVIDAS NA PLANTA DE EXTRAÇÃO A HEXANO	12
II.4. EXTRAÇÃO COM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO	17
II.4.1. INTRODUÇÃO	17
II.4.2. CARACTERÍSTICAS DA EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA	18
II.4.3. PLANTA DE EXTRAÇÃO COM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO	19
II.5. COMENTÁRIOS INICIAIS	24
CAPÍTULO III: DESEMPENHO ENERGÉTICO DE PLANTAS INDUSTRIAIS	26
III.1. ANÁLISE ENERGÉTICA EM PLANTAS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL	26
III.1.1. PLANTAS CONVENCIONAIS DE EXTRAÇÃO	26
III.1.2. CONSUMO ENERGÉTICO EM PLANTA SUPERCRÍTICA	27
III.2. CONCLUSÕES	28
CAPÍTULO IV: MODELAGEM MATEMÁTICA PARA EXTRATOR DE ÓLEO VEGETAL A SOLVENTE	29
IV.1. INTRODUÇÃO	29
IV.2. MECANISMO DE EXTRAÇÃO	29
IV.3. MODELO PARA EXTRAÇÃO CONVENCIONAL COM HEXANO	31
IV.4. MODELO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA	35
IV.5. COMENTÁRIOS	39
	vi

CAPÍTULO V: SIMULAÇÃO DO PROCESSO CONVENCIONAL DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA E ANÁLISE DE SENSITIVIDADE PARAMÉTRICA	41
V.1. PLANEJAMENTO FATORIAL	41
V.2. SIMULAÇÃO E ANÁLISE DE SENSITIVIDADE PARAMÉTRICA APLICADA À EXTRAÇÃO CONVENCIONAL	46
V.2.1. ESPECIFICAÇÕES	46
V.2.2. EFEITOS	48
V.2.3. SIMULAÇÃO DA EXTRAÇÃO CONVENCIONAL (HEXANO) SIMPLIFICADA	50
V.2.4. SIMULAÇÃO E ANÁLISE DE SENSITIVIDADE PARAMÉTRICA APLICADA À EXTRAÇÃO CONVENCIONAL (ETANOL)	50
V.2.4.1. ANÁLISE DE SENSITIVIDADE PARAMÉTRICA	51
V.2.4.2. EFEITOS	52
V.3. COMENTÁRIOS SOBRE AS ANÁLISES DE SENSITIVIDADE PARAMÉTRICA	53
CAPÍTULO VI: SIMULAÇÃO E ANÁLISE DE SENSITIVIDADE PARAMÉTRICA APLICADA AO MODELO DE EXTRAÇÃO SUPERCRTICA	55
VI.1. ESPECIFICAÇÕES	55
VI.2. EFEITOS	55
VI.2.1. EFEITOS PRINCIPAIS	55
VI.2.2. EFEITO DA VELOCIDADE SUPERFICIAL DO SOLVENTE (U) COM O TEOR INICIAL DE ÓLEO NO MATERIAL SÓLIDO (X_0), TEOR DE ÓLEO NO SOLVENTE À ENTRADA DO EXTRATOR (Y_0) E DIÂMETRO DA PARTÍCULA DO MATERIAL SÓLIDO (d_p)	59
VI.2.3. EFEITO DO TEOR INICIAL DE ÓLEO NO MATERIAL SÓLIDO (X_0) COM O TEOR DE ÓLEO NO SOLVENTE À ENTRADA DO EXTRATOR (Y_0) E DIÂMETRO DA PARTÍCULA DO MATERIAL SÓLIDO (d_p), E O EFEITO DO TEOR DE ÓLEO NO SOLVENTE À ENTRADA DO EXTRATOR (Y_0) COM O DIÂMETRO DA PARTÍCULA DO MATERIAL SÓLIDO (d_p)	62
VI.2.4. COMENTÁRIOS DA ANÁLISE DE SENSITIVIDADE PARAMÉTRICA	65
VI.2.5. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA SOLUBILIDADE NA EXTRAÇÃO SUPERCRTICA	65

SUMÁRIO

CAPÍTULO VII: CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	66
VII.1. EXTRAÇÃO CONVENCIONAL VERSUS EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA	66
VII.2. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
APÊNDICE A A SOJA	75
APÊNDICE B ESTRUTURAS DE COMPONENTES QUE FORMAM A SOJA	83
APÊNDICE C TECNOLOGIA <i>PINCH</i>	95

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA II.3.1.	Etapas de preparo dos grãos para extração. Adaptado de REZENDE, 1998.	13
FIGURA II.3.2.	Planta convencional de extração de óleo de soja à hexano realizada num simulador comercial denominado <i>HYSYS</i> . <i>Mixer</i> é um misturador, <i>heater</i> é um aquecedor, <i>flash</i> é utilizado para separar as fases líquida e vapor, <i>cooler</i> é um resfriador, onde o conjunto <i>flash</i> condensador e <i>cooler</i> representam o condensador.	17
FIGURA II.4.1.	Representação esquemática de uma planta contínua de extração de oleaginosas com dióxido de carbono supercrítico. EXT-1: Extrator; S-1: Separador; P-1: bomba para reciclar CO ₂ ; E1 e E2 resfriadores de CO ₂ ; E3: é aquecedor de CO ₂ ; E4: resfriador de CO ₂ ; K-1: Compressor de fluido refrigerante.	20
FIGURA IV.4.1.	Representação esquemática do extrator semi-contínuo de óleo de sementes. O leito de sólidos permanece fixo enquanto o solvente escoar continuamente.	37
FIGURA IV.4.2.	Efeitos da vazão de solvente da quantidade de solvente na quantidade de óleo extraída para uma dada massa de sólidos submetida à extração. Faixa granulométrica 4. Adaptado de SOVOVÁ et. al, 1994).	38
FIGURA IV.4.3.	Efeito da dimensão das partículas do sólido sob extração no consumo de solvente e na quantidade de óleo extraída para de uma dada massa de sólidos. Adaptado de SOVOVÁ et. al, 1994.	39
FIGURA V.2.1.1.	Extração e sistema de remoção do solvente da micela. DT: dessolventizador-tostador da torta; EVAP 1: primeiro estágio do evaporador; EVAP 2: segundo estágio de evaporação, M1: misturador 1, M2: misturador 2	46
FIGURA V.2.2.1.	Efeito percentual com relação a quantidade de triglicerídeos extraídos	48
FIGURA V.2.4.1.	Efeito percentual com relação a quantidade de triglicerídeos extraídos	52
FIGURA VI.2.1.1.	Efeito percentual no teor de óleo no sólido numa posição 005 m afastada da entrada do extrator com tempo de amostragem de 200s.	56
FIGURA VI.2.1.2.	Efeito percentual no teor de óleo no solvente numa posição 0.05m afastada da entrada do extrator com tempo de amostragem de 200s.	56

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA VI.2.2.1.	Efeito percentual no teor de óleo no sólido numa posição 0.05 m afastada da entrada do extrator com tempo de amostragem de 200s.	60
FIGURA VI.2.2.2.	Efeito percentual no teor de óleo no solvente numa posição 0.05m afastada da entrada do extrator com tempo de amostragem de 200s.	60
FIGURA VI.2.3.1.	Efeito percentual no teor de óleo no sólido numa posição 0.05 m afastada da entrada do extrator com tempo de amostragem de 200s.	63
FIGURA VI.2.3.2.	Efeito percentual no teor de óleo no solvente numa posição 0.05m afastada da entrada do extrator com tempo de amostragem de 200s.	63

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA II.3.1.	Dados e emissão de poluentes para produção de óleo de soja, óleo de rícino e óleo de girassol. Adaptado de BATTISTONI e FAVA, 1984.	08
TABELA II.3.2.	Emissão de fatores para girassol, soja e óleo de rícino. aldeídos, ácidos graxos e carbono orgânico total avaliados como g por mg de sementes processadas. Adaptado BATTISTONI e FAVA, 1984.	09
TABELA II.4.1.	Comparação de óleos de soja extraídos com hexano e com CO ₂ (P=8000 psi e T= 50°C). Adaptado de FRIEDERICH et. al, 1982.	21
TABELA II.4.2.	Índice AOCS – de cor para óleos de caroço de algodão crus (Pressão = 7000 psi, temperatura = 80°C). Adaptado de KUK e HRON, 1994. “R”= vermelho e “Y” = amarelo.	21
TABELA II.4.3.	Conteúdo de fósforo e gossipol em óleos crus de caroço de algodão extraídos por CO₂ supercrítico e co-solventes (Pressão é 7000 psi e a temperatura é de 80°C) Adaptado de KUK e HRON, 1994.	22
TABELA II.4.4.	Quantidade de fósforo, tocoferol e ferro presente em diversos tipos de óleos em diferentes extração.	23
TABELA III.1.1.	Consumos médios de Energia Térmica e Elétrica envolvida na Extração de Óleo de Soja Convencional.	27
TABELA III.1.2.	Consumo de utilidades quentes e frias e de energia elétrica para plantas de extração supercrítica de óleo de soja proposta por REVERCHON e OSSÉO, 1994 [adaptado de REVERCHON e OSSÉO, 1994, admitindo-se que cada tonelada de soja resulte em 190 Kg de óleo].	27
TABELA V.1.1.	Valores de um planejamento fatorial com 4 variáveis em dois níveis.	42
TABELA V.1.2.	Resultados do planejamento fatorial.	44
TABELA V.2.1.1.	Variáveis submetidas à análise de sensibilidade.	47
TABELA V.2.1.2.	Variáveis submetidas à segunda análise de sensibilidade.	48
TABELA V.2.2.1.	Efeitos percentuais principais e de interação de acordo com a percentagem na saída do extrator de cada grupo de componentes que forma o óleo.	49
TABELA V.2.3.1.	Comparação entre diversos pacotes termodinâmicos na extração convencional de óleo de soja.	50
TABELA V.2.3.2.	Comparação entre as simulações utilizando diferentes solventes.	51

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA V.2.4.1.	Variáveis submetidas à análise de sensibilidade.	51
TABELA V.2.4.2	Variáveis submetidas à segunda análise de sensibilidade.	52
TABELA V.2.4.2.1	Efeitos percentuais principais e de interação de acordo com a percentagem na saída do extrator de cada grupo de componentes que forma o óleo.	53
TABELA VI.1.1.	Variáveis submetidas à análise de sensibilidade da extração convencional utilizando dióxido de carbono como solvente.	55
TABELA VI.2.1.1	Efeito percentual no teor de óleo no sólido numa posição 0.05 m afastada da entrada do extrator com tempo de amostragem de 200s.	56
TABELA VI.2.1.2	Efeito percentual no teor de óleo no solvente numa posição 0.05m afastada da entrada do extrator com tempo de amostragem de 200s.	57
TABELA VI.2.2.1	Efeito percentual no teor de óleo no sólido numa posição 0.05 m afastada da entrada do extrator com tempo de amostragem de 200s.	60
TABELA VI.2.2.2	Efeito percentual no teor de óleo no solvente numa posição 0.05m afastada da entrada do extrator com tempo de amostragem de 200s.	61
TABELA VI.2.3.1	Efeito percentual no teor de óleo no sólido numa posição 0.05 m afastada da entrada do extrator com tempo de amostragem de 200s.	63
TABELA VI.2.3.2	Efeito percentual no teor de óleo no solvente numa posição 0.05m afastada da entrada do extrator com tempo de amostragem de 200s.	64

LISTA DE VARIÁVEIS

a_p	Área superficial das partículas por volume de leito
CDE	Coeficiente de distribuição no equilíbrio
c	Coeficiente da expressão geral para equação diferencial parcial
cp_1	Capacidade calorífica do componente 1
D_m	Coeficiente de dispersão axial
D_t	Diâmetro do leito
D_z	Coeficiente de dispersão axial
d	Coeficiente da expressão geral para a equação diferencial parcial (capítulo V)
d	Diferença entre duas observações correspondentes ao i-ésimo ensaio (capítulo VI)
dp	Diâmetro da partícula
F_1	Fluxo mássico do componente 1 (Kg/h)
$f(x)$	Função da concentração residual
H	Entalpia (KW)
$J(X,Y)$	Taxa de extração
k_s	Coeficiente global de transferência de massa com base na fase sólida
L_a	Altura do leito
N	Número de experimentos para o planejamento fatorial completo (capítulos VI e VII)
n	Massa de sólidos livres de óleo
niv	Número de níveis em que se avalia as variáveis do planejamento
Pe	Número adimensional de Peclet
PRATOS	Números de pratos no extrator
P SOJA	Pressão da soja na entrada do extrator
P SOLV	Pressão do solvente na entrada do extrator
QUEDA P	Queda de pressão no extrator
Q_1	Fluxo de calor do componente 1
Q^a	Taxa de fluxo volumétrico por mg de sementes processadas ($Nm^3/h\ mg$)
Re	Número adimensional de Reynolds
S	Parâmetro de transferência de massa para a fase sólida
Sh	Número adimensional de Sherwood
Sc	Número adimensional de Schmidt
s	Desvio padrão
s_i	Desvio padrão do componente i
T	Temperatura ($^{\circ}C$)
T_f	Temperatura final
T_i	Temperatura inicial
T SOJA	Temperatura da soja na entrada do extrator
T SOLV	Temperatura do solvente na entrada do extrator
TOC	Carbono orgânico total ($CH_4\ mg/N\ m^3$)
T	Tempo (segundos)

LISTA DE VARIÁVEIS

T_{lim}	Tempo mínimo necessário para que solvente não saturado chegue a uma posição
U_s	Velocidade superficial do solvente
U_{si}	Velocidade superficial inicial do solvente
U_s'	Velocidade superficial adimensional
U	Velocidade superficial do solvente (capítulo VII)
Var	Número de variáveis analisadas no planejamento fatorial
$\hat{v}_i$	Variância para a variável i
X	Concentração de óleo (gramas de óleo/ gramas de sólidos)
X	Fração mássica de óleo na micela da fase “bulk” (capítulo V)
X	Teor de óleo nas sólidos (capítulo VII)
X_k	Concentração residual crítica de óleo (Kg de óleo/ Kg de sólidos livres de óleo)
$X_0=x_0$	Teor inicial de óleo na entrada do extrator (capítulo VII)
x_p	Fração mássica de óleo na micela estagnada no interior dos sólidos
Y	Teor de óleo no solvente
Y_i	Valor da concentração do solvente para um tempo inferior a t_{lim}
Y_r	Solubilidade do óleo no solvente
y	Valor da variável dependente determinada numericamente
y	Teor de óleo no solvente (capítulo VII)
$y(x)$	Valor exato da variável dependente
z	Coordenada axial do extrator
z'	Coordenada axial adimensional do extrator
Δ	Variação
ρ_s	Densidade do sólido (Kg/m^3)
ρ_f	Densidade do dióxido de carbono (Kg/m^3)

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

I.1. INTRODUÇÃO

A agricultura, no Brasil, proporciona uma grande produção de grãos oleaginosos. Esta disposição farta de matéria-prima para indústria de fabricação de óleos vegetais faz com que a pesquisa nesta área torne-se atraente, especialmente no que se refere à otimização do processo, obtenção do produto com qualidade diferenciada e com altos valores agregados.

Dentre os grãos ofertados às agroindústrias encontram-se a soja, o algodão, o milho, entre outros. Entretanto, este tipo de indústria é pouco eficiente na produção de óleos comestíveis e no aproveitamento de uma grande variedade de óleos vegetais com outras finalidades, por exemplo, como fonte de hidrocarbonetos para indústria química e como fonte energética.

Desde as primeiras décadas deste século, a extração de óleos vegetais por solvente mostrou-se mais interessante que a extração de óleo através do uso de prensas, processo usado desde a antiguidade. O assunto referido será comentado com mais detalhes no capítulo II. Desde o início, o solvente mais utilizado foi a fração hexana do petróleo que, no entanto, traz vários inconvenientes, como ser extraída de uma fonte não renovável de matéria-prima, ser tóxica e inflamável.

Tem-se estudado vários solventes para substituir o hexano, no entanto, o fator custo e a pouca atenção aos danos ambientais e de saúde ocupacional tem prevalecido na definição da escolha dos processos industriais.

Nos últimos dez anos intensificou-se o estudo do dióxido de carbono, em condições supercríticas, por ter atrativos para extração de produtos naturais como: baixas temperaturas, atoxidade, estabilidade química (inclusive à oxidação), disponibilidade, baixo custo e menor proporção de fosfolípidos (segundo LIST et al, 1993, causa cor escura no óleo quando este é aquecido) que o obtido pelo processo convencional com hexano (MANGOLD, 1983).

A extração supercrítica é muito utilizada para descafeinação de sementes de café e extração de lúpulo e tabaco, porém, até o momento, não se tem mostrado ser economicamente viável quando comparada com o processo convencional.

A dificuldade em substituir a extração de óleos com solvente hexano pela extração com dióxido de carbono supercrítico está na construção de equipamentos para operar em elevadas pressões e na ausência de dados operacionais que propiciem estudos mais apropriados de procedimentos que possam viabilizar economicamente o processo. Deste modo, restringe-se o processo de extração com dióxido de carbono supercrítico à extração de substâncias com elevados valores agregados e em processos descontínuos com capacidade relativamente baixa, se comparada à do processo convencional com hexano.

Manipulando-se a temperatura e a pressão tem-se o controle de solubilidades, tipos de produtos formados e taxas de reação em amplas faixas, o que se constitui em informações importantes para a definição de políticas operacionais adequadas.

Hoje em dia, sente-se a falta de modelos que permitam avaliar condições ótimas de operação para cada um dos processos de extração, inclusive por solvente, mesmo este tendo sido utilizado há dezenas de anos.

I.2. OBJETIVOS

Tradicionalmente, os óleos vegetais têm sido extraídos com hexano, um petroderivado, que além das questões políticas que envolvem seu custo, tem inconvenientes diretamente relacionados com a qualidade dos produtos gerados, com a periculosidade no ambiente de produção, com impacto ambiental e com custos de processamento. É importante que se diga que os óleos vegetais são importantes fontes de produtos com altos valores agregados (GODOY e RODRIGUES AMAYA, 1994) como uma variedade de vitaminas, pigmentos e lipídios fosforados que ou são destruídos ou não totalmente aproveitados no processo convencional a hexano e que poderiam ser mais apropriadamente recuperados no processo supercrítico.

Os triglicerídeos dos óleos vegetais são ainda uma importante fonte renovável de energia e de matérias primas para indústria oleoquímica (CUPERUS et al, 1996, FORTES e BOUGH, 1994) que poderia eliminar os prejuízos ecológicos dos petroderivados e ainda viabilizar a utilização de altas pressões durante o processo extrativo, considerando-se que

estas altas pressões poderiam ser requeridas em etapas subseqüentes de processamentos químicos e físicos do óleo extraído.

O processo supercrítico, entretanto, requer melhoramentos para que a sua utilização, em processos que geram produtos com alto valor agregado, não atinja custos muito elevados e torne-se economicamente viável. Atualmente, para que se opere continuamente, são necessários vários e volumosos extratores supercríticos semi-contínuos para que se compensem as dificuldades de processar continuamente, sob elevadas pressões, grandes volumes de oleaginosas.

Teorias mais apropriadas para lidar com meios porosos apareceram nas últimas décadas e, pelo que se pode perceber (REZENDE, 1998), estas teorias ainda não foram exploradas para se modelar os efeitos “anômalos” que os primeiros pesquisadores perceberam para o processo extrativo em questão.

O processo de extração convencional será simulado em um simulador comercial para que a planta seja analisada através de um estudo das variáveis do processo. Pretende-se obter informações à respeito dos produtos obtidos pelos dois tipos de extrações (extrações convencional e supercrítica) de forma que sejam fornecidos subsídios que permitam direcionamento e adequação de cada procedimento de extração.

O primeiro passo será avaliar o funcionamento geral da planta de extração convencional de óleos vegetais através de simulação no “HYSYS”, executando melhoramentos nestas e realizando uma análise de sensibilidade paramétrica para avaliação das variáveis do processo juntamente com a interação ocorrida entre estas. Além da análise de desempenho da planta de extração convencional de óleo de soja com solvente hexano, será feita uma análise da mesma planta utilizando um outro solvente.

O segundo passo será a compreensão do processo supercrítico, no qual será utilizado um programa baseado no programa desenvolvido por REZENDE, 1998, com o intuito de fazer uma apreciação com relação às variáveis do processo e suas interações.

Por fim, serão proferidos comentários sobre cada uma das simulações, evidenciando o desempenho de cada planta e a influência das variáveis e suas interações dentro do processo de extração de óleo de soja.

CAPÍTULO II: PLANTA DE EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS POR SOLVENTE

II.1. INTRODUÇÃO

Nas primeiras décadas do século XX utilizavam-se prensas para extração de oleaginosas. Embora estas extraíam um óleo de boa qualidade, deixavam resíduos no material sólido. Tais resíduos implicavam na perda de óleo, afetando a qualidade da torta, que é também um dos produtos efluentes do extrator.

O estudo da extração de óleos de sementes é complicado pelo fato que a extração total do material varia em quantidade e depende do solvente e de outros fatores como a umidade da matéria-prima, que pode alterar a remoção de fosfatídeos (KARNOFSKY, 1949).

No caso de extração por solvente têm-se resíduos inferiores a 1%, que é índice, pelo menos, cinco vezes menor do que com o uso da prensa.

Devido às implicações políticas, econômicas e legislação cada vez mais rígida ao se tratar de produtos alimentícios com resíduos tóxicos, levou-se à proposição de outros solventes como extratores de oleaginosas como: etanol, tricloro etileno, pentano supercrítico, dióxido de carbono e outros. Vários solventes foram testados, mas o mais atrativo até então é o dióxido de carbono supercrítico que já é muito utilizado na extração de produtos com alto valor agregado. O hexano continua sendo o solvente mais utilizado na atualidade porque o custo do equipamento necessário para extração supercrítica ainda é muito alto.

II.2. SOLVENTES PARA EXTRAÇÃO DE OLEAGINOSAS: CARACTERÍSTICAS E TIPOS

O fato do solvente solubilizar triglicerídeos e esta solubilidade ser função da temperatura e da pressão, apresenta facilidades de recuperação e é de extrema importância para a seleção do solvente a ser usado na extração de óleos de sementes oleaginosas.

O solvente deve ser atóxico para os trabalhadores na indústria e nos produtos finais. A seletividade tem grande importância e depende da oleaginosa que se extrai e do produto

final desejado (óleo com triglicerídeos e sem fosfatídeos, ácidos graxos livres, pigmentos e ceras).

O solvente deve ser não inflamável e estável, devido às inúmeras reciclagens e exposição à luz, calor e umidade por tempo considerável; caso contrário pode-se afetar a qualidade do óleo.

Dentre os hidrocarbonetos naftênicos, o hexano foi o que melhor se adaptou às exigências da indústria de extração de óleo vegetal, sendo responsável por quase a totalidade do óleo extraído, hoje no mundo.

Tentou-se utilizar o tricloroetileno como solvente, devido aos elevados riscos de incêndios e explosões nas plantas com hexano. O sucesso não foi alcançado e um dos motivos foi o alto investimento necessário. O problema dominante foi com a torta de sólidos, que quando utilizada na alimentação de animais, provoca hemorragia interna devido ao cloro remanescente.

Uma outra tentativa de solvente foi o etanol, que tem a vantagem de produzir um óleo de coloração clara e de não haver necessidade de refino, como no processo com hexano. Em contrapartida, o etanol tem um custo superior ao hexano, além de maior calor latente de vaporização.

