



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

CAMILA LEITE PAIVA

INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO DE PARASTRIPPING NA ETAPA DE  
DESACIDIFICAÇÃO/DESODORIZAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA

INVESTIGATION OF THE PARASTRIPPING PROCESS APPLIED IN THE  
DEACIDIFICATION/DEODORISATION OF PALM OIL

CAMPINAS

2022

CAMILA LEITE PAIVA

INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO DE PARASTRIPPING NA ETAPA DE  
DESACIDIFICAÇÃO/DESODORIZAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA

INVESTIGATION OF THE PARASTRIPPING PROCESS APPLIED IN THE  
DEACIDIFICATION/DEODORISATION OF PALM OIL

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia  
Química da Universidade Estadual de Campinas como  
parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título  
de Mestra em Engenharia Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Roberta Ceriani

Coorientadora: Dra. Lilian Caroline Kramer Biasi

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO  
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA  
ALUNA CAMILA LEITE PAIVA, E ORIENTADA  
PELA PROFA. DRA. ROBERTA CERIANI

CAMPINAS

2022

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

P166i Paiva, Camila Leite, 1996-  
Investigação do processo de parastripping na etapa de  
desacidificação/desodorização do óleo de palma / Camila Leite Paiva. –  
Campinas, SP : [s.n.], 2022.

Orientador: Roberta Ceriani.  
Coorientador: Lilian Caroline Kramer Biasi.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade  
de Engenharia Química.

1. Modelagem e simulação. 2. Python (Linguagem de programação de  
computador). 3. Óleo de palma. 4. Perda de óleo neutro. 5. Tocoferóis. I.  
Ceriani, Roberta, 1976-. II. Biasi, Lilian Caroline Kramer, 1990-. III.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV.  
Título.

Informações Complementares

**Título em outro idioma:** Investigation of the parastripping process applied in the  
deacidification/deodorisation of palm oil

**Palavras-chave em inglês:**

Modelling and simulation

Python

Palm oil

Neutral oil loss

Tocopherols

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Mestra em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Roberta Ceriani [Orientador]

Daniela da Silva Damaceno

Rafael de Pelegrini Soares

**Data de defesa:** 04-11-2022

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

**Identificação e informações acadêmicas do(s) aluno(s)**

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-6251-6622>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/8990235605716029>

Folha de Aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado defendida por **CAMILA LEITE PAIVA** e aprovada em 04 de novembro de 2022 pela Comissão Examinadora constituída pelos doutores:

Profa. Dra. Roberta Ceriani

Presidente e Orientadora

FEQ/ UNICAMP

Dra. Daniela da Silva Damaceno

FEQ / UNICAMP

Videoconferência

Dr. Rafael de Pelegrini Soares

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Videoconferência

A ATA da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação / Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Ao meu tio, José Leite Junior

## AGRADECIMENTOS

Ao tio Juninho, que sempre me estimulou e se preocupou com as minhas escolhas profissionais, além de sempre ter feito parte dos melhores momentos em família. Uma grande inspiração como pessoa e profissional.

Aos meus pais por todo o suporte, amor, carinho e dedicação, e por saber que sempre poderei contar com isso.

À minha orientadora Profa. Roberta, pela confiança, empatia, valiosas orientações e suporte, tanto profissional, quanto emocional e por todo o conhecimento que colaborou imensamente para a minha formação profissional.

À minha coorientadora Dra. Lilian, pela grande contribuição profissional, assim como a atenção e paciência ao me ensinar as ferramentas do Python. Tive a sorte de ter como coorientadora uma pessoa humana e sensível.