Recentemente, LANÇAS et. al.(1995) tentaram utilizar o pentano supercrítico como solvente na extração de óleos vegetais. Os experimentos foram feitos em um equipamento de extração convencional, mas, neste caso, é necessário muita prudência, pois a pressurização do pentano à quente é muito perigosa. Como resultado, obteve-se um óleo de cor mais escura do que o extraído com hexano, por causa da alta temperatura de processamento (cerca de 200°C). Uma solução apresentada foi a adição de dióxido de carbono supercrítico (trabalha em temperatura mais brandas) ao pentano.

O uso de um co-solvente pode aumentar a afinidade da mistura para campos polares que tem pouca solubilidade.

O dióxido de carbono é encontrado em abundância, provindo de fontes renováveis e é inofensivo em produtos alimentícios. O grande impasse encontra-se na ausência de equipamentos capazes de processar continuamente grandes quantidades de oleaginosas sob

elevadas pressões , assim como as legislações pouco rigorosas no controle de resíduos tóxicos em produtos alimentícios.

Entretanto, o dióxido de carbono é um agente de extração com maior potencial que o hexano.

II.3. EXTRAÇÃO CONVENCIONAL DE ÓLEO POR HEXANO

A fração de hidrocarbonetos comumente chamada hexano tem conteúdo de n-hexano variando entre 45 e 90%. Outros constituintes em proporções significativas são o 2- e 3-metil pentano, o metil ciclopentano e o ciclohexano.

Segundo BATTISTONI e FAVA (1984), o processo de manufaturamento do óleo com hexano resulta em gases efluentes para atmosfera contendo grande quantidade de poluentes como é ilustrado na tabela II.3.1. Dentre estes poluentes encontram-se, principalmente, os aldeídos e os ácidos graxos livres. Existem também outros compostos orgânicos que são poluentes, mas estes se apresentam em quantidades reduzidas. Estas emissões podem ser classificadas de acordo com a operação:

- Alta à média concentração de emissão – são resultantes dos processos caracterizados pelas modificações físico-químicas correspondendo aos aquecedores na retirada do solvente da farinha e os secadores.
- Concentração de emissão de baixa à nula – resultante do processo mecânico de limpeza das sementes e manufaturamento da farinha.

TABELA II.3.1: Dados e emissão de poluentes para produção de óleo de soja, óleo de rícino e óleo de girassol. Adaptado de BATTISTONI e FAVA (1984).

Tipo	Temperatura (°C)	Q ^a (Nm ³ /h x mg)	Água contida (g/Nm ²)	TOC (CH ₄ mg/Nm ³)
Soja				
Aquecedores	40	5.70	traços	traços
Dessolventizador	57	2.00	200	300-760
Secador	50	2.00	traços	70-100
Óleo de rícino				
Dessolventizador	57	1.00	150	1600
Girassol				
Aquecedores	68	0.29	180	230-312
Dessolventizador	88	0.40	1200	1950
'dryer cooler'	75	0.45	600	580-950
Ciclones	35	0.50	80	70-100

Q^a = taxa de fluxo volumétrico por mg de sementes processadas

TOC = Carbono Orgânico Total

Na tabela II.3.2 encontra-se fatores de emissão para o óleo de soja, girassol e óleo de rícino.

TABELA II.3.2 Fatores de emissão para girassol, soja e óleo de rícino. Aldeídos, ácidos graxos e carbono orgânico total avaliados como g por mg de sementes processadas. Adaptado de BATTISTONI e FAVA (1984).

Tipos	Aldeídos (g/mg)	Ácidos graxos (g/mg)	TOC (CH ₄ g/mg)
Girassol (Itália)	86	71	348
Girassol	90	48	308
Soja	60	133	330
Óleo de Rícino	42	43	330

II.3.1.TIPOS DE EXTRATORES QUE UTILIZAM HEXANO

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

- Movimentar grandes volumes de sólidos, promovendo um tempo de retenção variando de 30 minutos a 120 minutos;
- Contatar os grandes volumes de sólidos com volumes igualmente grandes de solvente;
- Separar, após a extração, os sólidos do solvente de modo a minimizar o arraste de solvente.

Os extratores a solvente podem ser agrupados em extratores por percolação e extratores por imersão.

Extratores por Percolação

No extrator por percolação, o solvente líquido ou a micela (mistura solvente-óleo) é bombeado sobre um leito de flocos (matéria prima em forma de lâminas), percola o leito e sai

ao fundo através de placas perfuradas ou telas de sustentação. Uma outra forma de extração por percolação é com a entrada do solvente ou micela pela base do extrator e sendo retirado pelo topo do mesmo.

O sucesso deste tipo de extrator está no menor volume que ocupa na planta de extração, pois o leito percolado é mais compacto que o de sólidos dispersos no extrator por imersão.

A drenagem do solvente em sistemas por percolação é também mais simples de ser realizada mecanicamente que em sistemas por imersão. Logo a seguir encontram-se os tipos mais comuns de extratores por percolação.

Extrator Rotatório

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

Extrator a Corrente e Cestos

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

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

Extrator de Correias Perfuradas

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

Extrator tipo Filtro

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

Extratores por Imersão

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

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

Os extratores por imersão têm como vantagens:

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

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

II.3.2. ETAPAS ENVOLVIDAS NA PLANTA DE EXTRAÇÃO A HEXANO

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

Preparo Inicial das Sementes

Os grãos necessitam ser secos até uma umidade na qual possam ser armazenados sem perigo de deterioração.

Ao saírem do armazém, os grãos passam por uma série de equipamentos até serem submetidos à extração, como se mostra no diagrama da figura II.3.1. O objetivo dos preparos realizados é conseguir uma matéria-prima em condições de se realizar uma extração rápida e econômica. A escolha do método de preparo depende do tipo e qualidade da matéria-prima e das qualidades desejadas para os produtos finais.

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

Moer o material vegetal não só aumenta a área interfacial, como também, altera a parede celular de forma que seja quase permeável (SOVOVÁ et. al, 1994).

No caso da extração à partir de flocos têm-se a dependência no tempo de contato entre o volume e o solvente; no caso de extração de óleo à partir da farinha (pó) tem-se apenas a dependência do volume de solvente. O óleo extraído da farinha tem menor quantidade de fosfolipídeos que o óleo extraído de flocos, por causa da alta temperatura do

pré-tratamento. De acordo com o que foi dito anteriormente chega-se a conclusão de que uma opção de melhorar a qualidade do óleo cru é mudar a preparação das sementes para extração (SNYDER et. al, 1991).

Existem, porém, algumas operações comuns a várias sementes que são a seguir descritas.

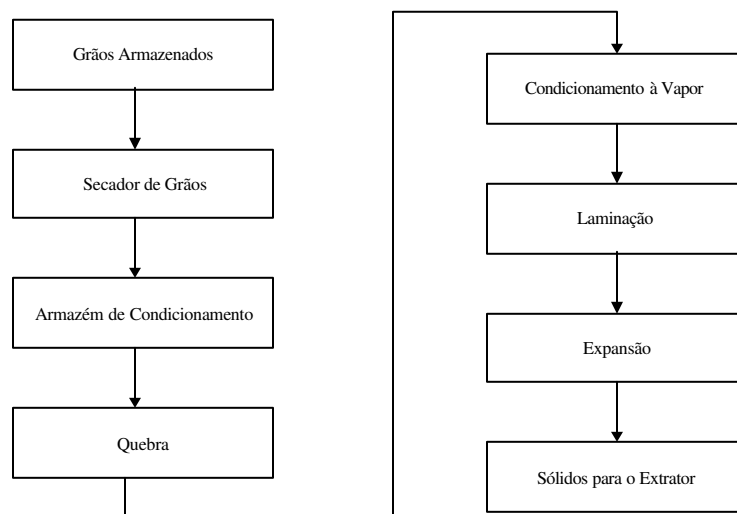


FIGURA II.3.1: Etapas de preparo dos grãos para extração. Adaptado de REZENDE, 1998.

Limpeza

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

Secagem

Os grãos são, em geral, secos e para posteriormente facilitar o descasque antes do beneficiamento. Isto porque as cascas têm conteúdos inferiores de óleo e proteína. Para um descasque eficiente, os grãos são secos até um teor de cerca de 10% de umidade e armazenados durante 1 a 5 dias para que haja equilíbrio de umidade no interior do grão.

Quebra dos Grãos

O objetivo da quebra é de reduzir as dimensões do material sólido para facilitar os processos subseqüentes de condicionamento e laminação, além de permitir a separação das cascas.

A quebra dos grãos se faz, em geral, em dois pares de rolos estriados e rotativos.

Descasque

Para o descasque dos grãos, existem atualmente três métodos mais utilizados:

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

Condicionamento

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

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

- Aglomeração das gotículas de óleo;
- Redução na viscosidade do óleo;
- Melhora na plasticidade do material a ser floculado;
- Aquecimento para extração em temperatura ótima.

Laminação

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

Expansão

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

Extração do Óleo

No extrator, o material sólido é contatado com o solvente, liberando ao final do processo extrativo micela (mistura óleo-solvente) e torta (sólidos extraídos mais solvente), cujos teores de solvente precisam ser removidos porque afetam a qualidade dos produtos.

Recuperação do Solvente do Óleo

O sistema de remoção do solvente da micela tem como elementos principais dois evaporadores (representados cada um por um aquecedor seguido de um *flash*) em série seguidos de uma coluna de dessorção (*stripping*), conforme a Figura II.3.2, à seguir.

A fonte de calor para o primeiro estágio de evaporação é o excesso de vapor de água e de vapor de solvente provindos do sistema de dessolventização dos flocos.

O segundo estágio do evaporador utiliza vapor de água como fonte de calor e, juntamente com o primeiro estágio, remove a maior parte do solvente. O restante do solvente, cuja eliminação é mais difícil, remove-se na coluna de dessorção.

O sistema de remoção do solvente opera sob vácuo. O solvente separado é bombeado para o tanque decantador de água. Esta água é oriunda tanto da coluna de dessorção quanto do dessolventizador de torta com injeção direta de vapor.

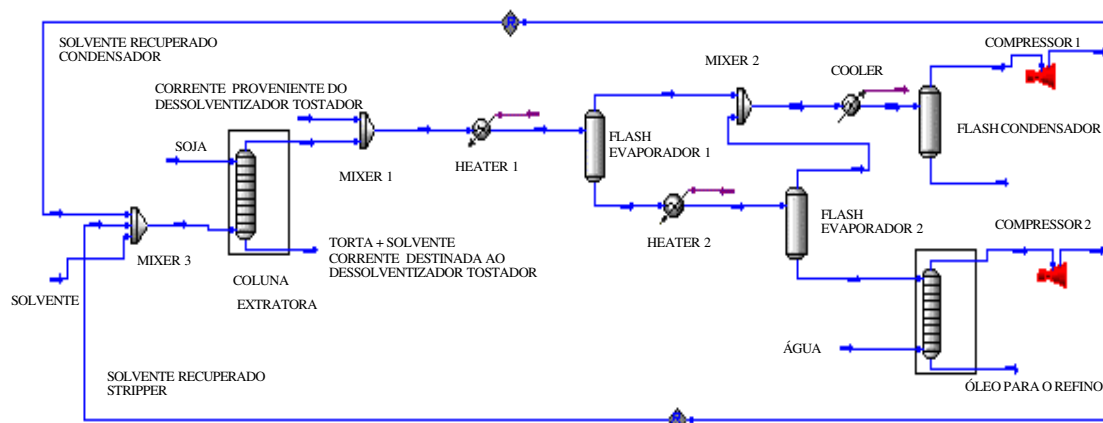


FIGURA II.3.2: Planta convencional de extração de óleo de soja à hexano realizada num simulador comercial denominado *HYSYS*. *Mixer* - misturador, *heater* - aquecedor, *flash* é utilizado para separar as fases líquida e vapor, *cooler* - resfriador, onde o conjunto *flash* condensador e *cooler* representam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

Remoção do Solvente dos Sólidos

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

II.4. EXTRAÇÃO COM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO

II.4.1. INTRODUÇÃO

Ao mesmo tempo em que desenvolvia-se a indústria do petróleo, os processos de extração foram sendo concebidos baseados em seus derivados, como é o caso do hexano para a extração de oleaginosas. No entanto, as sucessivas crises do petróleo ao final deste século, e

a busca de solventes menos nocivos ao homem, assim como a urgência de processos menos dispendiosos, fizeram intensificar as pesquisas de fluidos supercríticos, sobretudo para a extração de produtos naturais.

II.4.2. CARACTERÍSTICAS DA EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

Nas proximidades da região crítica, os fluidos não apenas são solventes eficazes para a extração de óleo de sementes, mas apresentam uma série de peculiaridades que os tornam mais vantajosos com relação aos solventes líquidos, comumente utilizados (REZENDE, 1998). São elas:

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

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

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

convencionais (hexano) (EGGERS et. al, 1985).

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

II.4.3.PLANTA DE EXTRAÇÃO COM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO

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

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

A figura II.4.1 mostra um esquema de extração supercrítica contínua idealizado por REVERCHON e OSSÉO, 1994.

Na figura II.4.1 o solvente entra em contato com sólidos devidamente preparados, no extrator (EXT-1); a partir daí, a mistura solvente/óleo (micela) é previamente resfriada em E1 ao trocar calor com o dióxido de carbono proveniente do separador S-1 e, novamente resfriada até a temperatura necessária para condensação do óleo por meio do resfriador E2. No separador S-1, o óleo é separado do dióxido de carbono por diminuição da temperatura, num processo isobárico.

O dióxido de carbono efluente do separador S-1 é conduzido à bomba P-1 que o envia ao trocador de calor E1 para ser preaquecido pela micela efluente do extrator. A

corrente de CO₂ preaquecida é, então novamente aquecida por E3 que a deixa nas condições necessárias para entrar no extrator EXT-1.

O óleo efluente do separador S1 é, em geral, de qualidade bem superior ao extraído na planta convencional a hexano. Na tabela II.4.1 confronta-se óleos extraídos de sementes de soja com hexano e com dióxido de carbono supercrítico. A quantidade de fósforo (fosfolipídeos), a quantidade de ferro, a quantidade de ácidos graxos livres e as perdas no refino são bem menores na extração supercrítica.

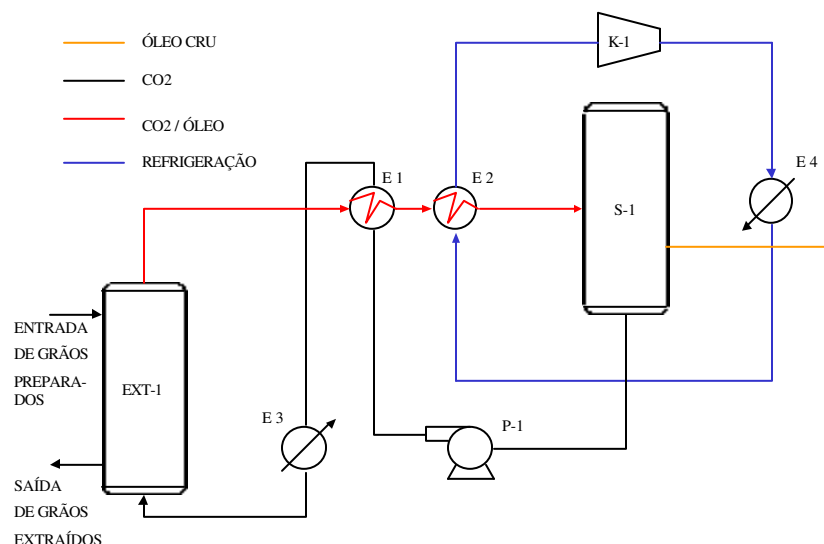


FIGURA II.4.1: Representação esquemática de uma planta contínua de extração de oleaginosas com dióxido de carbono supercrítico. EXT-1: Extrator; S-1: Separador; P-1: bomba para reciclar CO₂; E1 e E2 resfriadores de CO₂ / óleo; E3: é aquecedor de CO₂; E4: resfriador de CO₂; K-1: Compressor de fluido refrigerante. Adaptada de REVERCHON e OSSÉO, 1994.

Na tabela II.4.2 é mostrada a escala AOCS de cor para extração supercrítica, extração com etanol e extração supercrítica com etanol e com propanol como co-solventes, de óleo de caroço de algodão. Como se pode ver, o óleo extraído com dióxido de carbono puro é muito mais claro que o extraído com a adição de co-solventes ou com etanol puro.

Apresenta-se, na tabela II.4.3, as quantidades de fósforo e de gossipol (que é uma substância prejudicial), no óleo de algodão, extraídas pelo dióxido de carbono supercrítico puro e com a adição de co-solventes.

Pode-se verificar que o dióxido de carbono puro extrai a menor quantidade de fósforo e nenhum gossipol. A adição de etanol ou 2-propanol ao dióxido de carbono supercrítico leva à uma considerável extração de fósforo e a extração de pequenas proporções de gossipol.

TABELA II.4.1: Comparação de óleos de soja extraídos com hexano e com CO₂ (P=8000 psi e T= 50°C). Adaptado de FRIEDERICH et. al. (1982).

	HEXANO	CO ₂ SUPERC
ÓLEO RESIDUAL (%)	0.7	2.1
PERDAS NO REFINO (%)	1.9	0.6
ÁCIDOS GRAXOS LIVRES (%)	0.6	0.3
ÍNDICE DE PERÓXIDO (meq/kg)	< 0.1	< 0.1
NÃO-SAPONIFICÁVEIS (%)	0.6	0.7
Fe (ppm)	1.45	0.3
FÓSFORO (ppm)	505	45

TABELA II.4.2.: Índice AOCS – de cor para óleos de caroço de algodão crus (Pressão = 7000 psi, temperatura = 80°C). Adaptado de KUK e HRON, 1994. “R”= vermelho e “Y” = amarelo.

ÓLEO	SOLVENTE	ÍNDICE AOCS-DE COR
CRU	CO ₂ S.C.	0.2 R/1.0 Y
CRU	CO ₂ S.C. COM ETANOL	2.8 R/23.8Y
CRU	CO ₂ S.C. COM 2-PROPANOL	3.6 R/26.4 Y
CRU	ETANOL	56.0 R/70.0 Y
REFINADO	ETANOL	1.1 R/6.1 Y

É importante, neste ponto, que se atente para o fato de que o solvente (ou a combinação de solventes) ideal para uma dada extração de oleaginosa dependerá dos produtos e das qualidades que se deseja para tais produtos.

TABELA II.4.3: Conteúdo de fósforo e gossipol em óleos crus de caroço de algodão extraídos por CO₂ supercrítico e co-solventes (Pressão é 7000 psi e a temperatura é de 80°C) Adaptado de KUK e HRON (1994).

SOLVENTE	GOSSIPOL (%)	FÓSFORO (ppm)
CO ₂ S.C.	0.0	270
CO ₂ S.C./ETANOL	0.0228	570
CO ₂ S.C./2-PROPANOL	0.0207	573
ETANOL	1.37	876
2-PROPANOL	1.33	880

Os solventes líquidos (hexano e etanol, por exemplo), extraem, juntamente com os lipídeos, a maior parte dos compostos que afetam a qualidade das tortas, mas geram óleos que exigem etapas dispendiosas de tratamento e tortas com difícil eliminação do solvente.

O dióxido de carbono supercrítico, entretanto, quando associado a co-solventes adequados, pode extrair os compostos que afetam as qualidades da torta e do óleo, mas que por controles de temperatura e pressão (densidade) podem ser facilmente removidos do óleo extraído.

Um exemplo de produto obtido por extração com dióxido de carbono supercrítico, na Rússia, é o óleo de 'Sea Buckthorn'. Este óleo é utilizado como matéria-prima medicinal na produção de pomadas para queimadura, assim como no tratamento de câncer e produção de vitaminas, bem como, em cosméticos para tratamento de regeneração da pele e filtro Ultra Violeta (SOVOVÁ et. al, 1996).

A seguir apresenta-se a tabela II.4.4, que comprova que na extração com dióxido de carbono supercrítico tem-se menor quantidade de fósforo que na extração convencional com hexano.

TABELA II.4.4: Quantidade de fósforo, tocoferol e ferro presente em diversos tipos de óleos em diferentes extração.

Tipo	Método de extração	Tocoferol ($\mu\text{g/g}$)	Fósforo ^b (ppm)	Ferro ^c (ppm)
Soja	$^{\circ}\text{CO}_2$	900-1000	1-3	0.3
Soja	Hexano	1200-1500	500-600	0.7
Milho	$^{\circ}\text{CO}_2$	1200-1800	1-3	0.0
Milho	'expeller'	1500-1700	120	0.3
Algodão	$^{\circ}\text{CO}_2$	700	1-5	0.2
Algodão	'expeller'	920	380	1.9

^a CO_2 – extração 80°C , 12,000psi^bAOCS – método Ca 12-55^cAOCS – método Ca 15-75

A inversão da solubilidade decorre da competição entre os efeitos de diminuição da densidade (e da solubilidade) do solvente e de aumento da pressão de vapor do óleo com aumento da temperatura (REZENDE,1998).

Segundo CALVO e COCERO, 1997, a adição de um co-solvente constitui-se uma forma bastante interessante de operação para extrator supercrítico já que:

- O poder do dióxido de carbono supercrítico de solubilizar os lipídeos é aumentado e os custos operacionais diminuem com relação à operação com solvente puro.
- A operação do extrator em pressões abaixo do ponto de inversão é possibilitada e, em consequência, os custos fixos envolvidos na construção do extrator ficam sensivelmente diminuídos.

II.5. COMENTÁRIOS INICIAIS

Qualidade do óleo obtido

O hexano, etanol e o dióxido de carbono supercrítico apresentam-se os melhores frente aos outros solventes citados. O dióxido de carbono supercrítico é o único que não apresenta inflamabilidade e que atende às recomendações no que se refere a segurança no ambiente de trabalho, qualidade dos produtos e minimização do impacto ambiental e custos operacionais.

A escolha do solvente ou da combinação ideal de solvente está diretamente relacionado aos produtos, qualidades destes, finalidades e legislação vigente.

O dióxido de carbono supercrítico, quando puro (segundo STAHL,1986, puro porque contém mais de 80% de ésteres de ácidos linoleicos), extrai em maior proporção os lipídeos presentes nos grãos. Adição de um co-solvente apropriado pode levar a extração de outras substâncias que se deseja obter. O dióxido de carbono em condições supercríticas permite que se manipule a pressão e a temperatura de modo a refinar óleos extraídos ou não pelo processo supercrítico e ainda levar ao fracionamento (REZENDE, 1998).

Volume de produção

Com relação à extração supercrítica são necessários estudos para poder-se produzir em grande quantidade, pois a extração no momento encontra-se restrita a óleos de alto valor agregado em processos descontínuos de baixa capacidade. Já na extração convencional isto não ocorre, podendo-se até produzir mil toneladas diárias de óleo de sementes comuns (soja, milho, girassol...)

Consumo energético

No que diz respeito às comparações de consumo energético, estas baseiam-se na utilidade de modelos bastante superficiais que permitem análises só de ordens de grandeza. Levando-se em conta as etapas de processamento posteriores à planta de extração (degomagem, refino, branqueamento, etc), no que diz a custos fixos e operacionais, a viabilidade do processo supercrítico poderia depender da finalidade do óleo obtido. A utilização de co-solventes junto ao dióxido de carbono supercrítico a custos fixos menores, em pressões abaixo do ponto de inversão, pode reduzir o consumo energético. O ponto de inversão é a temperatura na qual ocorre o fenômeno de inversão da solubilidade que decorre da competição entre os efeitos da diminuição na densidade (e na solubilidade) do solvente e de aumento da pressão de vapor do óleo com o aumento da temperatura. Detalhes sobre o ponto de inversão podem ser encontrados em KING e BOTT (1993).

Perspectivas para a indústria de extração de óleos

Os pesquisadores que lidam com o processamento de oleaginosas não tem se voltado, a contento, para facetas tão relevantes desta indústria, quanto a otimização de modelos mais rigorosos e a introdução de análise de sensibilidade paramétrica para inserção da referida indústria na conjuntura que se apresenta para o próximo século (REZENDE,1998).

O processo de extração supercrítica é mais viável ou não de acordo com o objetivo do produto.

A sistemática da tecnologia *Pinch*, descrita em detalhes no apêndice C, visa a minimização dos gastos de energia, através do desenvolvimento de procedimentos que permitam integrar estruturas de plantas, identificando possíveis partes que possam ser melhoradas.

Em processos químicos são comuns serem manuseadas grandes quantidades de energia. Por causa disto, a melhor disposição de equipamentos, e utilização eficiente das formas de energia envolvidas são vitais na obtenção da melhor performance global de plantas químicas. Outro aspecto importante é a necessidade de constantes racionalizações dos recursos naturais e econômicos.

O retorno financeiro decorrente das modificações para minimizar os custos de energia, normalmente não excede doze meses. Isto parece atraente pelo fato das plantas químicas apresentarem custos amortizantes de aproximadamente dez anos.

O objetivo era apresentar as evoluções do processo convencional com o intuito de diminuir o consumo energético, e fazer avaliações do consumo de energia para a proposta de operação supercrítica para a extração do óleo de soja, tendo em vista uma vasta área de pesquisa na otimização de plantas com relação à energia. Devido à restrição de modelo termodinâmico que representasse bem a soja, o qual será explicado nos capítulos, esta etapa do trabalho não pôde ser realizada. No entanto, é apresentada uma comparação do consumo energético das plantas convencionais e supercríticas.

III.1. ANÁLISE ENERGÉTICA EM PLANTAS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL

III.1.1. PLANTAS CONVENCIONAIS DE EXTRAÇÃO

As evoluções no processo de extração com solvente hexano, desde a década de 50, foram lentas no que se refere ao custo do solvente e custo da energia, como pode-se observar na tabela III.1.1.

TABELA III.1.1: Consumos médios de Energia Térmica e Elétrica envolvida na Extração de Óleo de Soja Convencional.

	1950	1980	Possível
consumo médio de energia térmica (KJ/ tonelada de soja processada)	914 036,4	7 447 700,4	399 467,8
consumo médio de energia elétrica (KJ/ tonelada de soja processada)	-----	104 400	90 000

III.1.2. CONSUMOS ENERGÉTICOS EM PLANTA SUPERCRÍTICA

Na tabela III.1.2. encontram-se dados de uma planta de extração supercrítica com dióxido de carbono (seção II.4.3) otimizada energeticamente por tecnologia *Pinch* onde a separação do óleo foi feita via redução de temperatura. Excluindo os consumos da etapa de degomagem e secagem da lecitina (27082,56 KJ/ton de soja) dos valores de consumo da tabela III.1.1, pode-se notar que o consumo energético do processo supercrítico é da mesma ordem de grandeza daquele do processo convencional, podendo ser até mesmo inferiores à medida que aumenta a pressão de operação acima de 500 bar (REZENDE,1998).

TABELA III.1.2: Consumo de utilidades quentes e frias e de energia elétrica para plantas de extração supercrítica de óleo de soja proposta por REVERCHON e OSSÉO, 1994 [adaptado de REVERCHON e OSSÉO, 1994, admitindo-se que cada tonelada de soja resulte em 190 Kg de óleo].

Pressão (bar)	Utilidade quente (KJ/ton de soja)	Utilidade fria (KJ/ton de soja)	Energia Elétrica (KJ/ton de soja)
400	1 101 924	1 309 860	207 936
500	426 132	506 844	80 712
600	239 400	284 544	45 144

III.2. CONCLUSÕES

A tecnologia *Pinch* é de extrema utilidade em plantas industriais. Ela é utilizada para diminuição do custo energético que é parte representativa no custo operacional de uma planta de extração de óleo vegetal.

Conforme os valores descritos nas tabelas III.2.1-2 chega-se a conclusão que o consumo energético de uma planta de extração supercrítica de óleo de soja utilizando uma pressão acima de 500 bar é menor do que o consumo energético do processo convencional.

CAPÍTULO IV: MODELAGEM MATEMÁTICA PARA EXTRATOR DE ÓLEO VEGETAL A SOLVENTE

Neste capítulo serão apresentados dois modelos matemáticos, um para extração de óleo convencional e outro para o processo supercrítico. A seguir encontra-se uma parte introdutória do assunto referido.

IV.1. INTRODUÇÃO

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

Neste trabalho será apresentada a modelagem para o extrator de óleo vegetal a solvente com o objetivo de entender melhor o processo de extração convencional e supercrítica assim como de analisar os efeitos dos parâmetros operacionais do processo.

IV.2. MECANISMO DE EXTRAÇÃO

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

Em prol do citado acima tem-se desenvolvido mecanismos, que são apresentados a seguir.

Mecanismo da Lenta Dissolução do Óleo

KARNOFSKY (1949) afirmou que o óleo presente no interior de partículas de sementes pode ser dividido numa porção dissolvida no solvente estagnado e noutra porção não dissolvida. A resistência à extração estaria sobretudo, na dissolução do óleo não dissolvido, sendo a difusão do óleo dissolvido até o seio da micela um processo rápido.

Mecanismo de Escoamento Capilar

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

Constatações mais Recentes

NIEH e SNYDER (1991) revelaram que tempos de extração com farelos (pó) são menores em relação a flocos (partículas laminadas).

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

Como se pode perceber há necessidade de modelos mais rigorosos com parâmetros com significação física consistente.

IV.3. MODELO PARA EXTRAÇÃO CONVENCIONAL COM HEXANO.

Este modelo será detalhado com o intuito de demonstrar o quanto se necessita do desenvolvimento de um novo modelo que possa representar bem o sistema a ser utilizado, possibilitando então o uso deste nos processos atuais, sem necessitar de um número excessivo de hipóteses restritivas.

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

- o óleo é a única espécie química
- os poros das partículas sólidas têm dimensões que permitem o fácil acesso para o solvente
- a concentração da micela estagnada no interior dos poros está em equilíbrio termodinâmico com o óleo não dissolvido presente no interior dos poros do sólido
- o óleo dissolvido na micela dos poros transfere-se para a micela na fase contínua ao longo de todo o comprimento do extrator
- um gradiente de concentração se estabelece entre o solvente à entrada e o solvente à saída do extrator, uma certa dispersão axial do óleo.
- a razão entre o comprimento e o diâmetro do leito é elevada o suficiente para poder desprezar o gradiente radial de concentração
- a porosidade do leito é considerada constante e uniforme
- não há calor de mistura envolvido na dissolução do óleo e temperatura é constante e uniforme.

Formulação Matemática

Balanço de massa global numa seção infinitesimal (dz) do leito:

$$\frac{dU_s}{dz} = \frac{(1 - \epsilon_b)}{\epsilon_b} \cdot k_f \cdot a_p \cdot (x_p - x) \quad (\text{IV.3.1})$$

onde U_s é a velocidade superficial do solvente, z é a coordenada axial do extrator, ϵ_b é a porosidade do leito, k_f é coeficiente de transferência de massa, x é a fração mássica do óleo na micela na fase *bulk* e x_p é a fração mássica do óleo na micela estagnada.

No interior dos poros tem-se como condição de contorno $U_s = U_{si}$ em $z=0$.

As variáveis adimensionais são:

$$U'_s = \frac{U_s}{U_{si}}$$

$$t = U_{si} \cdot \frac{T}{L_a}$$

$$z' = \frac{z}{L_a}$$

Da equação (IV.3.1) tem-se:

$$\frac{dU'_s}{dz'} = \frac{(1 - \epsilon_b)}{\epsilon_b} \cdot (a_p \cdot L_a) \cdot \frac{Sh}{Pe} (x_p - x) \quad (\text{IV.3.2})$$

onde L_a é o comprimento axial do leito, Sh é o número de Sherwood ($k_f \cdot L_a / D$), Pe é o número de Peclet ($L_a \cdot U_{si} / D$) e D é a difusividade mássica do óleo.

O balanço de massa para o óleo contido na micela da fase contínua fornece a seguinte expressão após a dimensionalização:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\partial U'_s}{\partial z'} = \frac{Dz}{Dzi} \cdot \frac{Dzi}{Dmi} \cdot \frac{1}{Pe_i \cdot L_a} \cdot \frac{dp}{L_a} \cdot \frac{d^2 x}{dz'^2} + \frac{1 - \epsilon_p}{\epsilon_p} \cdot (a_p \cdot L_a) \cdot \frac{Sh}{Pe_i} \cdot (x_p - x) \quad (\text{IV.3.3})$$

onde Dz e Dm são coeficientes de dispersão axial.

Condições iniciais de contorno adimensionais impostas:

$x = x_i$ para $t = 0$ e para todo z

$$U'_s \cdot x - \left(\frac{Dz}{Dzi} \cdot \frac{Dzi}{Dmi} \cdot \frac{1}{Pe_i} \cdot \frac{dp}{L_a} \right) \frac{dx}{dz} = x_i$$

Para todo $z' = 0$ e para todo t' .

$$\frac{\partial x}{\partial z} = 0 \text{ para } z=1 \text{ e para todo o } t.$$

O balanço mássico de óleo para a micela contida no interior dos poros:

$$\frac{dx_p}{dt} \left[1 + \frac{1}{\epsilon_p} \frac{dn}{dx_p} \right] + \frac{1}{\epsilon_p} \frac{Sh}{Pe_i} \cdot (x_p - x) = 0 \quad (IV.3.4)$$

com a seguinte condição inicial:

$$x_p = x_{pi} \text{ para } t = 0 \text{ e para todo o } z.$$

A relação de equilíbrio entre o óleo residual presente nos *Pellets* de farelo de arroz e a concentração da micela estagnada nos poros é dada por:

$$n = 0.2032 X_p$$

Para outros tipos de sementes outro coeficiente numérico deve ser encontrado.

As equações (IV.3.2) e (IV.3.4) foram desenvolvidas a partir do método modificado de Euler e a equação (IV.3.3) foi desenvolvida a partir do método de Crank-Nicolson.

Análise de Sensitividade Paramétrica

MAJUMDAR et. al. (1995) investigaram os efeitos do número de Reynolds inicial baseado no diâmetro da partícula (Re_i), número de Schmidt inicial (Sc_i), porosidade do leito (ϵ_b), diâmetro do leito / diâmetro da partícula (D_t/d_p), altura do leito / diâmetro do leito

(L_a/D_t), relação entre a área superficial da partícula por volume de leito e a área de seção do leito ($a_p.L_a$), a concentração inicial do solvente (fração mássica, x_i) e o coeficiente de distribuição de equilíbrio (CDE).

Desta análise concluiu-se que os altos valores de Re_i associam-se com os maiores tempos de extração; menores valores para Sc estão ligados a menores tempos de extração entre os parâmetros com pouca influência ou que não puderem ser significativamente alterados; pode-se dizer também que altos valores de ϵ_b e $a_p.L_a$ e baixos valores de ϵ_p , D_t/dp , L/D_t e CDE estão associados com menores tempos de extração.

As altas taxas de transferência de massa estão associadas com altos valores de pico na concentração de óleos alcançados com altos valores de Re_i . Os altos valores de Sc_i estão associados com os altos valores de concentração de óleo na micela em ambas as fases (*bulk* e *poro*). O transporte convectivo de massa parece ser dominante sobre o transporte difusivo de massa para altos valores de Sc_i , mas o ideal é que haja equilíbrio entre o transporte convectivo e o difusivo de massa (MAJUMDAR et. al, 1995).

IV.4. MODELO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

A distribuição inicial do soluto dentro do substrato sólido afeta a seleção do modelo. O modelo físico proposto por SOVOVÁ et. al. (1994) mostra a existência de duas resistências à transferência de massa : a primeira localizada na mistura supercrítica e no controle do processo de extração antes da exaustão das células de óleo essencial quebradas; na segunda a parede não destruída das células e o controle permanecem em parte do processo. Estas hipóteses foram transferidas ao modelo em dois balanços de massa para fase sólida, um para o óleo essencial e outro para o óleo protegido pelas paredes das células. Os três balanços de massa podem ser resolvidos por integração numérica (REVERCHON,1997).

O modelo de extração adotado por SOVOVÁ et. al. (1994) consiste num leito fixo para os sólidos com o solvente escoando continuamente (figura IV.4.1). Admite-se que o perfil de velocidades seja plano (*Plug Flow*), que os efeitos térmicos sejam desprezíveis (operação isotérmica) e que a queda de pressão ao longo do leito seja negligenciável

(operação isobárica). Considera-se ainda que os efeitos de difusão axial possam ser ignorados e que, no seio da fase fluida, o transporte mássico ocorra apenas por convecção.

O equacionamento consiste em um balanço mássico de óleo para a fase sólida:

$$-\rho_s(1 - \varepsilon) \frac{\partial X}{\partial t} = J(X, Y) \quad (\text{IV.4.1})$$

e um balanço de massa de óleo para a fase fluida:

$$\rho_f \varepsilon_b \frac{\partial Y}{\partial t} + \rho_f U \frac{\partial Y}{\partial h} = J(X, Y) \quad (\text{IV.4.2})$$

As condições inicial e de contorno são dadas por:

$$X(h, t = 0) = X_0 \quad (\text{IV.4.3a})$$

$$Y(h = 0, t) = Y_0 \quad (\text{IV.4.3b})$$

$$Y(h, t \leq t_{\text{lim}}) = Y_i \quad (\text{IV.4.3c})$$

onde: t_{lim} é o tempo mínimo necessário para que solvente não saturado chegue a uma posição h , com velocidade U ; ρ_s é a densidade do sólido (Kg/m^3); ε é a porosidade do meio (m^3/m^3); X é a concentração de óleo no sólido ($\text{Kg de óleo/Kg de sólido livre de óleo}$); t é o tempo (s); ρ é a densidade do CO_2 (Kg/m^3); Y é o teor de óleo no solvente ($\text{Kg de óleo/Kg de solvente livre de óleo}$); h é a posição axial ao longo do extrator (m) e U é a velocidade

superficial de percolação do solvente (m/s); Y_i é o valor de concentração do solvente para um tempo inferior a t_{lim} .

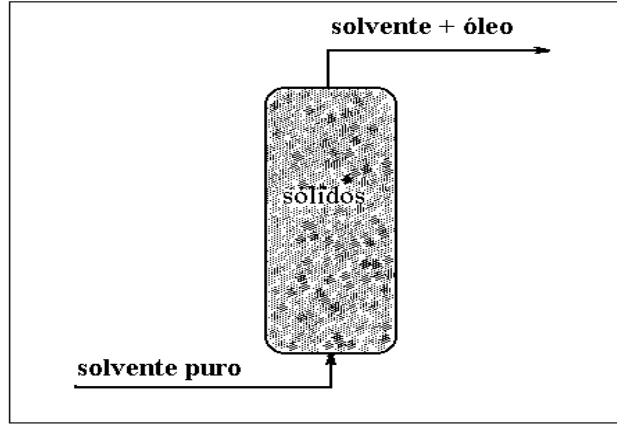


FIGURA IV.4.1: Representação esquemática do extrator semi-contínuo de óleo de sementes. O leito de sólidos permanece fixo enquanto o solvente escoar continuamente.

O processo extrativo divide-se em duas etapas, tendo como limite entre elas uma concentração residual, X_k . A primeira etapa tem resistência ao transporte de massa na fase supercrítica, sendo a taxa de extração dada pela expressão:

$$J(X, Y) = k_f a_0 \rho (Y_r - Y) \quad (\text{IV.4.4})$$

Esta equação é válida para $X < X_k$, onde Y_r é a solubilidade do óleo no solvente e $k_f a_0$ é o coeficiente global de transferência de massa com base na fase supercrítica. A outra etapa, muito mais lenta que a primeira, tem resistência ao transporte mássico na matriz sólida, sendo dada pela expressão:

$$J(X, Y) = k_s a_0 \rho_s X \left(1 - \frac{Y}{Y_r} \right) \quad (\text{IV.4.5})$$

SOVOVÁ et. al. (1994) desprezaram o termo de variação da concentração do solvente na equação (IV.4.2) e resolveram analiticamente as equações (IV.4.1) e (IV.4.2). A solução analítica desse modelo foi aplicada para a extração de óleo de sementes de uva. Com o auxílio de um programa otimizador de parâmetros, SOVOVÁ et. al. (1994), determinaram valores para os coeficientes de transferência de massa e para o resíduo crítico, a partir de dados experimentais.

Por meio de resultados experimentais mostra-se (figura IV.4.2) a influência da vazão de solvente e da quantidade de solvente para se extrair óleo de uma dada massa de sólidos. Deve-se notar que para a maior vazão ($59,5 \cdot 10^{-3}$ kg de solvente/ segundo por kg de sólidos) gasta-se mais solvente para uma dada quantidade de óleo extraída, entretanto, o tempo de extração (não mostrado) é menor.

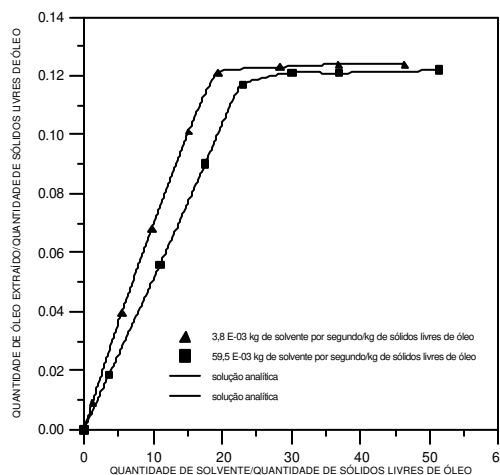


FIGURA IV.4.2: Efeitos da vazão de solvente da quantidade de solvente, na quantidade de óleo extraída para uma dada massa de sólidos submetida à extração. Faixa granulométrica 4. Adaptado de SOVOVÁ et. al, 1994.

Na figura IV.4.3 é apresentado o efeito do grau de moagem e da quantidade de solvente utilizada na quantidade de óleo extraída por massa de sólidos. Vê-se que quanto mais cominuído estiver o material, maior será a quantidade de óleo extraído para dadas massas de solvente e de sólidos. Este resultado advém dos maiores coeficientes de transferência de massa alcançados com partículas menores.

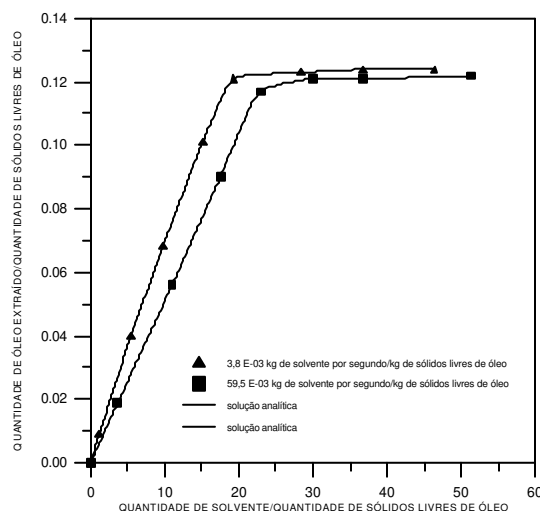


FIGURA IV.4.3: Efeito da dimensão das partículas do sólido sob extração no consumo de solvente e na quantidade de óleo extraída para uma dada massa de sólidos. Adaptado de SOVOVÁ et. al, 1994.

É importante ressaltar, que os experimentos que levaram às construções gráficas das figuras IV.4.2 e IV.4.3 foram realizados com o solvente entrando no topo do extrator e saindo ao fundo do mesmo (sentido contrário ao apresentado na figura IV.4.1). Com este procedimento, SOVOVÁ et. al, 1994, evitaram que correntes de convecção natural ocorressem no sentido axial do extrator em razão da maior densidade do solvente mais concentrado.

Os resultados de SOVOVÁ et. al, 1994, são bastante interessantes e necessários para o projeto e para a otimização do processo extrativo. Necessita-se ainda de uma análise estatística mais rigorosa dos efeitos das variáveis no processo de extração com vistas inclusive ao controle desse processo.

IV.5. COMENTÁRIOS

Através dos itens IV.3 – 4 conclui-se que os modelos matemáticos desenvolvidos para extração de óleos vegetais apresentam ainda muitas restrições. O modelo matemático apresentado no item IV.4 foi utilizado no desenvolvimento de um programa para simulação da extração supercrítica.

Os detalhes deste programa juntamente com toda a análise de resultados realizada serão apresentados no capítulo VI.

CAPÍTULO V: SIMULAÇÃO DO PROCESSO CONVENCIONAL DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA E ANÁLISE DE SENSITIVIDADE PARAMÉTRICA.

Neste capítulo será explanado o planejamento fatorial referente às simulações realizadas no processo convencional de extração de óleo de soja, com o objetivo de descobrir quais são as variáveis de maior importância para o processo, seus efeitos e os efeitos de interação entre estas variáveis. A seguir será apresentada uma introdução sobre o método aplicado.

V.1. PLANEJAMENTO FATORIAL

O planejamento fatorial destina-se a calcular os efeitos das variáveis produzindo, ao mesmo tempo, alterações em todas as variáveis do processo e medindo, estatisticamente, os efeitos principais e de interação entre elas.

O número de experimentos (N) necessários para um planejamento fatorial completo é determinado pela seguinte expressão:

$$N = \text{niv}^{\text{var}} \quad (\text{V.1.1})$$

onde niv é o número de níveis aos quais analisa-se cada uma das variáveis e var é o número de variáveis submetidas ao planejamento fatorial. Por exemplo, variar-se uma variável em menos e mais 10% resulta em 2 níveis (niv = 2) de análise.

CÁLCULO DE EFEITOS

Para melhor compreensão do cálculo e interpretação dos efeitos principais e secundários vai-se supor o problema à seguir (BRUNS et al, 1994):

A tabela abaixo apresenta os resultados de rendimentos médios para uma reação na qual avalia-se os efeitos da temperatura (1), do tipo de catalisador (2), da concentração (3) e do pH (4). O sinal positivo refere-se ao nível superior da variável, enquanto o sinal negativo ao nível inferior.

CAPÍTULO V: SIMULAÇÃO DO PROCESSO CONVENCIONAL DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA
E ANÁLISE DE SENSITIVIDADE PARAMÉTRICA.

Variáveis:

	(-)	(+)
1: Temperatura(°C)	40	60
2:Catalisador (tipo)	A	B
3:Concentração(M)	1,0	1,5
4: pH	7,0	6,0

Pretende-se determinar os efeitos principais e secundários (interação) com os erros associados em suas determinações.

TABELA V.1.1: Valores de um planejamento fatorial com 4 variáveis em dois níveis.