Aos meus amigos do FTSelfie, Anderson, Bianca, Cammilla, Carlos e Lairana (em ordem alfabética para ninguém se sentir especial) por me aguentarem desde a graduação. Pelos momentos de descontração e sorrisos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

Os óleos vegetais estão entre os insumos de expansão mais rápida do mundo, encontrando amplas aplicações industriais, com destaque nos setores alimentício e farmacêutico, fazendo, assim, parte da dieta humana. Para que se tornem comestíveis, os óleos vegetais passam por um processo de refino, nos quais são removidos compostos indesejáveis, responsáveis por colorações inadequadas ou por odor e sabor desagradáveis. O óleo de palma figura como o óleo vegetal mais produzido no mundo, sendo principalmente utilizado para fins alimentícios, mas também para a produção de biodiesel, e sobre o qual, questões relacionadas à sustentabilidade, tem recaído nos últimos anos. Existe uma carência de trabalhos na literatura que tratam do processo de *parastripping* de misturas multicomponentes, como é o caso dos óleos vegetais, constituídos por moléculas de elevada massa molar, como tri-, di- e monoacilgliceróis, além de ácido graxos livres e de compostos nutracêuticos. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo a modelagem e simulação do processo de *parastripping* multicomponente aplicado a processos de desacidificação por via física/desodorização do óleo de palma. *Parastripping* trata-se de uma adaptação ao processo convencional (*stripping*) e consiste na divisão do fluxo de vapor no fundo da coluna em duas correntes ascendentes e paralelas que entram em contato com uma única corrente líquida descendente. Esta configuração pode aumentar o número de estágios teóricos por unidade de altura da coluna, reduzindo custos operacionais e de projeto. As simulações foram conduzidas implementando as sub-rotinas para o cálculo das propriedades físicas para cada um dos componentes do óleo e do vapor, bem como uma adaptação do algoritmo proposto por Naphtali e Sandholm, na ferramenta livre Python® utilizando suas bibliotecas de resolução de sistemas de equações não-lineares. O óleo de palma modelo foi representado por uma mistura multicomponente contendo triacilgliceróis, como compostos majoritários, e di-, monoacilgliceróis e tocoferol, como compostos minoritários. Investigou-se a influência de parâmetros operacionais (i.e., temperatura, pressão, vazão mássica de vapor de arraste), em parâmetros relacionados às composições das correntes de saída (i.e., acidez final do óleo, perda de óleo neutro, recuperação de tocoferol), além de comparar com os resultados obtidos pelo processo convencional. Para uma mesma altura de coluna e um mesmo grau de desacidificação, a coluna de *parastripping* conseguiu resultados similares à coluna de *stripping* com 14% menos de vapor de arraste. Já para uma mesma quantidade de vapor de arraste e um mesmo grau de desacidificação, foi possível reduzir a altura da coluna de *parastripping* em 18,2%, em relação à coluna de *stripping* convencional. Houve poucas variações nas perdas de óleo neutro e recuperações de tocoferol, comparando-se as duas configurações, nas mesmas condições de operação. Desta forma, conclui-se que é possível utilizar uma coluna de menor altura consumindo a mesma quantidade de vapor de arraste, ou uma coluna de mesma altura com um consumo menor de vapor de arraste, conferindo vantagens nos custos operacionais e de construção ao processo de *parastripping*, quando comparado com o processo convencional.

Palavras-chave: Modelagem e simulação, Python (Linguagem de programação de computador), Óleo de palma, Perda de óleo neutro, Tocoferóis.