Ensaio	1	2	3	4	Resposta
1	-	-	-	-	54
2	+	-	-	-	85
3	-	+	-	-	49
4	+	+	-	-	62
5	-	-	+	-	64
6	+	-	+	-	94
7	-	+	+	-	56
8	+	+	+	-	70
9	-	-	-	+	52
10	+	-	-	+	87
11	-	+	-	+	49
12	+	+	-	+	64
13	-	-	+	+	64
14	+	-	+	+	94
15	-	+	+	+	58
16	+	+	+	+	73

Para o fator 1 (temperatura) os níveis alternam-se um a um ao longo dos ensaios. Para o fator 2 (tipo de catalisador) os fatores alteram-se a cada dois experimentos , para o fator 3

(concentração) os fatores alteram-se a cada quatro ensaios e o fator 4 (pH) os fatores alteram a cada oito ensaios. Os sinais para as interações entre os fatores (12, 13, 14, 23, 24, 34, 123, 124, 134, 234, 1234) são determinados fazendo-se a multiplicação entre os sinais de cada fator.

Os efeitos são determinados multiplicando-se a transposta da matriz formada pelos sinais dos fatores, acrescida de uma coluna com sinais positivos, pelo vetor de rendimentos.

Para os ensaios realizados em duplicatas, a estimativa combinada da variância de uma observação individual é dada por:

$$\hat{v}_i = s_i^2 = \sum d_i^2 / 2N \quad (V.1.2)$$

onde d_i é a diferença entre duas observações correspondentes ao i -ésimo ensaio.

Num planejamento fatorial 2^4 cada efeito é uma combinação linear de dezesseis valores, com coeficientes $\pm 1/(2^{4-1})$, ou seja, $\pm 1/8$. Cada um dos dezesseis valores da combinação linear é a média de dois outros, se os ensaios forem realizados em duplicata. Para variáveis independentemente distribuídas, a variância da combinação linear pode ser dada por:

$$s^2 = \sum a_i^2 s_i^2 \quad (V.1.3)$$

O desvio padrão de um efeito é dado pela raiz quadrada da variância. O desvio padrão do rendimento médio global será de metade do desvio padrão de um efeito. Os valores de efeitos e média obtidos podem, agora, ser expostos com devidos erros embutidos, conforme a tabela V.1.2 a seguir:

Os efeitos de interações são também determinados. O valor negativo para a interação (temperatura - tipo de catalisador: 12) indica que o efeito da temperatura diminui com relação ao rendimento da reação, ao se trocar o catalisador (A) pelo catalisador (B). Os

CAPÍTULO V: SIMULAÇÃO DO PROCESSO CONVENCIONAL DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA E
ANÁLISE DE SENSITIVIDADE PARAMÉTRICA.

efeitos calculados para as outras interações não são significativos, já que os valores encontrados são menores, em valor absoluto, que o erro experimental associado.

TABELA V.1.2: Resultados do planejamento fatorial.

Média	67.188		
Efeitos principais:			
1 (temperatura)	22.85		
2 (catalisador)	-14.125		
3 (concentração)	8.875		
4 (pH)	0.875		
Interações de dois			
fatores:			
12	-8.625	13	-0.625
14	0.875	23	-0.625
24	0.875	34	0.375
Interações de três			
fatores:			
123	0.875	124	-0.125
134	-0.625	234	0.375
Interações de quatro			
fatores:			
1234	0.375		

Erro experimental

A execução de um procedimento experimental bem definido é essencial para obtenção de dados confiáveis. Sempre haverá uma estimativa de incerteza associada aos resultados. Para não correr o risco de fazer-se inferências incorretas é preciso saber como levar em conta os erros experimentais. Isso é importante não só na análise do resultado final, mas também no próprio planejamento do experimento (BARROS NETO et. al, 1996).

Os erros sistemáticos podem ser evitados tomando-se a devida atenção na realização do experimento. Por mais que tente-se controlar o processo, algumas fontes de erro sempre terminam aparecendo. O interessante é que os erros atuam, muitas vezes, de forma aleatória. É importante enfatizar que os erros devem ser levados em conta.

Para estimativa do erro pode-se realizar os ensaios em duplicata, e, a partir disto, avaliar a significância estatística dos efeitos. Para tanto a repetição deve ser autêntica, em todas as etapas do processo em estudo, pois o desleixo pode fazer com que os erros experimentais sejam subestimados. Este desleixo pode fazer com que o erro aparente seja menor do que o real. Para impedir que os erros atípicos sejam obrigatoriamente associados a determinadas combinações de níveis, os ensaios devem ser realizados de forma aleatória. Realizando repetições em uma dada combinação de níveis pode-se obter uma estimativa do erro experimental nessa combinação. O erro é o desvio padrão amostral, ou seja, a raiz quadrada da variância das observações da amostra. Através da equação V.1.3 chega-se ao seguinte valor aproximado para o erro experimental do exemplo explicitado neste capítulo: 0.54.

V.2. SIMULAÇÃO E ANÁLISE DE SENSITIVIDADE PARAMÉTRICA APLICADA À EXTRAÇÃO CONVENCIONAL

V.2.1. ESPECIFICAÇÕES

A extração convencional de óleo de soja à hexano foi simulada num simulador comercial chamado *HYSYS*. A soja foi discriminada em seus componentes como é apresentado no apêndice A e suas estruturas encontram-se relacionadas no apêndice B. Utilizou-se um modelo termodinâmico simples – Antoine porque nenhum outro modelo termodinâmico disponível no simulador permitia a operação da planta. Foram feitas modificações para adaptação do modelo ao componente (soja). Este modelo é adequado para sistemas ideais, ou seja, sistemas onde considera-se os coeficientes de atividade e de fugacidade iguais a 1. Como este sistema estudado opera em baixas pressões considerou-se a possibilidade do uso de Antoine acompanhado de modificações. Este simulador não permite trabalhar com vácuo na coluna extratora, então trabalhou-se com a menor pressão possível.

O fluxograma do processo de extração convencional de óleo de soja encontra-se representado na figura V.2.1.1.

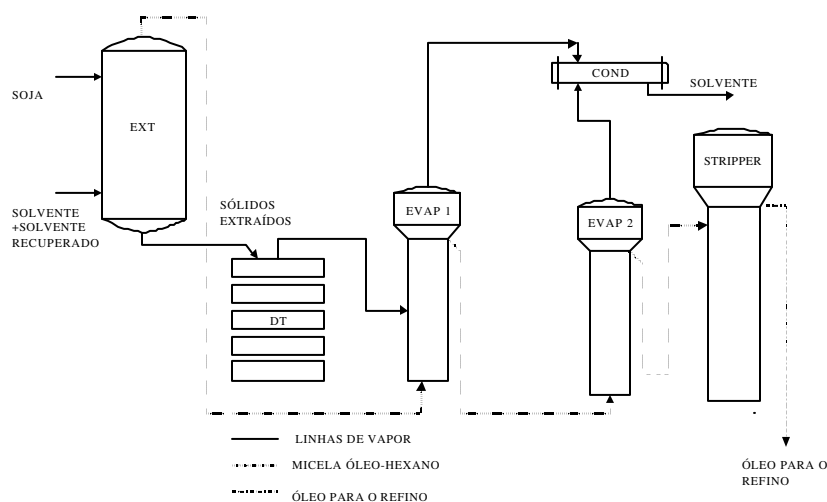


FIGURA V.2.1.1: Extração e sistema de remoção do solvente da micela. DT: dessolventizador-tostador da torta; EVAP 1: primeiro estágio de evaporação; EVAP 2: segundo estágio de evaporação; COND: condensador.

Devido a impossibilidade de simular o dessolventizador tostador por causa da existência de uma torta praticamente sólida, foram utilizados os dados industriais da corrente de saída do equipamento que destina-se ao evaporador.

A planta de extração convencional de óleo de soja a hexano proporcionou um erro de de 10 % frente à realidade. Um erro considerado baixo levando-se em conta todas as restrições apresentadas anteriormente. Os detalhes desta comparação não poderão ser apresentados porque não há permissão para divulgação dos dados que foram fornecidos pela indústria para realização deste trabalho .

As variáveis pressão na corrente de soja na entrada do extrator (P SOJA), temperatura na corrente de soja na entrada do extrator (T SOJA), pressão na corrente de hexano na entrada do extrator (P SOLV), temperatura na corrente de hexano na entrada do extrator (T SOLV), número de pratos no extrator (PRATOS) e queda de pressão no extrator (QUEDA P) tiveram seus efeitos principais e de interação avaliados através de um planejamento fatorial, onde o efeito analisado nas variáveis foi a percentagem na saída do extrator de cada grupo de componentes que forma o óleo. Os valores apresentados na tabela V.2.1.1, considerados valores de referência, foram perturbados da forma descrita na mesma.

TABELA V.2.1.1: Variáveis submetidas à análise de sensibilidade.

Parâmetro	P SOJA	T SOJA	P SOLV	T SOLV	PRATOS	QUEDA P
Valor	1 e-5 torr	52°C	1e-5 torr	55°C	15	0.01
Desvio positivo	+10%	+10%	+10%	+10%	20	0.1
Desvio negativo	-10%	-10%	-10%	-10%	10	0.001

Em uma outra análise as variáveis temperatura da corrente de soja na entrada do extrator (T SOJA), temperatura da corrente de hexano na entrada do extrator (T SOLV), número de pratos no extrator (PRATOS) e toneladas por dia de solvente fornecido ao extrator (TON_DSV) tiveram seus efeitos principais e de interação avaliados através de um planejamento fatorial, onde o efeito analisado nas variáveis foi a percentagem na saída do extrator de cada grupo de componentes que forma o óleo. Os valores apresentados na tabela V.2.1.2, considerados valores de referência, foram perturbados da forma descrita na mesma.

TABELA V.2.1.2: Variáveis submetidas à segunda análise de sensibilidade.

Parâmetro	T_ SOJA	T_ SOLV	PRATOS	TON_DSV
Valor	52°C	55°C	15	0.09885
Desvio positivo	+10%	+10%	20	+10%
Desvio negativo	-10%	-10%	10	-10%

V.2.2. EFEITOS

Referente a análise realizada conforme descrito na tabela V.2.1.1, constatou-se uma diminuição na percentagem de triglicerídeos extraídos com um aumento da temperatura da soja na entrada do extrator como é demonstrado na figura V.2.2.1.

Todos os demais efeitos das variáveis e suas interações com relação a quantidade de tocoferóis, carotenos, esteróis e ácidos graxos livres foram nulos.

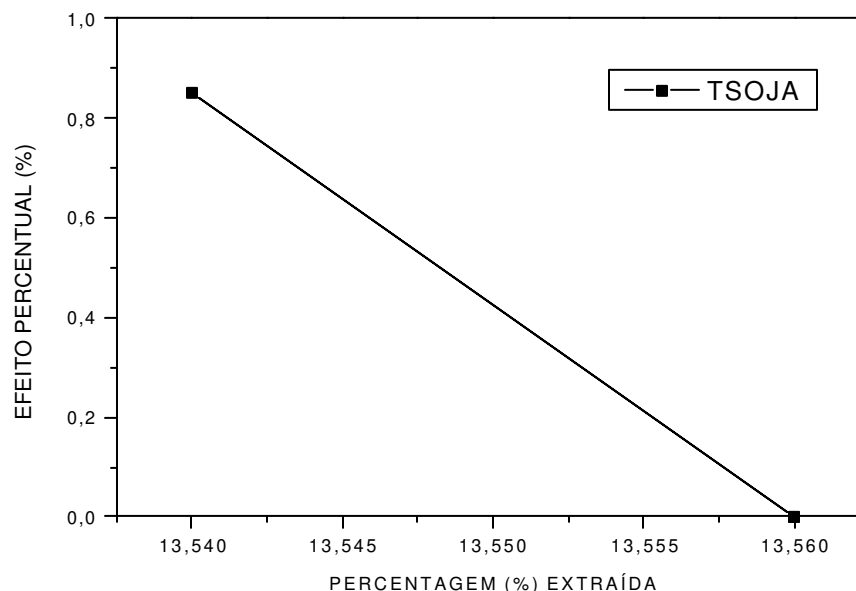


FIGURA V.2.2.1: Efeito percentual com relação a quantidade de triglicerídeos extraídos

Referente a análise realizada conforme descrito na tabela V.2.1.2, chegou-se aos resultados apresentados na tabela V.2.2.1.

TABELA V.2.2.1: Efeitos percentuais principais e de interação de acordo com a percentagem na saída do extrator de cada grupo de componentes que forma o óleo.

VARIÁVEIS	TRIGLÍ- CERÍ- DEOS	FOSFA- TÍDEOS	ACIDOS GRAXOS LIVRES	TOCO- FEROL	ESTE- RÓIS	CAROTENO
(1)T_SOJA	-0,11	0,00	-0,65	0,00	0,00	0,00
(2)T_SOLV	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
(3)PRATOS	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
(4)TON_DSV	-7,04	-6,67	-8,41	-18,18	0,00	0,00
1 COM 2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1 COM 3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1 COM 4	0,04	0,00	0,65	0,00	0,00	0,00
2 COM 3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2 COM 4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3 COM 4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

As variáveis analisadas de acordo com os níveis apresentados na tabela V.2.1.2 resultam efeito nulo tanto para a quantidade de esteróis como para a quantidade de caroteno extraído.

O aumento na quantidade de solvente alimentado faz com que haja uma diminuição na quantidade de triglicerídeos, fosfatídeos, ácidos graxos livres e tocoferol extraídos.

Com aumento da temperatura da soja na entrada do extrator (T_SOJA) e toneladas por dia de solvente alimentado (TON_DSV) tem-se uma diminuição na quantidade de triglicerídeos e ácidos graxos livres.

V.2.3. SIMULAÇÃO DA EXTRAÇÃO CONVENCIONAL (HEXANO) SIMPLIFICADA

A simulação da extração convencional a hexano do óleo de soja foi executada com uma simplificação dos componentes que formam a soja restringindo-se a: carboidratos, proteínas, triglicerídeos, ácidos graxos livres, esteróis, tocoferóis, hidrocarbonetos, cinzas, fosfatídeos e água. Devido a não disponibilidade das propriedades destes compostos considerou-se que estas fossem a média ponderada das propriedades dos componentes. O objetivo desta simplificação deve-se a tentativa do uso de um outro modelo termodinâmico.

A simulação foi realizada nas mesmas condições que a simulação citada no item V.2.1, tabela V.2.1.1. A simplificação realmente possibilitou a aceitação do uso de outros pacotes termodinâmicos existentes no *HYSYS*. Dentre eles utilizou-se Soave-Redlich-Kong e Zudkevitch-Joffe que são modelos em que a fase vapor e a fase líquida não são ideais. Através da tabela V.2.3.1. chega-se a conclusão que o uso do modelo de Antoine não resulta em erros grandes, já que com o uso de modelos onde consideram-se as não idealidades obtém-se resultados próximos aos obtidos com Antoine.

TABELA V.2.3.1: Comparação entre diversos pacotes termodinâmicos na extração convencional de óleo de soja.

Pacotes	Antoine	Zudkevitch-Joffe	Soave-Redlich-Kong
Termodinâmicos			
Fração de óleo não extraída	0,064500	0,075900	0,080100

V.2.4. SIMULAÇÃO E ANÁLISE DE SENSITIVIDADE PARAMÉTRICA APLICADA À EXTRAÇÃO CONVENCIONAL (ETANOL)

Esta simulação foi realizada nas mesmas condições que as duas antecedentes. Neste caso utilizaram-se todos os componentes que formam a soja e o pacote termodinâmico

CAPÍTULO V: SIMULAÇÃO DO PROCESSO CONVENCIONAL DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA
E ANÁLISE DE SENSITIVIDADE PARAMÉTRICA.

utilizado foi Antoine. Os resultados obtidos foram piores do que quando o solvente foi o hexano, como é demonstrado na tabela V.2.3.2.

TABELA V.2.3.2: Comparação entre as simulações utilizando diferentes solventes.

Solventes	Hexano	Etanol
Fração de óleo não extraída	0,064500	0,09840

V.2.4.1. ANÁLISE DE SENSITIVIDADE PARAMÉTRICA

Realizou-se um planejamento experimental para a simulação da extração de óleo de soja convencional utilizando o etanol como solvente.

As variáveis pressão na corrente de soja na entrada do extrator (P SOJA), temperatura na corrente de soja na entrada do extrator (T SOJA), pressão na corrente de etanol na entrada do extrator (P SOLV), temperatura na corrente de etanol na entrada do extrator (T SOLV), número de pratos no extrator (PRATOS) e queda de pressão no extrator (QUEDA P) tiveram seus efeitos principais e de interação avaliados através de um planejamento fatorial, onde o efeito analisado nas variáveis foi a percentagem na saída do extrator de cada grupo de componentes que formam o óleo. Os valores apresentados na tabela V.2.4.1, considerados valores de referência, foram perturbados conforme descrito na referida tabela.

TABELA V.2.4.1: Variáveis submetidas à análise de sensibilidade.

Parâmetro	P SOJA	T SOJA	P SOLV	T SOLV	PRATOS	QUEDA P
Valor	1 e-5 torr	52°C	1e-5 torr	55°C	15	0.01
Desvio positivo	+10%	+10%	+10%	+10%	20	0.1
Desvio negativo	-10%	-10%	-10%	-10%	10	0.001

Em uma outra análise, as variáveis temperatura na corrente de soja na entrada do extrator (T SOJA), temperatura na corrente de hexano na entrada do extrator (T SOLV),

número de pratos no extrator (PRATOS) e toneladas por dia de solvente fornecido ao extrator (TON_DSV) tiveram seus efeitos principais e de interação avaliados através de um planejamento fatorial, onde o efeito analisado nas variáveis foi a percentagem na saída do extrator de cada grupo de componentes que formam o óleo. Os valores apresentados na tabela V.2.4.2, considerados valores de referência, foram perturbados segundo a forma descrita na mesma.

TABELA V.2.4.2: Variáveis submetidas à segunda análise de sensibilidade.

Parâmetro	T_SOJA	T_SOLV	PRATOS	TON_DSV
Valor	52°C	65°C	15	0.09885
Desvio positivo	+10%	+10%	20	+10%
Desvio negativo	-10%	-10%	10	-10%

V.2.4.2. EFEITOS

Referente a análise realizada conforme descrito na tabela V.2.4.1, constatou-se uma diminuição na percentagem de triglicerídeos extraídos com um aumento da temperatura da soja na entrada do extrator como é demonstrado na figura V.2.4.1.

Todos os demais efeitos das variáveis e suas interações com relação a quantidade de tocoferóis, carotenos, esteróis e ácidos graxos livres foram nulos.

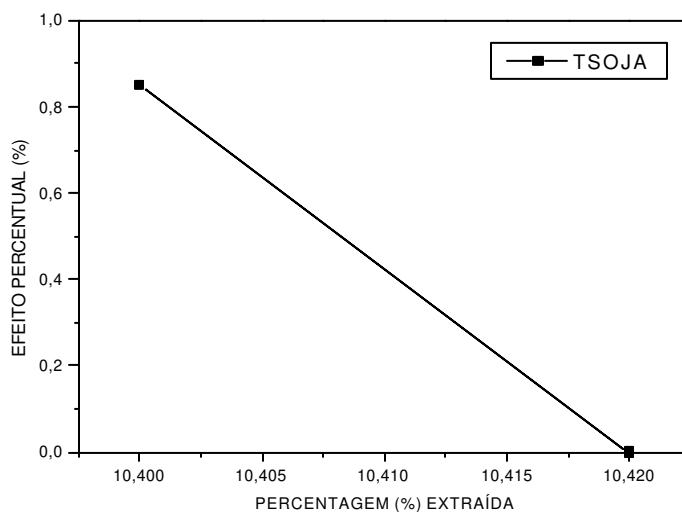


FIGURA V.2.4.2.1: Efeito percentual com relação a quantidade de triglicerídeos extraídos

Referente a análise realizada conforme descrito na tabela V.2.4.2. chegou-se aos resultados apresentados na tabela V.2.4.2.1.

TABELA V.2.4.2.1: Efeitos percentuais principais e de interação de acordo com a percentagem na saída do extrator de cada grupo de componentes que forma o óleo.

VARIÁVEIS	TRIGLI- CERÍ- DEOS	FOSFA- TÍDEOS	ACIDOS GRAXOS LIVRES	TOCO- FEROL	ESTE- RÓIS	CAROTENO
(1)T_SOJA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
(2)T_SOLV	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
(3)PRATOS	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
(4)TON_DSV	-9,96	-8,70	-11,76	-22,22	0,00	0,00
1 COM 2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1 COM 3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1 COM 4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2 COM 3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2 COM 4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3 COM 4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

As variáveis analisadas de acordo com os níveis apresentados na tabela V.2.4.2 resultam efeito nulo tanto para a quantidade de esteróis como para a quantidade de caroteno extraído.

Observa-se variação apenas referente a quantidade de solvente alimentado. Com um aumento na quantidade de solvente alimentado tem-se uma diminuição na percentagem de triglicerídeos, fosfatídeos, ácidos graxos livres e tocoferol extraídos.

V.3. COMENTÁRIOS SOBRE AS ANÁLISES DE SENSITIVIDADE PARAMÉTRICA

A extração convencional de óleo de soja utilizando como solvente o etanol ou o hexano apresentam o mesmo comportamento para as variáveis operacionais apresentadas na tabela V.2.1.1 independentemente do solvente utilizado. Observou-se apenas mudanças

na quantidade de triglicerídeos extraídos de acordo com a temperatura da soja à entrada do extrator.

Tanto para extração utilizando solvente hexano como para extração de óleo de soja utilizando como solvente o etanol, as únicas variáveis (apresentadas nas tabelas V.2.1.2 e V2.4.2) que influem no processo são a temperatura da soja na entrada do extrator e a quantidade de solvente alimentado. Estas duas variáveis quando aumentadas separadamente em seu valor de referência provocam uma diminuição na percentagem extraída de alguns componentes que fazem parte do óleo de soja.

CAPÍTULO VI: SIMULAÇÃO E ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA APLICADA AO MODELO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

Neste capítulo será explanado o planejamento fatorial referente as simulações realizadas no processo supercrítico de extração de óleo de soja, com o objetivo de descobrir quais são as variáveis de maior importância para o processo, seus efeitos e os efeitos de interação entre estas variáveis.

VI.1. ESPECIFICAÇÕES

A simulação foi realizada através de um programa baseado no trabalho desenvolvido por REZENDE, 1998, onde o modelo matemático aplicado tomou como base o modelo de SOVOVÁ et. al. (1994).

As variáveis velocidade superficial do solvente (U), teor inicial de óleo no material sólido (x_0), teor de óleo no solvente à entrada do extrator (y_0) e diâmetro da partícula do material sólido (dp) tiveram seus efeitos principais avaliados segundo um planejamento fatorial em dois níveis. Os valores apresentados na Tabela VI.1.1 (considerados valores de referência) foram perturbados em +10% e -10%.

TABELA VI.1.1: Variáveis submetidas à análise de sensibilidade.

Parâmetro	$U(m/s)$	x_0	y_0	$dp(m)$
Valor	5.0e-4	0.144	0.0	2.7e-4
Desvio positivo	10%	10%	10% ¹	10%
Desvio negativo	-10%	-10%	0%	-10%

VI.2. EFEITOS

VI.2.1. EFEITOS PRINCIPAIS

A partir destas perturbações foi analisada a influência destas variáveis na concentração de óleo no sólido, x , e de óleo no solvente, y , em determinadas posições axiais do extrator. Os gráficos apresentados neste capítulo referem-se a um tempo de amostragem de 200 s e a uma posição axial da entrada do extrator de

¹ Este valor percentual está relacionado ao valor da solubilidade do óleo: 0.00685 kg óleo/kg óleo livre de soluto.