## ABSTRACT

Vegetable oils are among the fastest expanding commodities in the world, comprising a wide range of industrial applications, especially in the food and pharmaceutical sectors, thus playing a significant role in the human diet. In order to make them edible, vegetable oils are submitted to a refining process, in which undesirable compounds are removed. Those compounds are responsible for unpleasant odours, tastes, and inadequate colour. Palm oil is the most produced vegetable oil in the world, being mainly used for food purposes, but also for the production of biodiesel, and hence issues related to sustainability, have been raised in recent years. In the literature, there is a gap of works dealing with multicomponent mixtures in parastripping, as is the case of vegetable oils, which are composed of large molar mass molecules, such as tri-, di- and monoacylglycerols, in addition to free fatty acids and nutraceutical compounds. In this context, this work aimed to model and simulate the multicomponent parastripping process applied to physical deacidification/deodorisation processes of palm oil. Parastripping is an adaptation to the conventional process (stripping) and consists of dividing the steam flow at the bottom of the column into two ascending and parallel streams that come into contact with a single descending liquid stream. This structural rearrangement can increase the number of theoretical ideal stages per unit of column height, reducing operational and design costs. The simulations were carried out by implementing the subroutines for calculating the physical properties for each of the oil and steam components, as well as an adaptation of the algorithm proposed by Naphtali & Sandholm, in the open-source software Python® using its libraries for solving systems of non-linear equations. The model palm oil was represented by a multicomponent mixture containing triacylglycerols, as major compounds, and diacylglycerols, monoacylglycerols, and tocopherol, as minor compounds. The influence of operational parameters (i.e., temperature, pressure, stripping steam flow rate) was investigated regarding the compositions of the outlet streams (i.e., final oil acidity, neutral oil loss, tocopherol recovery), in addition to a comparison with the results obtained by the conventional process. For the same column height and degree of deacidification, the parastripping column achieved similar results as the stripping column but with 14% less stripping steam. For the same amount of stripping steam and the same degree of deacidification, it was possible to reduce the height of the parastripping column in 18.2%. There were few variations in the neutral oil losses and tocopherol recoveries, comparing the two processes, under the same operating conditions. It can be thus concluded that it is possible to use a lower height column, consuming the same amount of stripping steam, or a same height column, with a lower consumption of stripping steam. That means the parastripping process confers operational and construction advantages, when compared to the conventional process.

**Key Words:** Modelling and simulation, Python, Palm oil, Neutral oil loss, Tocopherols.

## LISTA DE FIGURAS

|           |                                                                                                                                                                                |    |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1  | Fruto da palma e óleos derivados .....                                                                                                                                         | 22 |
| Figura 2  | Os três casos de Lewis (1936) .....                                                                                                                                            | 30 |
| Figura 3  | Colunas de <i>stripping</i> e <i>parastripping</i> com a mesma altura .....                                                                                                    | 47 |
| Figura 4  | Coluna de <i>parastripping</i> e seu respectivo estágio genérico <i>n</i> .....                                                                                                | 48 |
| Figura 5  | Porcentagem de vapor de arraste <i>versus</i> a porcentagem da perda de óleo neutro ..                                                                                         | 66 |
| Figura 6  | Porcentagem de vapor de arraste <i>versus</i> a porcentagem de recuperação de tocoferol .....                                                                                  | 67 |
| Figura 7  | Porcentagem de vapor de arraste <i>versus</i> o logaritmo em base 10 da porcentagem de acidez .....                                                                            | 68 |
| Figura 8  | Perfis de temperatura nas colunas de <i>stripping</i> (○), <i>parastripping</i> (estágios ímpares) (▲) e <i>parastripping</i> (estágios pares) (□) .....                       | 71 |
| Figura 9  | Perfis de vazão molar das classes de (a) triacilgliceróis; (b) diacilgliceróis; (c) monoacilgliceróis; nas colunas de <i>stripping</i> (○) e <i>parastripping</i> (▲) .....    | 72 |
| Figura 10 | Perfis de vazão molar da classe de (a) ácidos graxos livres; (b) tocoferol nas colunas de <i>stripping</i> (○) e <i>parastripping</i> (▲) .....                                | 72 |
| Figura 11 | Perfis individuais de vazão molar de cada MAG nas colunas de <i>stripping</i> (P - ○; O - ▲; Li - □) e <i>parastripping</i> (P - ◇; O - X; Li - +) .....                       | 73 |
| Figura 12 | Perfis individuais de vazão molar de cada AGL nas colunas de <i>stripping</i> (C16:0 - ○; C18:1 - ▲; C18:2 - □) e <i>parastripping</i> (C16:0 - ◇; C18:1 - X; C18:2 - +) ..... | 74 |
| Figura 13 | Superfície de resposta para acidez, em função de temperatura e pressão .....                                                                                                   | 86 |
| Figura 14 | Curva de contorno para acidez, em função de temperatura e pressão .....                                                                                                        | 87 |
| Figura 15 | Superfície de resposta para PON, em função de temperatura e pressão .....                                                                                                      | 88 |
| Figura 16 | Curva de contorno para PON, em função de temperatura e pressão .....                                                                                                           | 89 |
| Figura 17 | Superfície de resposta para recuperação de tocoferol, em função de temperatura e pressão .....                                                                                 | 90 |
| Figura 18 | Curva de contorno para recuperação de tocoferol, em função de temperatura e pressão .....                                                                                      | 91 |
| Figura 19 | Curvas de contorno, em função de temperatura e pressão, para a acidez (traço sólido), perda de óleo neutro (traço ponto) e recuperação de tocoferol (tracejado) .....          | 92 |

## LISTA DE TABELAS

|           |                                                                                                                                                                                               |    |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1  | Maiores produtores globais de óleo de palma em 2022 .....                                                                                                                                     | 19 |
| Tabela 2  | Maiores importadores globais de óleo de palma em 2022 .....                                                                                                                                   | 19 |
| Tabela 3  | Principais composições de ácidos graxos dos nove principais óleos vegetais comercializados globalmente .....                                                                                  | 21 |
| Tabela 4  | Composição do óleo .....                                                                                                                                                                      | 58 |
| Tabela 5  | Níveis de cada variável .....                                                                                                                                                                 | 59 |
| Tabela 6  | Condições experimentais de cada ensaio .....                                                                                                                                                  | 60 |
| Tabela 7  | Comparação entre os perfis de temperatura, por estágio .....                                                                                                                                  | 61 |
| Tabela 8  | Comparação entre os perfis de vazão molar de líquido, por estágio .....                                                                                                                       | 62 |
| Tabela 9  | Comparação entre os perfis de vazão molar de vapor, por estágio .....                                                                                                                         | 62 |
| Tabela 10 | Comparação entre acidez final do óleo e perda de óleo neutro, em cada programa .....                                                                                                          | 63 |
| Tabela 11 | Coeficientes de fugacidade de cada componente .....                                                                                                                                           | 65 |
| Tabela 12 | Resultados da simulação objetivando 0,3% e 0,03% de acidez para colunas de mesma altura .....                                                                                                 | 70 |
| Tabela 13 | Resultados das Simulações, comparando a coluna convencional com uma coluna de <i>parastripping</i> de altura menor .....                                                                      | 76 |
| Tabela 14 | Planejamento fatorial completo .....                                                                                                                                                          | 78 |
| Tabela 15 | Análise dos efeitos para a resposta sobre $\log(acidez)$ , considerando todos os fatores e apenas os estatisticamente significantes (fatores estatisticamente significantes em negrito) ..... | 82 |
| Tabela 16 | Análise dos efeitos para a resposta sobre <i>PON</i> , considerando todos os fatores (fatores estatisticamente significantes em negrito) .....                                                | 83 |
| Tabela 17 | Análise dos efeitos para a resposta sobre <i>TOCR</i> , considerando todos os fatores (fatores estatisticamente significantes em negrito) .....                                               | 83 |
| Tabela 18 | ANOVA .....                                                                                                                                                                                   | 85 |