0.05 m porque são nestas condições que se tem a representação efetiva do que realmente ocorre durante o processo extrativo. Os efeitos foram analisados com relação ao aumento nos valores das variáveis.

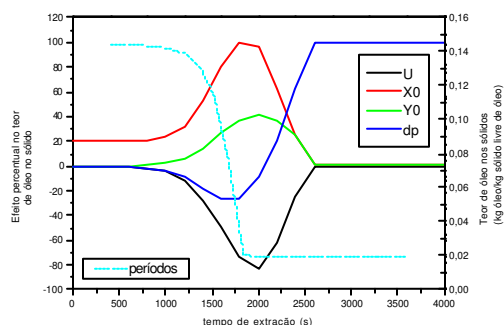


FIGURA VI.2.1.1: Efeito percentual no teor de óleo no sólido numa posição 0.05 m afastada da entrada do extrator com tempo de amostragem de 200s.

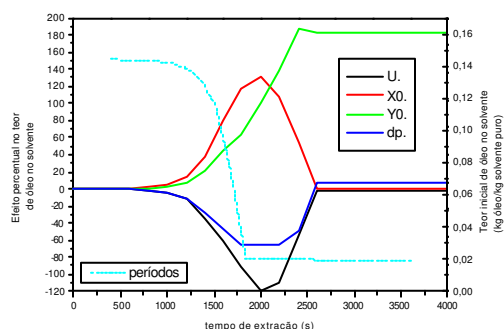


FIGURA VI.2.1.2: Efeito percentual no teor de óleo no solvente numa posição 0.05m afastada da entrada do extrator com tempo de amostragem de 200s.

TABELA VI.2.1.1: Efeito percentual no teor de óleo no sólido numa posição 0.05 m afastada da entrada do extrator com tempo de amostragem de 200s.

Tempo	U	X ₀	Y ₀	dp	Período
0	0,0000	20,0000	0,0000	0,0000	0,1440
200	-0,0695	20,0139	0,0000	-0,0695	0,1439
400	-0,1914	20,0835	0,0348	-0,2262	0,1437
600	-0,5243	20,3582	0,1748	-0,5592	0,1431
800	-1,4469	21,2087	0,5823	-1,3763	0,1418
1000	-3,9226	23,7889	1,8257	-3,4346	0,1388
1200	-11,2282	31,7987	5,7632	-8,8998	0,1317
1400	-28,4253	52,0685	13,1450	-18,9057	0,1147
1600	-49,4664	80,8681	27,2044	-27,0325	0,0748
1800	-73,4302	100,4295	36,8992	-26,5494	0,0199
2000	-83,5982	96,9295	42,3083	-8,4246	0,0198
2200	-62,7320	62,7320	36,9774	20,4337	0,0198
2400	-25,3569	25,3569	25,1285	62,5928	0,0197
2600	-0,6540	0,6540	0,5232	99,6730	0,0196
2800	-0,7220	0,8533	0,5907	99,7046	0,0195
3000	-0,7258	0,5939	0,7258	99,8350	0,0194
3200	-0,7947	0,7947	0,7947	99,8676	0,0193
3400	-0,7979	0,5319	0,7979	100,0000	0,0192
3600	-0,8011	0,8011	0,8011	100,1335	0,0191
3800	-0,8710	0,6030	0,8710	100,1675	0,0191
4000	-0,8075	0,8075	0,8075	100,4038	0,0190

TABELA VI.2.1.2: Efeito percentual no teor de óleo no solvente numa posição 0.05m afastada da entrada do extrator com tempo de amostragem de 200s.

Tempo	U	X	Y	dp	Período
0	-34,2935	38,4151	20,0641	-28,6017	0,1440
200	-60,7383	78,6984	43,7159	-47,3650	0,1439
400	-90,4583	117,1262	63,4081	-65,2343	0,1437
600	-118,3943	130,8258	101,9683	-66,4323	0,1431
800	-108,9161	108,1790	138,5239	-64,3417	0,1418
1000	-54,7735	53,5486	187,1236	-48,7910	0,1388
1200	-1,6896	0,0234	182,4755	6,4605	0,1317
1400	-1,6866	0,0268	182,5587	6,4518	0,1147
1600	-1,6869	0,0201	182,6227	6,4462	0,0748
1800	-1,7176	0,0569	182,6902	6,4050	0,0199
2000	-1,7118	0,0503	182,7613	6,3347	0,0198
2200	-1,7088	0,0536	182,8319	6,3258	0,0198
2400	-1,6426	0,0536	182,9031	6,3158	0,0197
2600	-1,6063	0,0168	182,9709	6,3415	0,0196
2800	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0195
3000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0194
3200	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0193
3400	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0192
3600	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0191
3800	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0191
4000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0190

O tempo referido nas tabelas anteriores está em minutos. A coluna denominada período compreende os avanços da extração, onde o primeiro período corresponde a uma fase rápida denominada frente de extração. O segundo período corresponde a uma fase lenta (curva após a forte inclinação) onde extrai-se menor quantidade de óleo e este óleo refere-se ao óleo contido no interior da partícula sólida da matéria prima, ou seja, o óleo de difícil acesso.

Nos primeiros minutos da extração o solvente chega ao ponto analisado saturado de óleo e, dessa forma, as perturbações em U, x_0 , y_0 e dp não produzem efeitos, mantendo o teor de óleo nos sólidos. Depois de algum tempo o solvente saturado alcança a posição analisada e os efeitos das perturbações passam a ser observados até que o resíduo no material sólido seja menor que x_k (concentração residual crítica de óleo – kg de óleo / kg de solvente livres do óleo), quando as taxas voltam a cair. A região intermediária, presente nas figuras mostradas,

onde as taxas de extração são relativamente elevadas, denomina-se região da frente de extração.

O aumento na velocidade superficial de solvente leva a diminuições nos teores de óleo nos sólidos (Figura VI.2.1.1 e tabela VI.2.1.1) e no solvente (Figura VI.2.1.2 e tabela VI.2.1.2). Com este aumento de 10% na velocidade, diminui-se o teor de óleo no solvente porque a velocidade é alta demais não permitindo tempo de contato suficiente para extração. A velocidade superficial do solvente causa uma maior turbulência no escoamento de solvente e pode maximizar a extração desde que proporcione um tempo de contato suficiente entre o solvente e os grãos.

Elevando-se o teor inicial de óleo nos sólidos (x_0), tem-se maiores concentrações nos sólidos em todo o primeiro período de extração. No instante em que a frente de extração alcança o ponto de análise, o efeito em x é constante e positivo. Já o efeito em y é nulo. Isso ocorre porque com esse aumento, primeiramente tem-se maior quantidade de óleo nos sólidos e o solvente continua extraíndo óleo somente até sua saturação, ou seja, o teor de óleo no solvente não é afetado. Com o decorrer da extração, a concentração de óleo nos sólidos atinge seu valor original, sem perturbações, e o seu efeito no sólido tende a se anular.

Com o aumento no teor de óleo no solvente, o efeito na concentração nos sólidos inicialmente é positivo porque a quantidade extraída pelo solvente é menor, já que ele possui uma certa quantidade de óleo. Mas este efeito é anulado conforme progride a extração. O efeito no teor de óleo no solvente, que inicialmente é nulo, cresce até que alcança um patamar correspondente ao próprio aumento na concentração.

O efeito do diâmetro das partículas é nulo para o início da extração, ou seja, antes da chegada da frente de extração até o ponto analisado, para ambas as concentrações. Com a chegada da frente, durante o primeiro período de extração, partículas maiores geram menores concentrações. Já no segundo período o comportamento se inverte, ou seja, observa-se maiores concentrações de óleo no solvente para partículas maiores. O efeito da resposta inversa se dá pelo fato de se ter extração em ambos os períodos na posição onde analisa-se os efeitos e em posições anteriores. No primeiro período da extração o aumento do diâmetro da partícula dificulta a penetração do solvente até a chegada da frente de extração. Após a chegada da frente, ocorre efetivamente a extração.

As figuras VI.2.1.1-2 e as tabelas VI.2.1.1-2 mostram que todos os parâmetros analisados têm influência sobre as concentrações de óleo nos sólidos e no solvente durante todo o primeiro período de extração. Já no segundo período, o diâmetro das partículas e o teor inicial de óleo no solvente produzem efeitos. Os demais parâmetros têm efeitos nulos. Diante destas constatações, pode-se manipular a velocidade superficial do solvente para compensar flutuações nas fases sólida e solvente. Perturbações na dimensão das partículas não serão compensadas pela manipulação da velocidade superficial, uma vez que o efeito deste parâmetro no segundo período de extração é nulo.

VI.2.2. EFEITO DA VELOCIDADE SUPERFICIAL DO SOLVENTE (U) COM O TEOR INICIAL DE ÓLEO NO MATERIAL SÓLIDO (X_0), TEOR DE ÓLEO NO SOLVENTE À ENTRADA DO EXTRATOR (Y_0) E DIÂMETRO DA PARTÍCULA DO MATERIAL SÓLIDO (d_p)

A partir das perturbações mencionadas anteriormente foi analisada a influência da velocidade superficial do solvente (U) com o teor inicial de óleo no material sólido (X_0), teor de óleo no solvente à entrada do extrator (Y_0) e diâmetro da partícula do material sólido (d_p) na concentração de óleo no sólido, x , e de óleo no solvente, y , em determinadas posições axiais do extrator. No início da extração não há influência, ou seja, os efeitos de interação são nulos. Nos primeiros instantes o solvente que chega até a posição de medida dos efeitos está essencialmente saturado. À medida que o solvente não saturado começa a atingir o ponto de medida nota-se efeitos para uma maior velocidade superficial do solvente (figura VI.2.2.1-2).

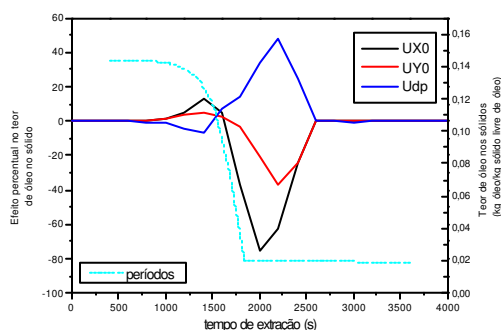


FIGURA VI.2.2.1: Efeito percentual no teor de óleo no sólido numa posição 0.05 m afastada da entrada do extrator com tempo de amostragem de 200s.

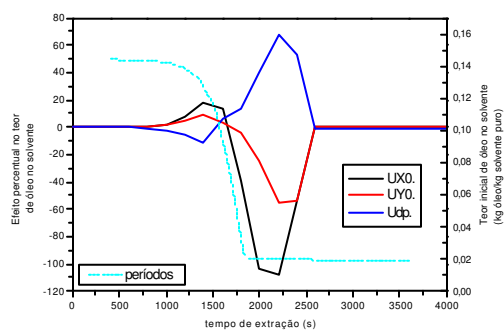


FIGURA VI.2.2.2: Efeito percentual no teor de óleo no solvente numa posição 0.05 m afastada da entrada do extrator com tempo de amostragem de 200s.

TABELA VI.2.2.1: Efeito percentual no teor de óleo no sólido numa posição 0.05 m afastada da entrada do extrator com tempo de amostragem de 200s.

Tempo	UXo	Uyo	Udp	Período
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,1440
200	0,0000	0,0000	0,0000	0,1439
400	0,0174	0,0174	-0,0696	0,1437
600	0,1049	0,0524	-0,1922	0,1431
800	0,4411	0,2823	-0,5470	0,1418
1000	1,5727	0,9400	-1,5004	0,1388
1200	5,4553	3,2424	-4,2623	0,1317
1400	13,1450	5,2269	-6,7171	0,1147
1600	4,7418	2,5929	6,6901	0,0748
1800	-36,9401	-3,2727	14,0315	0,0199
2000	-75,3279	-20,8301	34,4700	0,0198
2200	-62,2848	-36,7091	47,9768	0,0198
2400	-24,7858	-24,7858	24,5574	0,0197
2600	-0,1308	0,0000	-0,2616	0,0196
2800	-0,0656	-0,0656	-0,1969	0,0195
3000	-0,0660	-0,0660	-0,3299	0,0194
3200	0,0000	0,0000	-0,2649	0,0193
3400	0,0000	0,0000	-0,2660	0,0192
3600	0,0000	0,0000	-0,2670	0,0191
3800	-0,0670	-0,0670	-0,2010	0,0191
4000	0,0000	0,0000	-0,2692	0,0190

TABELA VI.2.2.2: Efeito percentual no teor de óleo no solvente numa posição 0.05m afastada da entrada do extrator com tempo de amostragem de 200s.

Tempo	UXo	UYo	Udp	Período
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,1440
200	0,0000	0,0000	0,0000	0,1439
400	0,0549	0,0549	-0,1282	0,1437
600	0,1839	0,1471	-0,2942	0,1431
800	0,7063	0,4089	-0,7807	0,1418
1000	2,2369	1,2427	-1,9692	0,1388
1200	7,1275	4,2107	-5,9361	0,1317
1400	18,1505	8,5334	-10,9868	0,1147
1600	13,5205	3,9167	6,3257	0,0748
1800	-38,4955	-3,6852	13,0892	0,0199
2000	-102,8431	-24,6643	40,0076	0,0198
2200	-108,1360	-54,7253	67,0076	0,0198
2400	-53,5290	-53,4604	53,0831	0,0197
2600	-0,0034	0,0836	-0,6056	0,0196
2800	-0,0067	0,0803	-0,6090	0,0195
3000	-0,0067	0,0803	-0,6091	0,0194
3200	0,0301	0,0435	-0,6395	0,0193
3400	-0,0369	0,0369	-0,6398	0,0192
3600	-0,0335	0,0335	-0,6366	0,0191
3800	-0,0335	0,1006	-0,6369	0,0191
4000	-0,0034	0,1308	-0,6674	0,0190

O efeito da interação da velocidade superficial do solvente (U) com o diâmetro da partícula do material sólido (dp) quase não influi na extração de óleo para o primeiro período, porque o aumento da velocidade superficial do solvente beneficia a extração, mas o aumento do diâmetro da partícula não favorece o processo. Desta forma tem-se um certo equilíbrio. Durante o segundo período da extração, o efeito de interação destas variáveis é positivo tanto para o teor de óleo nos sólidos como para o teor de óleo no solvente, mas levando-se em conta os valores das tabelas VI.2.2.1-2 após o tempo de 1800 minutos, este efeito de interação favorece a extração porque o solvente já conseguiu entrar em contato com o óleo que se encontra no interior das partículas e a turbulência do escoamento do solvente facilita a extração do mesmo.

Os efeitos da velocidade superficial do solvente (U) com o teor inicial de óleo no material sólido (X_0) e com teor de óleo no solvente à entrada do extrator (Y_0) são satisfatórios tanto para o teor de óleo no sólido (figura VI.2.2.1 e tabela VI.2.2.1) como no solvente

(figura VI.2.2.2 e tabela VI.2.2.2) durante a frente de extração, mas são maiores, em valor absoluto para o teor de óleo no solvente, facilitando a extração. Após a frente de extração, segundo período, observa-se um efeito contrário ao descrito para o primeiro período.

VI.2.3. EFEITO DO TEOR INICIAL DE ÓLEO NO MATERIAL SÓLIDO (X_0) COM O TEOR DE ÓLEO NO SOLVENTE À ENTRADA DO EXTRATOR (Y_0) E DIÂMETRO DA PARTÍCULA DO MATERIAL SÓLIDO (d_p), E O EFEITO DO TEOR DE ÓLEO NO SOLVENTE À ENTRADA DO EXTRATOR (Y_0) COM O DIÂMETRO DA PARTÍCULA DO MATERIAL SÓLIDO (d_p)

A partir das perturbações mencionadas anteriormente foi analisada a influência do teor inicial de óleo no material sólido (X_0) com o teor de óleo no solvente à entrada do extrator (Y_0) e diâmetro da partícula do material sólido (d_p), e do teor de óleo no solvente à entrada do extrator (Y_0) com o diâmetro da partícula do material sólido (d_p) na concentração de óleo no sólido, x , e de óleo no solvente, y , em determinadas posições axiais do extrator.

Segue-se a análise dos efeitos percentuais das interações do teor inicial de óleo no material sólido (X_0) com o teor de óleo no solvente à entrada do extrator (Y_0) e diâmetro da partícula do material sólido (d_p), e do teor de óleo no solvente à entrada do extrator (Y_0) com o diâmetro da partícula do material sólido (d_p) no teor de óleo nos sólidos e no solvente para região onde ocorre efetivamente a extração, ou seja, a primeira fase da extração ou fase rápida e para o segundo período ou fase lenta.

Para a posição 0.05 m (figura VI.2.3.1-2), praticamente todas as interações tem efeitos expressivos para o teor de óleo nos sólidos e no solvente.

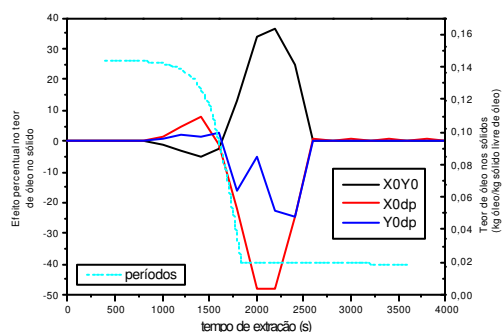


FIGURA VI.2.3.1: Efeito percentual no teor de óleo no sólido numa posição 0.05 m afastada da entrada do extrator com tempo de amostragem de 200s.

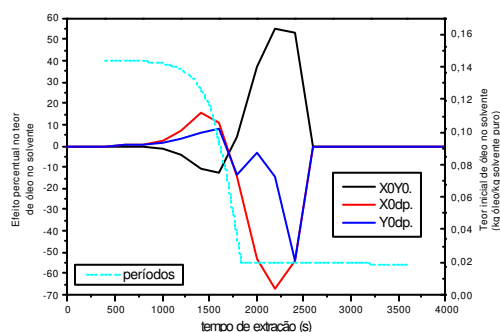


FIGURA VI.2.3.2: Efeito percentual no teor de óleo no solvente numa posição 0.05m afastada da entrada do extrator com tempo de amostragem de 200s.

TABELA VI.2.3.1: Efeito percentual no teor de óleo no sólido numa posição 0.05 m afastada da entrada do extrator com tempo de amostragem de 200s.

Tempo	XoYo	Xodp	Yodp	Período
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,1440
200	0,0000	0,0000	0,0000	0,1439
400	0,0000	0,0174	0,0174	0,1437
600	-0,0350	0,1049	0,0874	0,1431
800	-0,2117	0,4058	0,2470	0,1418
1000	-0,8135	1,3377	0,7411	0,1388
1200	-3,0692	4,3585	2,3380	0,1317
1400	-5,3381	8,1628	1,3568	0,1147
1600	-2,6502	-1,3036	2,5070	0,0748
1800	13,1724	-21,7222	-15,9542	0,0199
2000	34,1614	-47,8013	-5,1535	0,0198
2200	36,7091	-47,7979	-22,4011	0,0198
2400	24,5574	-24,3290	-24,5574	0,0197
2600	0,0000	0,5232	0,1308	0,0196
2800	-0,1969	0,3282	0,0656	0,0195
3000	0,0660	0,4619	0,3299	0,0194
3200	0,0000	0,2649	0,2649	0,0193
3400	0,0000	0,5319	0,2660	0,0192
3600	0,0000	0,2670	0,2670	0,0191
3800	0,0670	0,4690	0,2010	0,0191
4000	0,0000	0,2692	0,2692	0,0190

TABELA VI.2.3.2: Efeito percentual no teor de óleo no solvente numa posição 0.05m afastada da entrada do extrator com tempo de amostragem de 200s.

Tempo	XoYo	Xodp	Yodp	Período
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,1440
200	0,0000	0,0000	0,0731	0,1439
400	-0,0549	0,0549	0,0549	0,1437
600	-0,0735	0,2206	0,1839	0,1431
800	-0,3718	0,7435	0,3718	0,1418
1000	-1,3574	2,3134	1,1662	0,1388
1200	-4,2929	6,8399	3,6767	0,1317
1400	-10,5942	15,7953	5,8838	0,1147
1600	-12,7939	10,8330	8,3085	0,0748
1800	4,4988	-14,5487	-13,9288	0,0199
2000	37,5730	-53,0934	-3,2805	0,0198
2200	54,7867	-67,3147	-14,1006	0,0198
2400	53,5094	-53,5241	-53,7593	0,0197
2600	-0,0234	0,0100	-0,3045	0,0196
2800	-0,0268	0,0067	-0,2945	0,0195
3000	-0,0201	0,0000	-0,2878	0,0194
3200	0,0100	0,0368	-0,3114	0,0193
3400	0,0168	0,0369	-0,3718	0,0192
3600	0,0134	0,0402	-0,3619	0,0191
3800	0,0134	-0,0268	-0,3486	0,0191
4000	-0,0168	0,0034	-0,3052	0,0190

O efeito da interação do teor inicial de óleo no material sólido (X_0) com o teor de óleo no solvente à entrada do extrator (Y_0), durante a frente de extração, é prejudicial porque apesar do efeito ser negativo com relação ao efeito percentual no teor de óleo nos sólidos favorecendo a extração, ele é negativo e maior, em valor absoluto, no teor de óleo no solvente o que não favorece a extração. Ao segundo período da extração este efeito é positivo. Deve-se lembrar que ao final da extração o aumento no valor do teor de óleo no solvente é o próprio aumento no teor de óleo no solvente na entrada do extrator.

Os efeitos do teor inicial de óleo no material sólido (X_0) com o diâmetro da partícula do material sólido (d_p) e do teor de óleo no solvente à entrada do extrator (Y_0) com o diâmetro da partícula do material sólido (d_p) são desejáveis, apesar do efeito positivo no teor de óleo no sólido (figura VI.2.3.1) que prejudica a extração, o efeito no teor de óleo no

solvente (figura VI.2.3.2) é maior, em valor absoluto, favorecendo desta forma a extração. No segundo período da extração o efeito é inverso.

VI.2.4. COMENTÁRIOS DA ANÁLISE DE SENSITIVIDADE PARAMÉTRICA

Através da análise de sensibilidade paramétrica pode-se avaliar quais as variáveis que possibilitam alterações em seus valores. O diâmetro da partícula é uma variável que tem grande influência na extração de óleo. Quanto menor o diâmetro da partícula, maior a área de contato para ação do solvente e desta forma, pode-se estabelecer um diâmetro de partícula ideal e iniciar o processo com este estipulado. O menor diâmetro de partícula possível nem sempre maximiza a produção de óleo porque este pode causar quebra de moléculas de interesse, sem falar na aglomeração das partículas molhadas de solvente que poderiam causar dificuldades na operação do equipamento.

Outra variável interessante é a velocidade superficial do solvente que pode ser controlada durante o processo de forma a estabelecer uma velocidade que maximize o teor de óleo no solvente e minimize o teor de óleo nos sólidos.

VI.2.5. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA SOLUBILIDADE NA EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA.