## SUMÁRIO

|                    |                                                                                                    |           |
|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>           | <b>INTRODUÇÃO .....</b>                                                                            | <b>13</b> |
| <b>2</b>           | <b>REVISÃO DA LITERATURA .....</b>                                                                 | <b>17</b> |
| <b>2.1</b>         | <b>Óleos vegetais .....</b>                                                                        | <b>17</b> |
| <b>2.1.1</b>       | <b>Óleo de palma .....</b>                                                                         | <b>18</b> |
| <b>2.2</b>         | <b>Processamento de óleos .....</b>                                                                | <b>23</b> |
| <b>2.3</b>         | <b>Modelagem e simulação computacional de processos .....</b>                                      | <b>24</b> |
| <b>2.3.1</b>       | <b><i>Colunas de stripping na desacidificação por via física e desodorização .....</i></b>         | <b>25</b> |
| <b>2.3.2</b>       | <b><i>Propostas de modificações nos processos .....</i></b>                                        | <b>26</b> |
| <b>2.4</b>         | <b>Colunas de correntes paralelas .....</b>                                                        | <b>29</b> |
| <b>2.5</b>         | <b>Fundamentação teórica .....</b>                                                                 | <b>34</b> |
| <b>2.5.1</b>       | <b><i>Propriedades físicas pra descrição do equilíbrio de fases e balanço de energia .....</i></b> | <b>34</b> |
| <b>2.5.1.1</b>     | <b><i>Equilíbrio de fases .....</i></b>                                                            | <b>35</b> |
| <b>2.5.2</b>       | <b><i>Propriedades termodinâmicas .....</i></b>                                                    | <b>36</b> |
| <b>2.5.2.1</b>     | <b><i>Pressão de Vapor .....</i></b>                                                               | <b>36</b> |
| <b>2.5.2.1.1</b>   | <b><i>Compostos graxos .....</i></b>                                                               | <b>37</b> |
| <b>2.5.2.1.2</b>   | <b><i>Vapor de água .....</i></b>                                                                  | <b>38</b> |
| <b>2.5.2.1.3</b>   | <b><i>Tocoferol .....</i></b>                                                                      | <b>38</b> |
| <b>2.5.2.2</b>     | <b><i>Entalpias de Vaporização .....</i></b>                                                       | <b>38</b> |
| <b>2.5.2.2.1</b>   | <b><i>Compostos graxos .....</i></b>                                                               | <b>39</b> |
| <b>2.5.2.2.2</b>   | <b><i>Vapor de água .....</i></b>                                                                  | <b>39</b> |
| <b>2.5.2.2.3</b>   | <b><i>Tocoferol .....</i></b>                                                                      | <b>39</b> |
| <b>2.5.2.3</b>     | <b><i>Calor específico do líquido e do vapor .....</i></b>                                         | <b>40</b> |
| <b>2.5.2.3.1</b>   | <b><i>Calor específico do líquido .....</i></b>                                                    | <b>40</b> |
| <b>2.5.2.3.1.1</b> | <b><i>Compostos graxos .....</i></b>                                                               | <b>40</b> |
| <b>2.5.2.3.1.2</b> | <b><i>Tocoferol .....</i></b>                                                                      | <b>41</b> |
| <b>2.5.2.3.1.3</b> | <b><i>Água .....</i></b>                                                                           | <b>41</b> |
| <b>2.5.2.3.2</b>   | <b><i>Calor específico do gás ideal .....</i></b>                                                  | <b>41</b> |
| <b>2.5.2.3.2.1</b> | <b><i>Compostos graxos e tocoferol .....</i></b>                                                   | <b>41</b> |
| <b>2.5.2.3.2.2</b> | <b><i>Água .....</i></b>                                                                           | <b>42</b> |
| <b>2.5.2.4</b>     | <b><i>Método UNIFAC para o cálculo do coeficiente de atividade .....</i></b>                       | <b>42</b> |