Após diversas simulações observou-se que a temperatura influencia significativamente a extração porque com um aumento de temperatura tem-se um aumento da solubilidade fazendo com que haja um aumento na extração. Existem equações que relacionam a solubilidade com a temperatura e a densidade do dióxido de carbono como a expressão de del Valle e Aguilera que encontra-se na referência SOVOVA et. al, 1994. Estas expressões são experimentais e tem limite de temperatura.

Conclui-se que além do controle da velocidade superficial do solvente, citada no item VI.2.4, é interessante fazer um controle também com relação a temperatura para maximizar a produção.

CAPÍTULO VII: CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

VII.1. EXTRAÇÃO CONVENCIONAL VERSUS EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

Na atual conjuntura do país é preciso trabalhar no sentido de conscientizar a indústria sobre os males causados na natureza pela extração convencional de óleo de soja à hexano. A falta de leis mais rígidas com relação a emissão de poluentes, resquícios de solvente tóxico no produto alimentício e periculosidade no ambiente de trabalho, dificulta a introdução de um novo método de extração, já que este processo é economicamente mais vantajoso que os outros até hoje apresentados.

A extração supercrítica de óleo de soja com dióxido de carbono é sem dúvida o processo mais adequado para produção de óleo e de produtos de alto valor agregado como tocoferóis, β -caroteno, hormônios e outros. Este tipo de solvente não causa impacto ambiental, pois não libera gases poluentes para o meio e não é tóxico, tendo em vista que o produto é alimentício. Para a produção somente de óleo este processo é, ainda, dispendioso, mas se a indústria além do óleo extrair produtos de alto valor agregado existentes na soja, o processo torna-se viável. As variáveis de maior importância deste processo, de acordo com o mencionado no capítulo VI, são a velocidade superficial do solvente, diâmetro das partículas sólidas e temperatura de processamento. O diâmetro das partículas deve ser estipulado antes do início do processo e a velocidade superficial do solvente juntamente com a temperatura de processamento podem ser controlados durante o processo de modo a maximizar a produção. É necessário o desenvolvimento de equipamentos para extração supercrítica que consigam processar continuamente uma grande quantidade de grãos. Vencido este obstáculo não há porque não fazer uso do processo supercrítico com dióxido de carbono como solvente.

VII.2. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas sugestões de trabalho baseado em dificuldades encontradas para realização desta dissertação:

- Determinação das propriedades dos componentes da soja;
- Determinação dos principais triglicerídeos que fazem parte da soja;
- Desenvolvimento de um modelo matemático que possa representar bem a soja, e de maneira geral qualquer tipo de óleo vegetal;
- Desenvolvimento de um equipamento para extração supercrítica que seja capaz de processar continuamente uma grande quantidade de grãos;
- Desenvolvimento um programa para representar o Dessolventizador Tostador.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAIR, C. W., SNYDER, H. E. Electron Microscopy of Soybean Lipid Bodies. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Iowa, v.57, p. 278-282, Sep. 1980.
- BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. 2^a ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1996. 299 p.
- BATTISTONI, P., FAVA, G. Pollutant Emission Factors for the Vegetable Oil Industry. **Journal of the Air Pollution Control Association**, Ancona, v. 34, n. 1, p. 52-54, Jan. 1984.
- BLOCH, Márcia. **Estudo sobre Fosfatídeos em Óleo de Soja**. Campinas: FEAGRI, UNICAMP, 1983. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, 1983. p. 4-15.
- BULLEY, N. R., LEE, A.K.K., FATTORI, M., MEISEN, A. Modelling of Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Canola Oilseed in Fixed Bed. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Vancouver, v. 63, n. 7, p. 921-925, July 1986.
- CHIEN, J.T., HOFF, J.E., LEE, M.J., CHEN, Y.J., CHEN, L. F. Oil Extraction of Dried Ground Corn with Ethanol. **The Chemical Engineering Journal**, Netherlands, v. 43, p. B103-B113, 1990.
- CHU, Y., LIN, J. Factors Affecting the Content of Tocopherol in Soybean Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 70, n. 12, p. 1263-1268, Dec. 1993.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- COSTA, S. I., MORI, E. E. M., FUJITA, J.T. Características Químicas, Organolépticas e Nutricionais de algumas Cultivares de Soja. In: SHIROMIYSAKA, J., MEDINA, J.C. **A Soja no Brasil**. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1981. p. 823-827.
- DEBENEDETTI, P. G., KUMAR, S. K. The Molecular Basis os Temperature Effects in Supercritical Extraction. **AIChE Journal**, Princenton, v. 34, n. 4, p. 645-657, Apr. 1988.
- EGGERS, R., SIEVERS, U., STEIN, W. High Pressure Extraction of Oil Seed. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Hamburg, v. 62,n. 8, p. 1222-1230, Aug. 1985.
- GALAEV, I. Y., GUPTA, M. N., MATTIASSON, B. et. al. Use Smart Polymers for Bioseparations. **Chemtec**, v. 26, n. 12, p. 19-25, Dec. 1996.
- GOMES, P. **A soja**. São Paulo: Nobel, 1986. p. 8-45.
- GREENSTEIN, J. P., WINITZ, M. **Chemistry of the Aminoacids**. New York: Library of Congress Catalog Card, 1961. P. 715-760.
- HURBURG, C. R., HARTWIG, R. A. Interlaboratory Comparisson of Soyabean Protein and Oil Determination. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Iowa, v. 68, n. 12, p. 949-955, Dec. 1991.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

KING, M. B., BOTT, T. R. **Extraction of natural products using near-critical solvents**, first edition, .1993, Blackie Academic & Professional, 325p.

KARNOFSKY, G. The Theory of Solvent Extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Pittsburgh, v. 26, p. 564-569, Oct. 1949.

KARNOFSKY, G. Design of Oilseed Extractors I. Oil Extraction. **Journal of The American Oil Chemists' Society**, Pittsburgh, v. 63, n. 8, p. 1111-1114, Aug. 1986.

KARNOFSKY, G. Design of Oilseed Extractors I. Oil Extraction (Supplement). **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Pittsburgh, v. 64, n. 11, p. 1533-1536, Nov. 1987.

LANÇAS, F. M., QUEIROZ, M. E. C., SILVA, I. E. C. Simplex Optimization of Extraxtion of Soybean Oil by Supercritical Pentane. **Chromatographia**, São Carlos, v. 40, n. 7/8, p. 421-424, Apr. 1995.

LIST, G.R., FRIEDRICH, J.P. Oxidative Stability of Seed Oil Extracted with Supercritical Carbon Dioxide. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Peoria, v. 66, n. 1, p. 98-101, Jan 1989.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

LIST, G.R., KING, J. W., JOHNSON, J. H., WARNER, K., MOUNTS, T. L. Supercritical CO₂ Degumming and Physical Redining of Soybean Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Peoria, v. 70, n. 5, p. 473-476, May 1993.

MAJUMDAR, G. C., SAMANTA, A. N., SENGUPTA, S.P. Modeling Solvent Extraction of Vegetable Oil in Packed Bed. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Münster, v. 60, n. 2, p. 226-228, Feb. 1983.

MARQUEZAN, Marta. **Obtenção e Caracterização de um Concentrado de Tocoferóis (vitamina E) a partir do Destilado da Desodorização do Óleo de Soja**. Campinas: FEA, UNICAMP, 1983. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1988. p. 6-10.

NIKOLOV, Z.L. et al. Off-flavor Removal from Soy Protein Isolate by Using Liquid and Supercritical Carbon Dioxide. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Iowa, v.72, n. 10, p. 1107-1115, Oct. 1995.

OTHMER, D. F., AGARWAL, J. C. Extraction of Soybeans: Theory and Mechanism. **Chemical Engineering Progress**, v. 51, n. 8, p. 372-378, 1955.

OTHMER, D. F., JAATINEN, W. A. Extraction of Soybeans. **Industrial and Engineering Chemistry**, Brocklin, v. 51, n. 4, p. 543-546, Apr. 1959.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- PERKINS, E. G. Composition of Soybeans and Soybean Products In: ERICKSON, D. R. AOCS Press. **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. St. Louis: AOCS Press, 1995. p. 9-28.
- PERKINS, E. G. Physical Properties of Soybeans and Soybean Products In: ERICKSON, D. R. AOCS Press. **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. St. Louis: AOCS Press, 1995. p. 29-38.
- PROCACCIA, I., GITTERMAN, M. Quantitative Analysis of Supercritical Extraction. **Aiche Journal**, Rehovot, v. 29, n. 4, p. 686-687, July 1983.
- REVERCHON, E., OSSÈO, L.S. Comparison of Processes for the Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Oil from Soybean Seeds. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Peoria, v. 71, n. 9, p. 1007-1012, Sep. 1994.
- REVERCHON, E., OSSÈO, L.S. Supercritical Fluid Extraction and Fractionation of Essential Oils and Related Products. **Journal of Supercritical Fluids**, Fisciano, v. 10, p. 1-37, 1997.
- REZENDE, D. F., MACIEL FILHO, R. The Supercritical Carbon Dioxide Extraction Process for Oilseeds: Features Limitations and Potentialities. In: The First European Congress on Chemical Engineering (ECCE-I), 1, 1997. Florence: **Proceedings of The First European Congress on Chemical Engineering (ECCE-I)**. Florence: May 1997, p. 1453-1456.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

SNYDER, H. E. **Soybean Utilization**. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1987. p. 19-73.

SORENSEN, H., MICHAELSEN, S., INGVARSEN, L. Analysis of Individual Phospholipids by High-Performance Capillary Electrophoresis. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Frederiksberg, v.71, n. 2, p. 183-188, Feb. 1994.

SOVOVÁ, H. Rate of Vegetable Oil Extraction with Supercritical Carbon Dioxide - I: Modelling Extraction Curves, **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 3, p. 409-414, July 1994.

SOVOVÁ, H., KUCERA, J., JEZ, J. Rate of Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO₂ II. Extraction of Grape Oil, **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 3, p. 415-420, July 1994.

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

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- SOVOVÁ, H., STASTOVÁ, J., JEZ, J., BARTLOVÁ, M. Rate of Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO₂. C. Extraction of Sea Buckthorn, **Chemical Engineering Science**, v. 51, n. 18, p. 4347-4352, 1996.
- STINGHEN, A. O., MACIEL FILHO, R. **Estudo Análise de flexibilidade e operação de processos químicos**. Campinas: FEQ, UNICAMP, 1992. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1992. 141 p.
- TEIXEIRA, J. P. F., RAMOS, M. T. B., MIRANDA, M. A. C., MASCARANHAS, H. A. A. Relação entre os principais constituintes químicos de grãos de soja. In: Seminário Nacional de Pesquisa de Soja, 1984, Campinas. **Seminário Nacional de Pesquisa de Soja**. Campinas: Instituto Agronômico de Campinas, 1984. p. 889-908.
- WANG, H., MURPHY, P. A Isoflavone Content in the Commercial Soybean Foods. **Journal Agricultural Food Science**, Iowa, v.42, p. 1666-1673, 1994.

APÊNDICE A: A SOJA

A soja é uma planta herbácea pertencente à família das *Leguminosas*. Sua semente não possui amido ou possui em pequeníssima quantidade, mas é muito rica em substâncias protéicas e graxas.

A.1. COMPOSIÇÃO DA SOJA

A soja é composta de proteínas, água, óleo, cinzas e carboidratos. A tabela (A.1.1) abaixo mostra uma composição média da soja cultivada nas regiões Sul e Sudeste deste país.

TABELA A.1.1: Composição média da soja cultivada nas região Sul e Sudeste do Brasil.

Componentes	Porcentagem (%)
Proteína	37
Carboidratos	28.3
Óleo	20
Água	10
Cinzas	4.7

A.1.1. PROTEÍNAS

Os aminoácidos contituíntes das proteínas que compõem a soja serão apresentadas pela tabela (A.1.2) à seguir.

APÊNDICE A: A SOJA

TABELA A.1.2: Composição média dos aminoácidos contidos nas proteínas da soja. Adaptado de ERICKSON (1995).

Aminoácidos	Percentagem média (%)
Alanina	4.225
Arginina	7.450
Ácido Aspártico	12.625
Cistina	2.150
Metionina	1.950
Histidina	2.650
Isoleucina	4.200
Leucina	6.875
Glicina	4.075
Ácido Glutâmico	18.925
Fenilalanina	5.300
Prolina	4.850
Lisina	5.775
Serina	4.750
Treonina	4.000
Triptofano	1.325
Tirosina	3.900
Valina	4.575

Outro constituinte das proteínas são os inibidores. Estes inibidores são as tripsinas que constituem cerca de 0.4 % das proteínas . As tripsinas são compostas por quatro radicais ligados a unidade principal. A tabela (A.1.3) demonstra os nomes dos inibidores de acordo com os radicais presentes.

TABELA A.1.3: Isoflavonas da soja. Adaptado de ERICKSON (1995).

Isoflavonas	Radical 1	Radical 2	Radical 3	Radical 4
Geinistein	OH	H	OH	OH
<i>Genistin</i>	<i>o-glucosyl</i>	H	OH	OH
<i>Daidzein</i>	OH	H	H	OH
<i>Daidzin</i>	<i>o-glucosyl</i>	H	H	OH
<i>Glycetein</i>	OH	OCH ₃	H	OH
<i>Glycetein 7-o-</i> <i>β-glucoside</i>	<i>o-glucosyl</i>	OCH ₃	H	OH

A.1.2. CARBOIDRATOS

Dentre os carboidratos presentes na soja encontram-se os monossacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídios. Na tabela (A.1.4) relaciona-se os açúcares presentes na soja.

TABELA A.1.4: Carboidratos presentes na soja.

Açúcares	Percentagem média (%)
Monossacarídeos	
Glucose	Traços
Oligossacarídeos	
<i>Sucrose</i>	20.14
Raffinose	14.49
<i>Stachyose</i>	16.25
Polissacarídeos	
<i>Arabinan</i>	3.50
<i>Arabinogalactan</i>	28.27
<i>Acidic Polysaccharides</i>	17.30

APÊNDICE A: A SOJA

A.1.3. ÓLEO

Conforme MARQUEZAN e GUZMAN (1988), os óleos e gorduras são constituídos principalmente de ésteres de glicerol, denominados glicerídeos e, em menor quantidade de uma fração não-glicerídica. Os óleos vegetais não refinados contém triglicerídeos, fosfatídios, esterol, hidrocarbonetos, tocoferóis, ácidos graxos livres, vitaminas A, D e E e traços de metais. A composição do óleo de soja varia em função das características genéticas, técnicas culturais e meio ambiente onde é cultivada a soja.

ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES NOS TRIGLICERÍDEOS

Os triglicerídeos representam em média 96% da composição do óleo de soja. Cada triglicerídeo contém três radicais representados pelos ácidos graxos. Na tabela (A.1.5) encontra-se os ácidos graxos que fazem parte da estrutura dos triglicerídeos presentes no óleo de soja.

TABELA A.1.5: ácidos graxos presentes na estrutura dos triglicerídeos que compõem o óleo de soja.

Ácidos Graxos	Peso molecular
Láurico	199.30230
Mirístico	228.31576
Palmítico	256.36104
Esteárico	284.40362
Araquídico	312.45160
Oleico	282.39038
Linoleico	280.37444
Linolênico	278.35850

ÁCIDOS GRAXOS LIVRES

Os ácidos graxos livres compõem cerca de 0.3-0.7% do óleo de soja. Na tabela (A.1.6) encontram-se os ácidos graxos saturados e insaturados.

TABELA A.1.6: Ácidos graxos livres presentes no óleo de soja.

Ácidos graxos	Percentagem média (%)
Saturados	
Láurico	0.1
Mirístico	0.2
Palmítico	11.7
Estearico	4.1
Araquídico	0.2
Insaturados	
Palmitoleico	0.3
Oleico	23.8
Linoleico	51.8
Linolênico	7.8

O óleo de soja é altamente insaturado, classificado como semi-secante, e por isso utilizado nas indústrias de tintas, vernizes e sabão.

FOSFATÍDEOS

Os fosfatídeos não são desejáveis no óleo de soja porque escurecem o óleo. Os fosfatídeos que podem estar presentes no óleo de soja são *phosphatidyl choline*, *phosphatidyl ethanolamine*, *phosphatidyl inositol*, *phosphatidic acid* e outros, como mostrado na tabela (A.1.7).

APÊNDICE A: A SOJA

TABELA A.1.7: Fosfatídeos que podem estar presentes no óleo de soja.

Fosfatídeos	Percentagem média (%)
<i>phosphatidyl choline</i>	35
<i>phosphatidyl ethanolamine</i>	25
<i>phosphatidyl inositol</i>	15
<i>phosphatidic acid</i>	10
Outros	15

ESTERÓIS

Dentre os esteróis existem quatro classes que podem estar presentes no óleo de soja: esteróis livres, esterificados, glicolisados ou acilados. Os esteróis representam cerca de 0.5% da composição do óleo e os mais importantes estão representados na tabela (A.1.8).

TABELA A.1.8: Esteróis normalmente presentes no óleo de soja.

Esterol	Peso molecular
Ergosterol	396.53768
β - sitosterol	414.59220
Stigmasterol	412.57626
Campesterol	361.52555

TOCOFEROIS

Os tocoferóis representam a vitamina E presente no óleo de soja. A vitamina E é o mais importante antioxidante biológico lipossolúvel. A vitamina E é extremamente importante e é produzida para ser adicionada na ração animal, produtos farmacêuticos, no setor de alimentos e no setor cosmético. Ela é produzida por indústrias como a BASF (Alemanha), Hoffmann-La Roche, Rhône-Poulenc (França), Eisai (Japão), ADM e

APÊNDICE A: A SOJA

Henkel (Estados Unidos). Dentre os tocoferóis presentes no óleo de soja encontram-se o alfa, beta, gama e delta-tocoferol.

HIBROCARBONETOS

Os hidrocarbonetos estão presentes em pequena quantidade no óleo de soja representando cerca de 0.014%. A maior parte destes hidrocarbonetos é representado pela vitamina β -caroteno e *xantophyll*.

METAIS

Os metais também estão presentes em pequena quantidade no óleo de soja e são normalmente compostos de ferro e cobre.

A.1.4. CINZAS

As cinzas compõem cerca de 4.7% na composição da soja. Na tabela (A.1.9) encontra-se a composição da cinza existente na soja.

TABELA A.1.9: Composição da cinza na soja.

Cinzas	Percentagem média (%)
Cálcio	9.14
Fósforo	22.43
Ferro	0.34
Sódio	0.20
Potássio	67.88
Cobre	Traços

A.2. COMPOSIÇÃO MÉDIA GERAL DA SOJA

Depois de uma extensa e profunda pesquisa sobre a composição média geral da soja, chegou-se aos valores discriminados a seguir:

APÊNDICE A: A SOJA

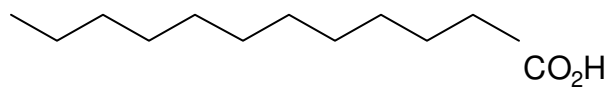
TABELA A.2.1: Composição média geral da soja

COMPOSTOS	COMPOSIÇÃO MÉDIA (%)	COMPOSTOS	COMPOSIÇÃO MÉDIA (%)
Água	10	Polissacarídeos	13.9
Proteínas	37	<i>Arabinan</i>	1.0
Aminoácidos	35.52	<i>Arabinogalactan</i>	8.0
Alanina	1.51	<i>Acidic Polysaccharides</i>	4.9
Arginina	2.64	Triglicerídeos	19.2
Ácido Aspártico	4.48	Ácidos graxos livres	0.12
Cistina	0.77	Láurico	0.00012
Metionina	0.75	Mirístico	0.00024
Histidina	0.94	Palmítico	0.01404
Isoleucina	1.49	Estearico	0.04920
Leucina	2.44	Araquídico	0.00024
Glicina	1.45	Palmitoleico	0.00036
Ácido Glutâmico	6.72	Oleico	0.02856
Fenilalanina	1.88	Linoleico	0.06216
Prolina	1.72	Linolênico	0.00936
Lisina	2.05	Fosfatídeos	0.5
Serina	1.79	<i>phosphatidyl choline</i>	0.175
Treonina	1.42	<i>phosphatidyl ethanolamine</i>	0.125
Triptofano	0.47	<i>phosphatidyl inositol</i>	0.075
Tirosina	1.38	<i>phosphatidic acid</i>	0.050
Valina	1.62	Outros	0.075
<i>Tripsinas</i>	1.48	Esterol	0.096
Geinistein	0.33	Ergosterol	0.0024
<i>Genistin</i>	0.41	β - sitosterol	0.0024
<i>Daidzein</i>	0.27	Stigmasterol	0.0024
<i>Daidzin</i>	0.33	Campesterol	0.0024
<i>Glycetein</i>	0.07	Cinzas	4.7
<i>Glycitin</i>	0.07	Cálcio	0.42
Carboidratos	28.3	Fósforo	1.00
Monossacarídeos	Traços	Ferro	0.14
Glucose	Traços	Sódio	0.08
Oligossacarídeos	14.4	Potássio	3.60
<i>Sucrose</i>	5.7	Cobre	Traços
Raffinose	4.1	Tocoferol	0.080
<i>Stachyose</i>	4.6	Hidrocarboneto - β- caroteno	0.014

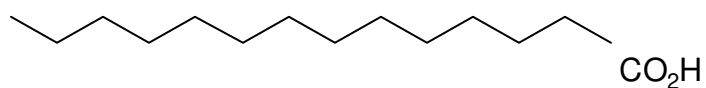
APÊNDICE B: ESTRUTURA DE COMPONENTES QUE FORMAM A SOJA

B.1. Ácidos graxos livres

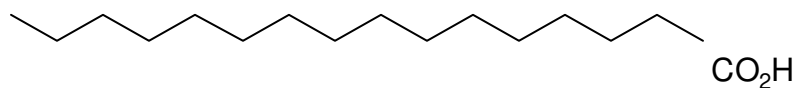
B.1.1. Láurico



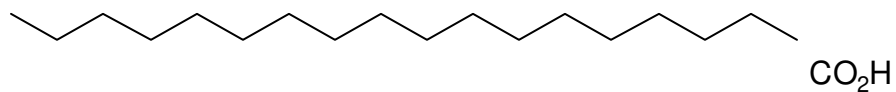
B.1.2. Mirístico



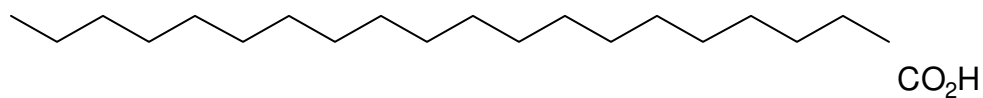
B.1.3. Palmítico



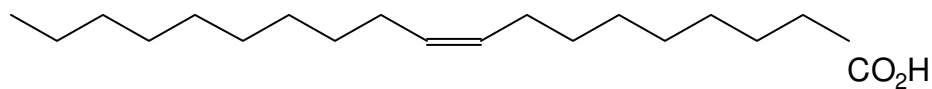
B.1.4. Estearíco



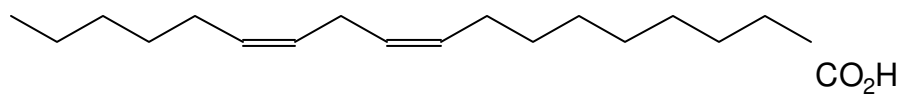
B.1.5. Araquídico



B.1.6. Oleico

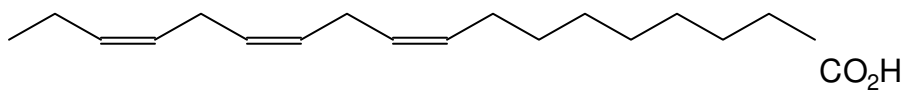


B.1.7. Linoleico

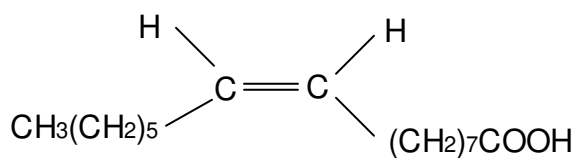


APÊNDICE B: ESTRUTURA DE COMPONENTES QUE FORMAM A SOJA

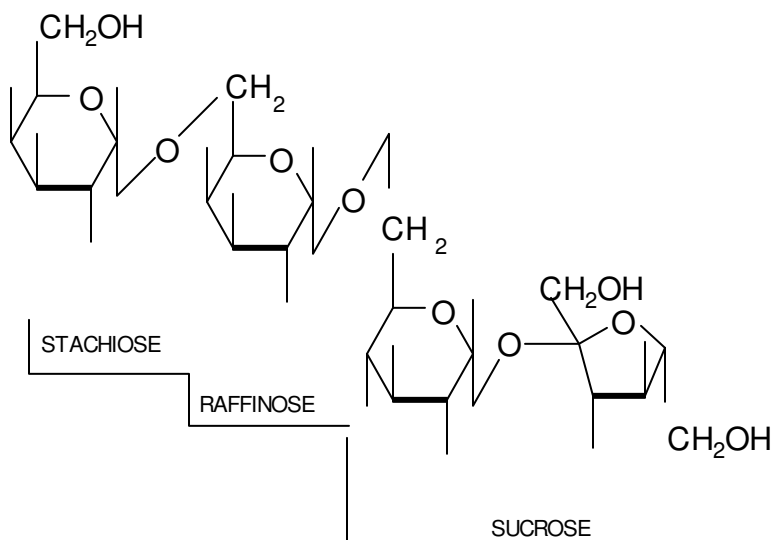
B.1.8. Linolênico



B.1.9. Palmitoleico

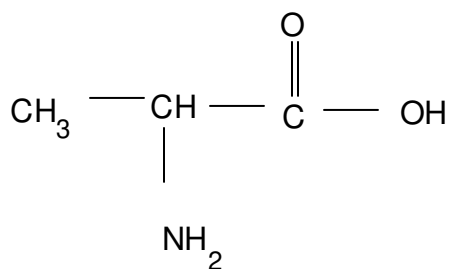


B.2. Carboidratos

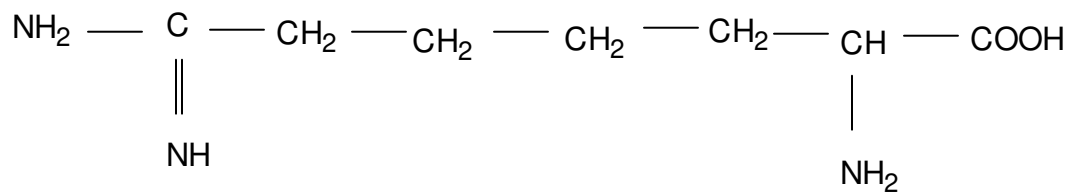


B.3. Aminoácidos que fazem parte das proteínas da soja

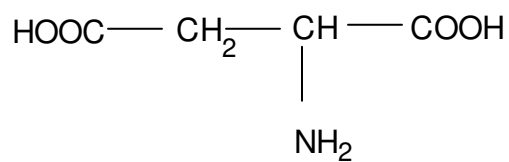
B.3.1. Alanina



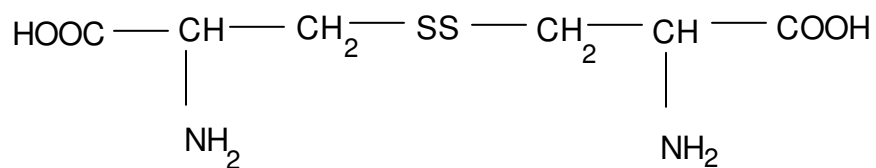
B.3.2. Arginina



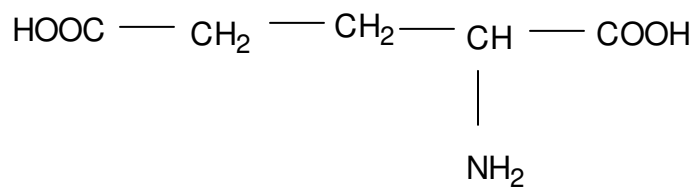
B.3.3. Ácido aspártico



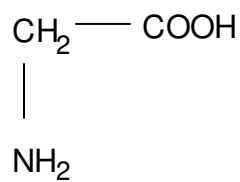
B.3.4. Cistina



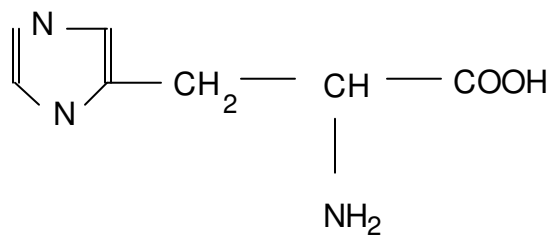
B.3.5. Ácido glutâmico



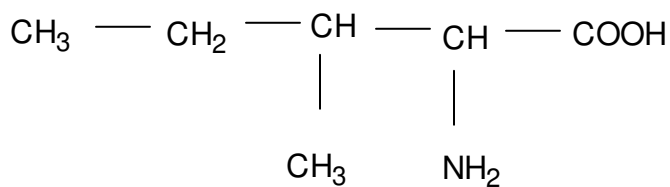
B.3.6. Glicina



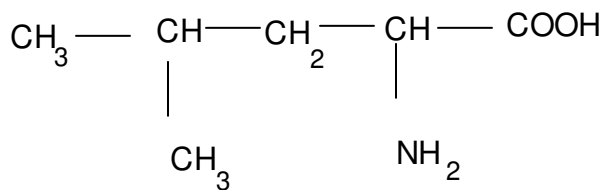
B.3.7. Histidina



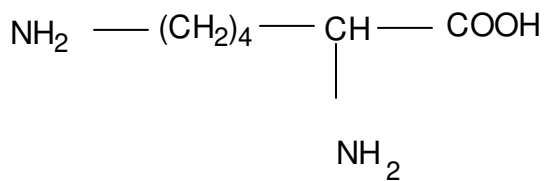
B.3.8. Isoleucina



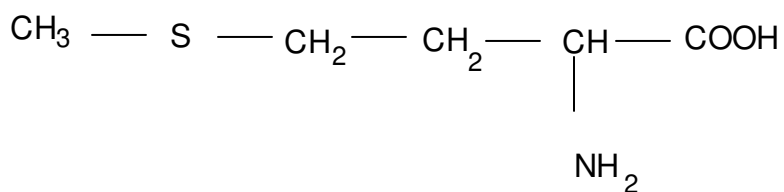
B.3.9. Leucina



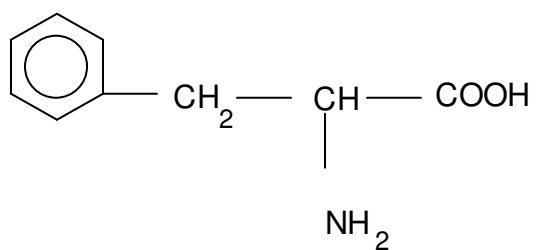
B.3.10. Lisina



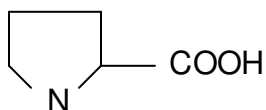
B.3.11. Metionina



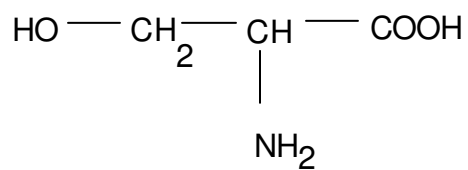
B.3.12. Fenilalanina



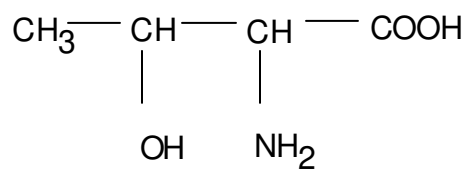
B.3.13. Prolina



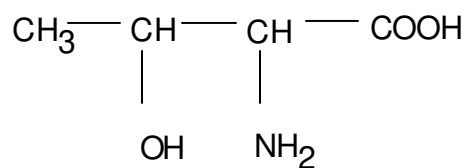
B.3.14. Serina



B.3.15. Treonina

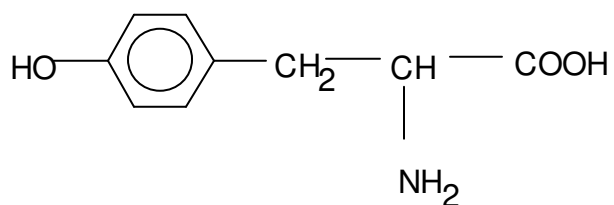


B.3.16. Triptofano

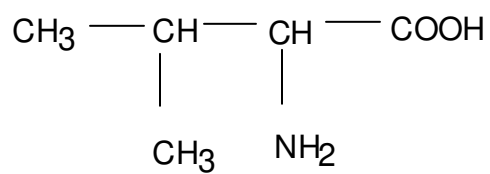


APÊNDICE B: ESTRUTURA DE COMPONENTES QUE FORMAM A SOJA

B.3.17. Tirosina

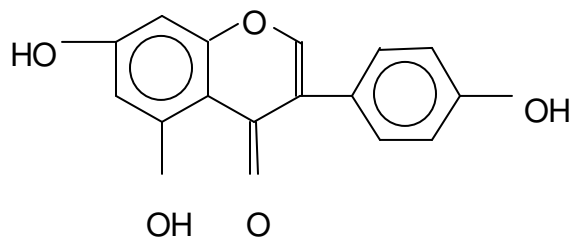


B.3.18. Valina

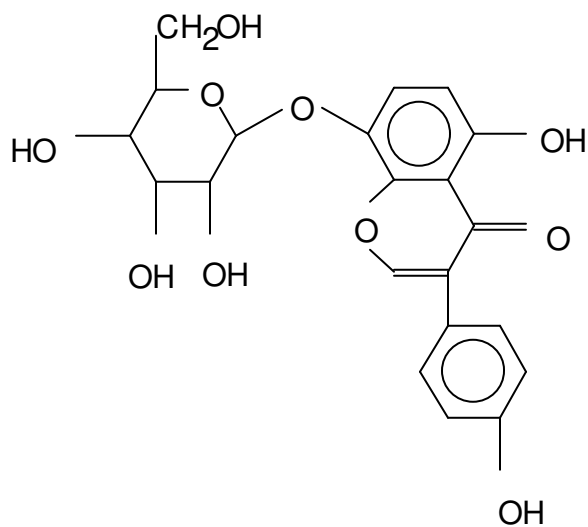


B.4. Isoflavonas

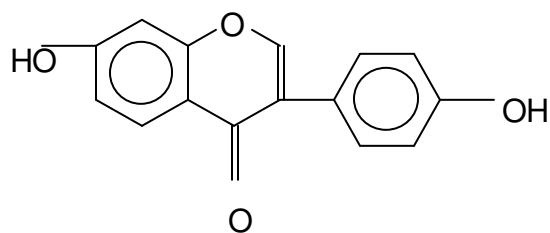
B.4.1. Genisteina (Genistein)



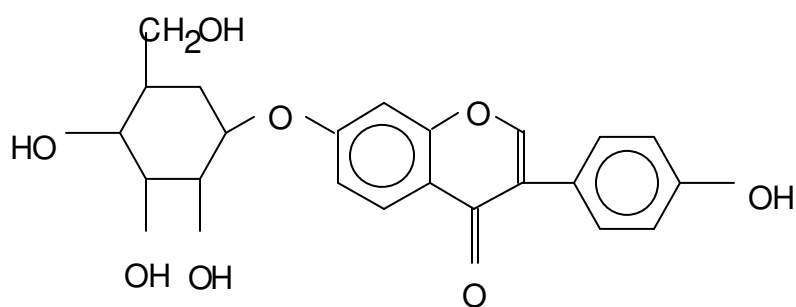
B.4.2. Genistina (Genistin)



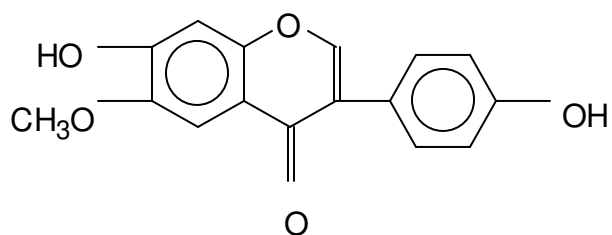
B.4.3. Daidzeina (Daidzein)



B.4.4. Daidzina (Daidzin)

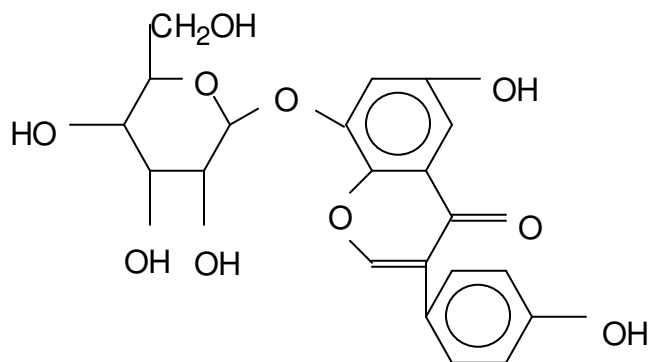


B.4.5. Gliciteina (Glycitein)

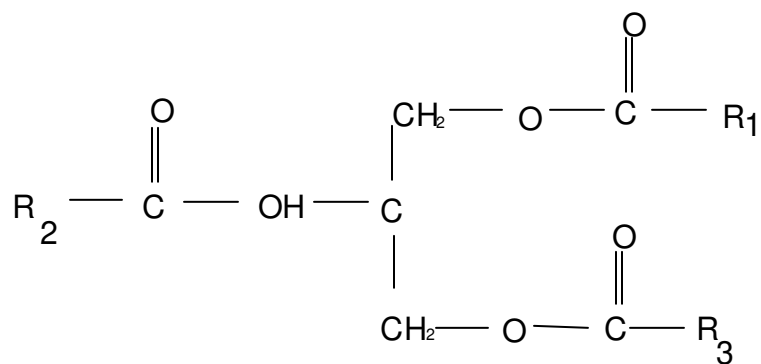


APÊNDICE B: ESTRUTURA DE COMPONENTES QUE FORMAM A SOJA

B.4.6. Glicitina (Glycitin)

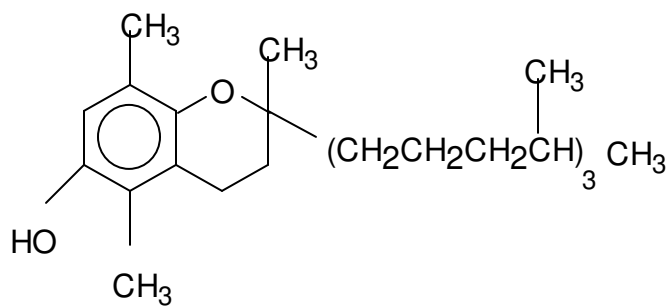


B.5. Triglicerídeos



R = ÁCIDO GRAXO

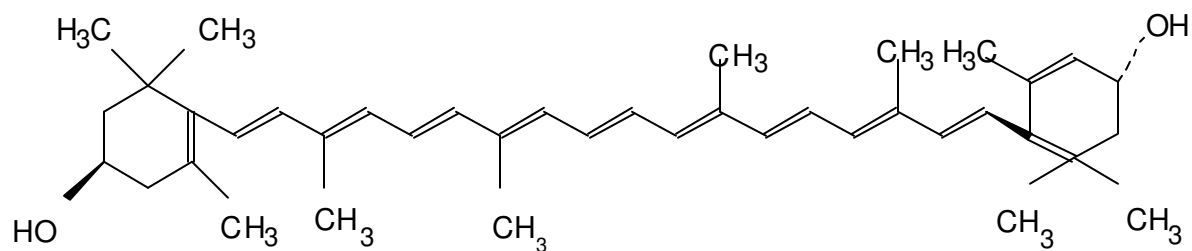
B.6. Tocoferol



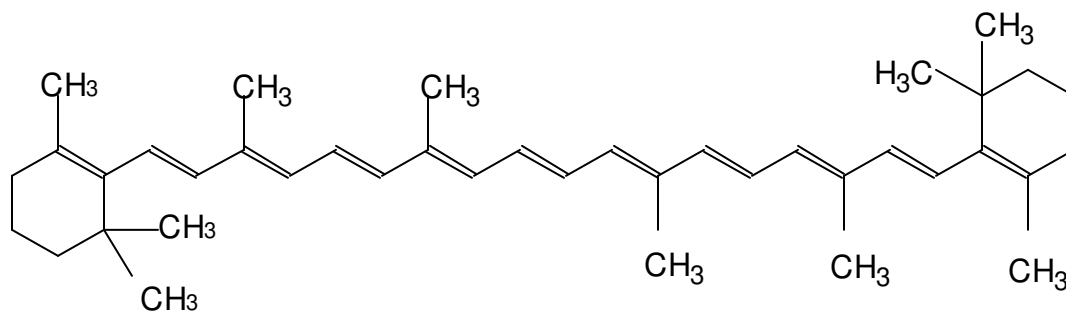
B.7. Hidrocarbonetos

APÊNDICE B: ESTRUTURA DE COMPONENTES QUE FORMAM A SOJA

B.7.1. Xantofil (Xanthophyll)

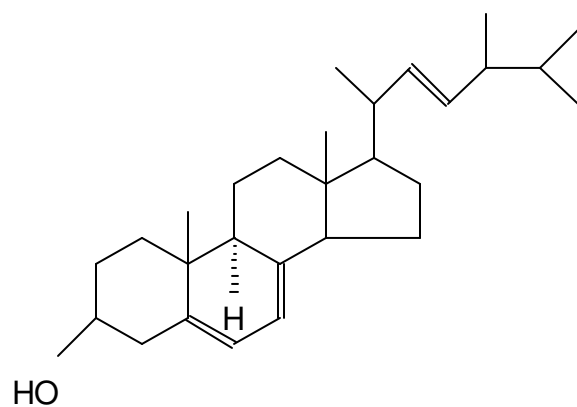


B.7.2. β -caroteno

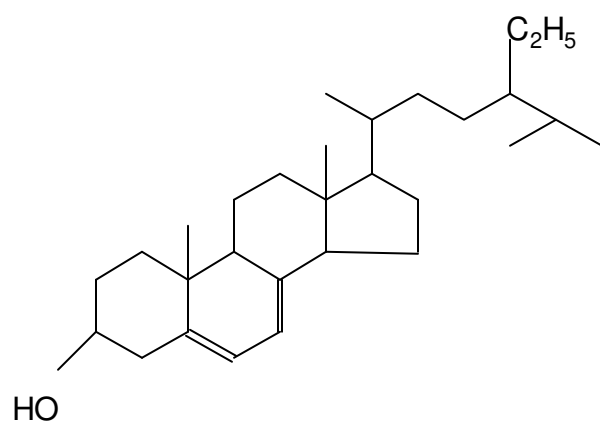


B.8. Esteróis

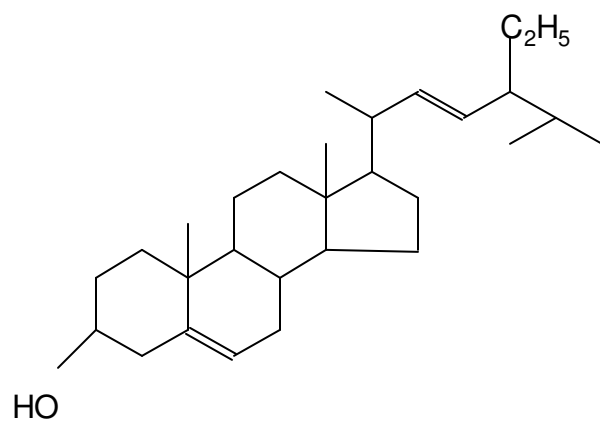
B.8.1. Ergosterol



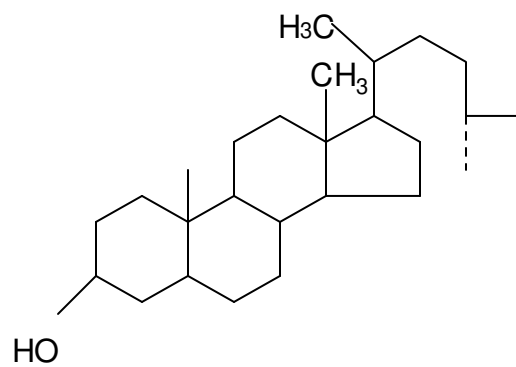
B.8.2. β -sitosterol



B.8.3. Sigmasterol

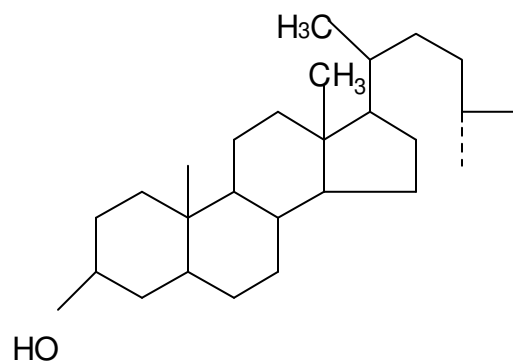


B.8.4. Campesterol

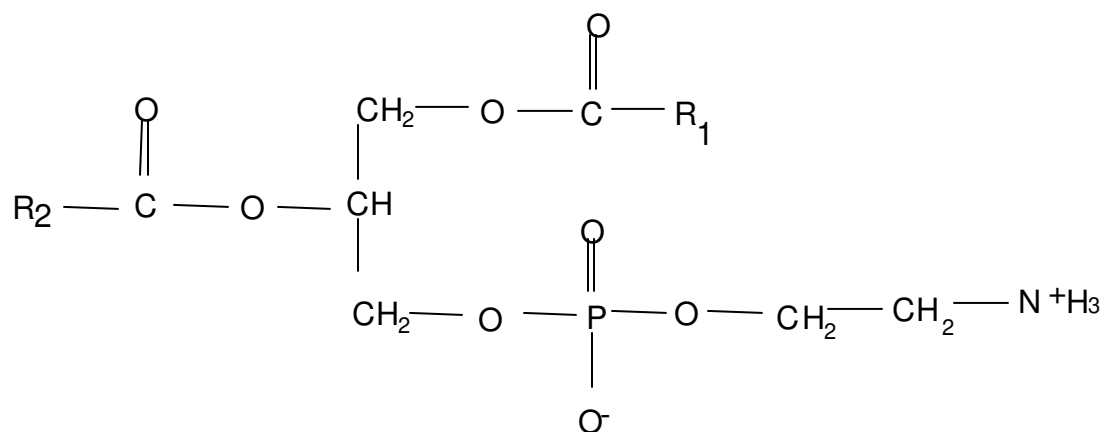


B.9. Fosfatídeos

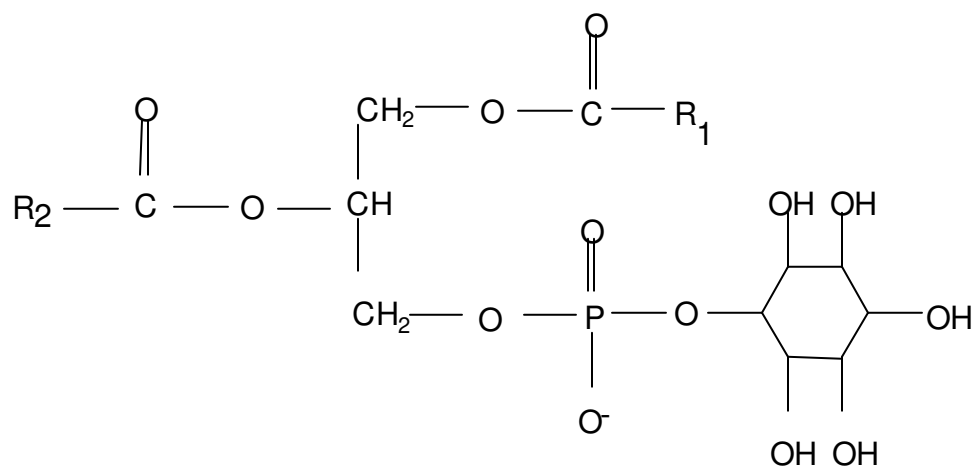
B.9.1. Fosfatidil colina (Phosphatidyl choline)



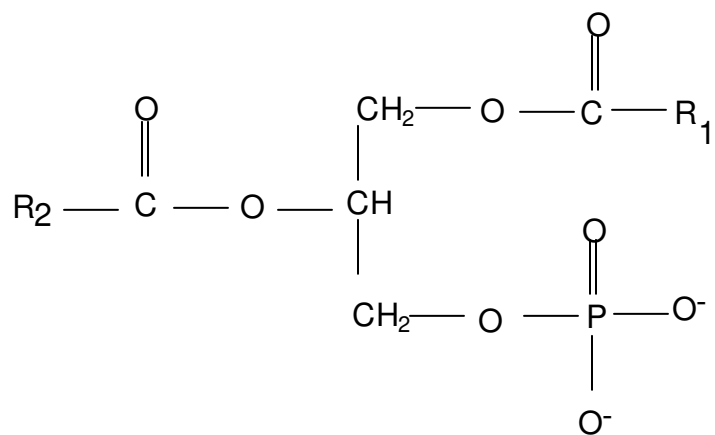
B.9.2. Fosfatidil etanolamina (Phosphatidyl ethanolamine)



B.9.3. Fosfatidil inositol (Phosphatidyl inositol)



B.9.4. Ácido fosfatídico (Phosphatidic acid)



Neste apêndice será apresentada toda a sistemática da tecnologia de integração energética e para melhor compreensão será apresentado um exemplo ilustrativo.

C.1. CONCEITOS BÁSICOS DE OTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA VIA TECNOLOGIA *PINCH*

A complexidade dos processos químicos dificulta a otimização dos mesmos. Existe a possibilidade de reciclo e utilização da energia gerada pelo manuseio dos fluxos de energia considerando um grau de liberdade relativamente grande.

C.1.1. DEMANDA MÍNIMA DE RESFRIAMENTO E AQUECIMENTO DE CORRENTES.

A tecnologia *Pinch* consiste na técnica de integração de redes através de um planejamento do processo químico onde incluem-se os trocadores de calor e os resfriadores. A apresentação de todos os aquecedores e resfriadores com suas respectivas disposições, correntes de entrada e saída, com temperatura e pressão especificadas é denominada de *Flowsheet* do processo.

A finalidade é encontrar a melhor disposição do *Flowsheet* para que os fluxos de energia sejam manipulados com maior operabilidade e menor custo capital. Após encontrar a melhor disposição sistemática do processo inicia-se a análise dos fluxos de calor através dos fluxos de energia envolvidos. O procedimento utilizado para estes cálculos envolvem a Primeira Lei da Termodinâmica (entalpia) e a Segunda Lei da Termodinâmica (entropia).

Torna-se necessário o conhecimento das temperaturas, pressões e composições do processo. A Primeira Lei da Termodinâmica permite o cálculo das variações de entalpia a ser aplicado com o intuito de obter-se o balanço de energia para uma rede de trocadores de calor, intervalo a intervalo. A Segunda Lei da Termodinâmica permite o cálculo de entropia no

processo, donde torna possível comparar a performance energética do processo atual com a performance máxima que poderia ser atingida.

Primeira Lei da Termodinâmica

$$Q_1 = F_1 \cdot C_{p1} \cdot T_1 \quad (C.1.1)$$

Segunda Lei da Termodinâmica

$$Q_1 = [\sum(F_1 \cdot C_{p1})|_{\text{quente},1} - \sum(F_1 \cdot C_{p1})|_{\text{frio},1}] \Delta T \quad (C.1.2)$$

A partir dos fluxos de energia pode-se calcular as entalpias nas diversas temperaturas existentes no processo e com isso graficar-se entalpia *versus* temperatura. Os perfis das correntes são separados por uma diferença de temperatura mínima entre a curva do fluxo quente e a curva do fluxo frio. Forma-se então as *hot composites curves* através dos fluxos de energia das correntes quentes e as *cold composites curves* através dos fluxos de energias das correntes frias. O gráfico gerado pelas duas curvas *composite curves* é denominado *process*, e o ponto onde a distância entre as *composites curves* mais se aproximam, ou seja, a menor diferença de temperatura do processo, onde os fluxos de calor são constantes e a diferença de entalpia é nula, chama-se Ponto de *Pinch*.

Através de todos os fluxos do processo colocados em contracorrente (corrente quente tende a descer e corrente fria tende a subir) é que se forma o diagrama de Temperatura- Entalpia.

O diferencial do fluxo de calor, dQ , quando adicionado ao processo, aumenta a entalpia (H) por $C_p.dT$:

$$Q = \int_{T_R}^{T_T} C_p.dT = C_p.(T_f - T_i) = \Delta H \quad (C.1.3)$$

E a inclinação da representação linear:

$$\frac{dT}{dQ} = \frac{1}{C_p} \quad (C.1.4)$$

onde C_p é a capacidade calorífica, dT é o diferencial de temperatura e ΔH é a variação de entalpia.

A *Grand Curve Composite* é um importante diagrama obtido através da análise do ponto de *Pinch* onde, através da definição das temperaturas médias das correntes frias e quentes pode-se calcular a variação de entalpia. Esta curva irá mostrar a mínima carga de aquecimento e a máxima carga de resfriamento requerida no processo.

Considerando-se uma situação simples, na qual dispõe-se de duas correntes quentes e duas correntes frias e cujas características são mostradas na tabela C.1.1, a seguir. Aplicando-se a Primeira Lei da Termodinâmica, a diferença entre as quantidades de energia nas correntes quentes e as quantidades de energia nas correntes frias, é a quantidade líquida de calor que deve ser removida ou devolvida ao processo.

APÊNDICE C: TECNOLOGIA *PINCH*

TABELA C.1.1: Características das correntes a serem aquecidas e resfriadas

Corrente	Condição	F.Cp (KW/°C)	T inicial (°C)	T final (°C)	Fluxo de Calor (Q) KW
1	fria	2.0	20	135	230
2	quente	3.0	170	60	-330
3	fria	4.0	80	140	240
4	quente	1.5	150	30	-180
Fluxo Total					-40

Intervalos de temperatura

Com a aplicação da Segunda Lei da Termodinâmica encontra-se um gradiente mínimo de temperatura para o fluxo quente e outro para o fluxo frio e colocam-se os dados do fluxo estabelecendo-se então uma série de intervalos de temperatura como na figura C.1.1.

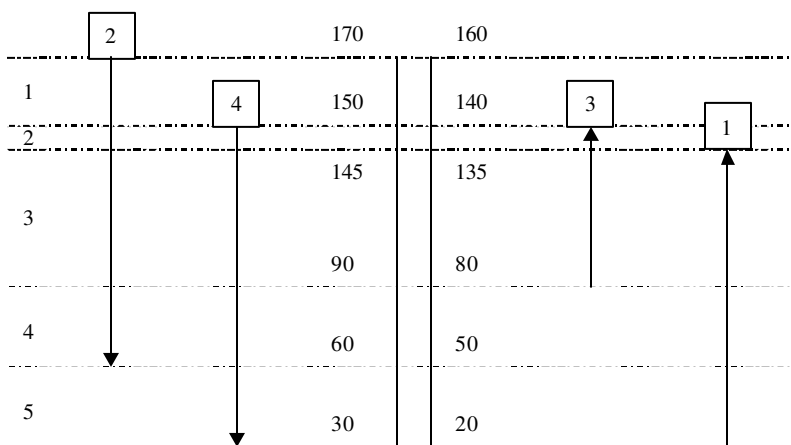


FIGURA C.1.1: Diagrama representando às correntes quentes (escala à esquerda) e as correntes frias (escalas à direita)

Diagrama de Cascata

A quantidade de calor em excesso referente a cada intervalo de temperatura pode ser determinado pela Segunda Lei da Termodinâmica como se vê na tabela C.1.2, e então, pode-se construir o diagrama de cascata conforme figura C.1.2.

TABELA C.1.2: Análise dos Intervalos de Temperatura

Nº de intervalos	$\Delta T^{\circ}\text{C}$	$\sum (F_i C_{p_i}) _{\text{quente},l} - \sum (F_i C_{p_i}) _{\text{frio},l} \text{ (KW/}^{\circ}\text{C)}$	$\Delta H \text{ (KW)}$	Fornecer Remover	ou
1	20	-3.0	-60.0	F	
2	5	-0.5	-2.5	F	
3	55	+1.5	+82.5	R	
4	30	-2.5	-75.0	F	
5	30	+0.5	+15.0	R	

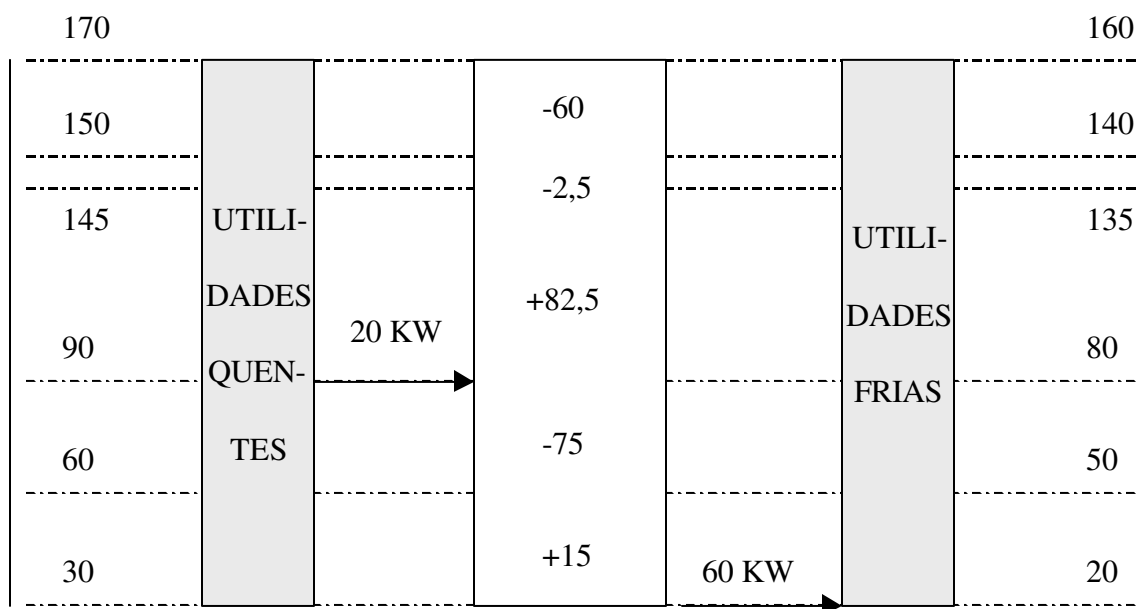


FIGURA C.1.2: Diagrama de Cascata

APÊNDICE C: TECNOLOGIA *PINCH*

Diagrama de Temperatura Entalpia

Para a construção deste diagrama necessita-se do cálculo dos valores das mínimas quantidades de energia de aquecimento e resfriamento para cada intervalo de temperatura.

Então, definem-se as entalpias correspondentes a cada intervalo do diagrama de cascata, como nas tabelas C.1.3 e C.1.4, e portanto, pode-se construir o diagrama de temperatura entalpia (figura C.1.3).

TABELA C.1.3 : Entalpias Acumuladas para os níveis de temperatura das correntes quentes

Correntes Quentes (°C)	ΔH (KW)	Entalpia Acumulada (KW)
30	0.0	0.0
60	-45.0	-45.0
90	-135.0	-180.0
145	-247.5	-427.5
150	-22.5	-450.0
170	-60.0	-510.0

TABELA C.1.4 : Entalpias Acumuladas para os níveis de temperatura das correntes frias

Correntes Frias (°C)	ΔH (KW)	Entalpia Acumulada (KW)
20	60.0	60.0
50	60.0	120.0
80	60.0	180.0
135	330.0	510.0
140	20.0	530.0

Plota-se, então, os valores de entalpias acumuladas para as correntes frias e quentes *versus* a temperatura onde poderá observar-se a temperatura de *Pinch*, ou seja, onde as curvas mais se aproximam (traço azul na figura C.1.3 onde a variação da entalpia é nula). A temperatura *Pinch* das correntes quentes é representada pelo valor resultante do encontro do traço cinza na figura C.1.3 com o eixo da temperatura) e a temperatura *Pinch* das correntes frias é representada pelo valor resultante do encontro do traço verde na figura C.1.3 com o eixo da temperatura).

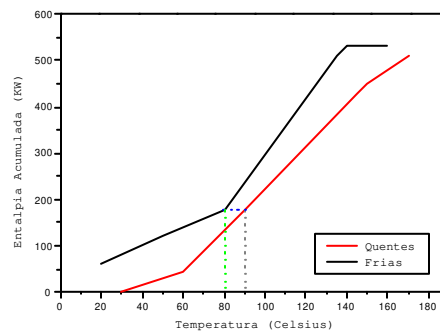


FIGURA C.1.3. Diagrama de Temperatura – Entalpia

Grand Curve Composite

Para obtenção deste gráfico (figura C.1.4) necessita-se localizar o ponto *Pinch* onde a variação da entalpia é zero. Para obtenção deste ponto faz-se a média das temperaturas quentes e frias, e calcula-se a variação da entalpia (tabela C.1.5) para a mesma.

TABELA C.1.5 : Dados da *Grand Curve Composite*

Temperatura média (°C)	ΔH (KW)	Entalpia acumulada (KW)
25	(60 – 0)	60
55	(120 – 45)	75
85	(180 – 180)	0
140	(510 – 427.5)	82.5
145	(530 – 450)	80
165	(530 – 510)	20

APÊNDICE C: TECNOLOGIA *PINCH*

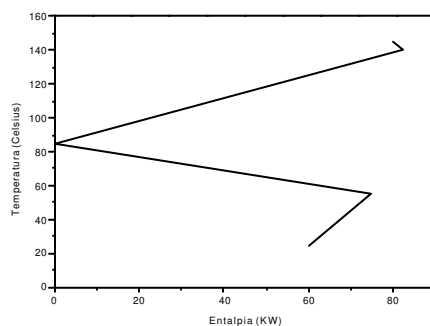


FIGURA C.1.4. *Grand Curve Composite*

O ponto de *Pinch* divide a curva em um processo de perda de energia acima do *Pinch* e um processo de acúmulo de energia abaixo do *Pinch*.

Energia Recuperada

Pelos gráficos anteriormente expostos, os dados foram analisados e a energia útil requerida é 20 KW de aquecimento e 60 KW de resfriamento. A temperatura *Pinch* é identificada nas correntes frias como 80 °C e nas correntes quentes como 90 °C, conforme a figura C.1.3. A seguir, tem-se a representação esquemática das correntes acima e abaixo do *Pinch*.

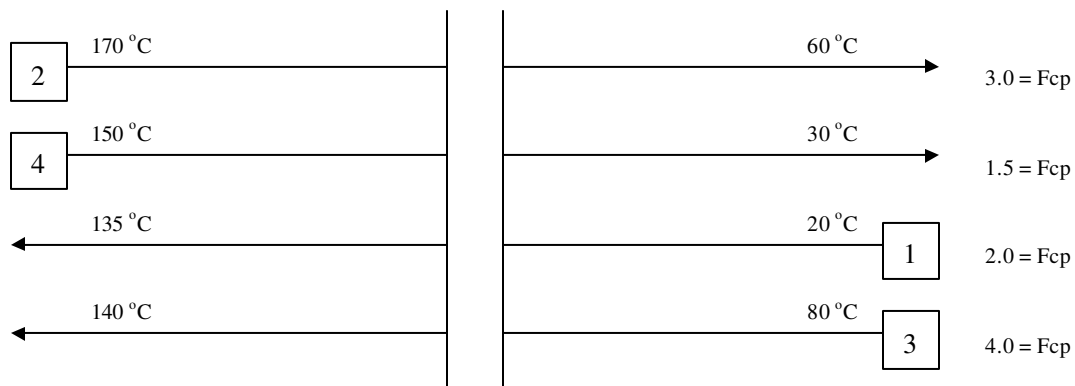


FIGURA C.1.5. Representação das correntes acima e abaixo do ponto *Pinch*.

O C_p da corrente 2 é muito maior que o C_p da corrente 1 e se uma carga for colocada sobre esta combinação a transferência torna-se impossível.

As combinações entre as correntes 2 e 3, e, 1 e 4 são possíveis porque o C_p da corrente 3 é maior que o C_p da corrente 2 e o C_p da corrente 1 é maior que o C_p da corrente 4. Não existindo mais correntes requerendo resfriamento para a temperatura de *Pinch*, a melhor possibilidade para as correntes acima do *Pinch* foi encontrada, como é demonstrado na figura C.1.6. Para ocorrer a integração energética acima do *Pinch*, é preciso obedecer o seguinte critério:

$$C_{p_{\text{quente}}} \leq C_{p_{\text{fria}}} \quad (\text{C.1.5})$$

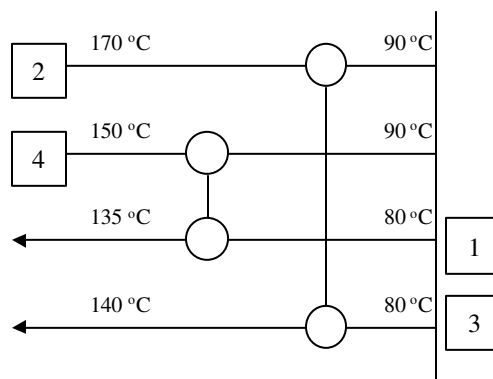


FIGURA C.1.6. Representação das correntes integradas acima do *Pinch*.

Tendo encontrado uma possível integração para o *Pinch*, deve-se decidir onde combinar as cargas de energia. Recomenda-se a maximização das cargas de energia para satisfazer completamente as correntes, assegurando um mínimo de unidades empregadas. As correntes 2 e 3 requerem, coincidentemente, a mesma quantidade de energia e, então se satisfazem. A combinação entre as correntes 1 e 4 satisfaz apenas a corrente 4 com uma carga de 90 KW, pois a corrente 1 necessita de 110 KW. Isto significa que a corrente 1 não é aquecida até a temperatura necessária. Para resolver este problema insere-se um aquecedor (*heater- H*) para que ocorra o aquecimento da corrente 1 até a temperatura necessária (adição de 20 KW), como demonstrado na figura C.1.7.

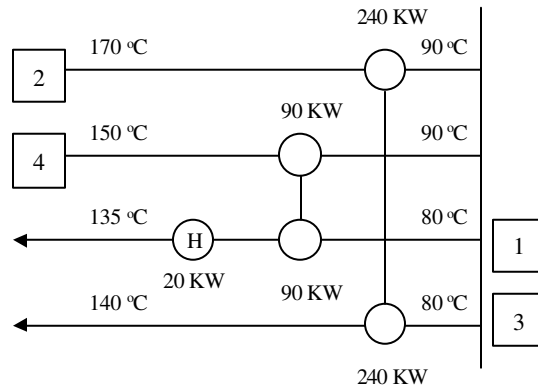


FIGURA C.1.7. Representação da integração energética acima do *Pinch*.

A energia de 20 KW pode ser visualizada na figura C.1.4.

Uma combinação de correntes possível para a temperatura abaixo do *Pinch* é 1 e 2, porque satisfaz o critério abaixo do *Pinch*:

$$Cp_{\text{quente}} \geq Cp_{\text{fria}} \quad (\text{C.1.6})$$

Tem-se um aquecimento residual pela corrente 1 de 30 KW com relação a corrente 2 que requer apenas 90 KW, enquanto a corrente 1 proporciona 120 KW. Pode-se realizar a combinação das correntes 1 e 4. Os 30 KW excedentes da corrente 1 podem ser destinados a corrente 4, mas a corrente 4 tem 90 KW, desta forma precisa-se adicionar um *cooler* (C) para resfriar os 60 KW excedentes, conforme demonstrado na figura C.1.8.

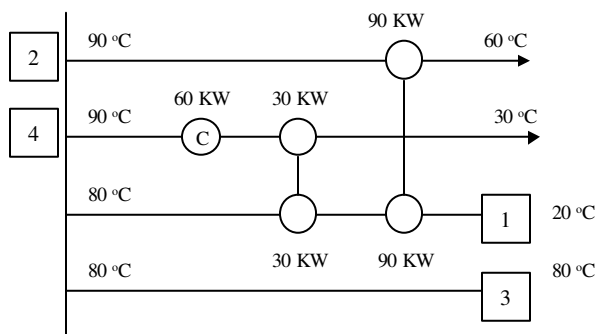


FIGURA C.1.8. Representação da integração energética abaixo do *Pinch*.

Na figura C.1.9 encontra-se a configuração completa da integração energética realizada.

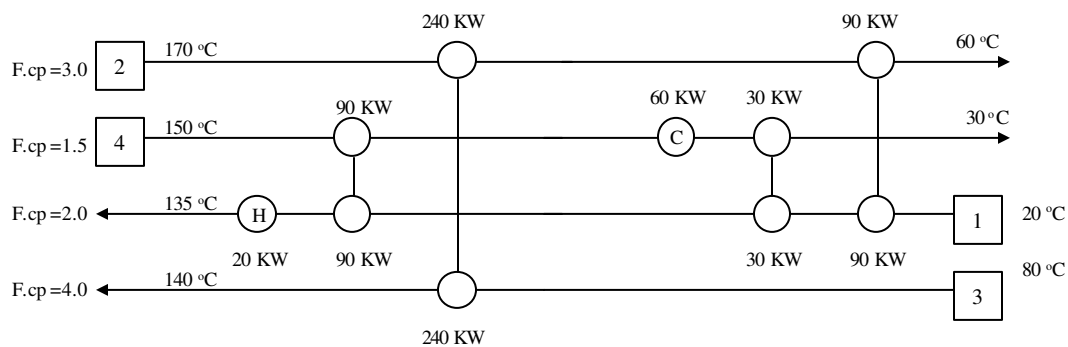


FIGURA C.1.9. Representação da integração energética