|       |                                                                      |     |
|-------|----------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.5.3 | <i>Planejamento fatorial</i> .....                                   | 44  |
| 3     | <b>METODOLOGIA</b> .....                                             | 46  |
| 3.1   | <i>Modelagem</i> .....                                               | 46  |
| 3.2   | <b>Solução do modelo</b> .....                                       | 51  |
| 3.3   | <b>Estimativas iniciais</b> .....                                    | 53  |
| 3.4   | <b>Validação</b> .....                                               | 55  |
| 3.4.1 | <i>Simulação do stripping convencional e parastripping</i> .....     | 56  |
| 3.5   | <b>Planejamento estatístico</b> .....                                | 59  |
| 4     | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....                                 | 61  |
| 4.1   | <b>Validação</b> .....                                               | 61  |
| 4.2   | <i>Simulação do stripping e parastripping</i> .....                  | 65  |
| 4.3   | <b>Otimização e comparação entre stripping e parastripping</b> ..... | 69  |
| 4.4   | <b>Estimativa da redução de altura da coluna</b> .....               | 75  |
| 4.5   | <b>Planejamento Fatorial Completo</b> .....                          | 77  |
| 4.6   | <b>Acidez final do óleo</b> .....                                    | 79  |
| 4.6.1 | <i>Perda de óleo neutro</i> .....                                    | 80  |
| 4.6.2 | <i>Recuperação de tocoferol</i> .....                                | 80  |
| 4.7   | <b>Análise estatística</b> .....                                     | 81  |
| 5     | <b>CONCLUSÕES</b> .....                                              | 94  |
|       | <b>REFERÊNCIAS</b> .....                                             | 96  |
|       | <b>APÊNDICES</b> .....                                               | 110 |

## 1 INTRODUÇÃO

Vegetais oleaginosos constituem matéria-prima para obtenção de diversos óleos com amplas aplicações industriais, destacando-se nos setores alimentício e farmacêutico. Os óleos vegetais estão entre os insumos de expansão mais rápida do mundo e são os principais contribuintes para a perda de biodiversidade global e as emissões de gases de efeito estufa (CLAY, 2013). Projeta-se um aumento de 46% da demanda global por óleos vegetais até 2050 (MEIJAARD *et al.*, 2020).

Dentre eles, o óleo de palma tem sido repetidamente criticado por seus altos impactos ambientais devido à substituição em grande escala de florestas tropicais, resultando em altas emissões de carbono (GERMER; SAUERBORN, 2007; REIJNDERS *et al.*, 2008; CARLSON *et al.*, 2012) e perda de biodiversidade (FITZHERBERT *et al.*, 2008; KOH *et al.*, 2008; DANIELSEN *et al.*, 2009; FOSTER *et al.*, 2011). Essas preocupações são exacerbadas pela expansão contínua da produção de óleo de palma no Sudeste Asiático, na África Subsaariana e na América do Sul (FITZHERBERT *et al.*, 2008; CARRASCO *et al.*, 2014). Por outro lado, a palma é uma cultura muito eficiente, produzindo mais óleo por área plantada do que qualquer outra cultura de óleo vegetal equivalente (BEYER *et al.*, 2020).

Pensando nisso, foram tomadas iniciativas para a produção sustentável de óleo de palma. Em 2004 foi formada a RSPO (Mesa Redonda sobre Óleo de Palma Sustentável, do inglês, *Roundtable on Sustainable Palm Oil*) em resposta às crescentes preocupações sobre os impactos que o óleo de palma estava causando no meio ambiente e na sociedade. A RSPO é uma organização sem fins lucrativos que une as partes interessadas dos 7 setores da indústria do óleo de palma: produtores, processadores ou comerciantes de óleo de palma, fabricantes de bens de consumo, varejistas, bancos/investidores e organizações não governamentais (ONGs) ambientais e sociais, para desenvolver e implementar padrões globais para o óleo de palma sustentável através de uma governança *multipartite* (RSPO, 2022).

A RSPO desenvolveu um conjunto de critérios ambientais e sociais que as empresas devem cumprir para produzir Óleo de Palma Sustentável Certificado (CSPO, *Certified Sustainable Palm Oil*). Dentre esses critérios, inclui-se: definir políticas robustas para remover o desmatamento, a conversão de outros ecossistemas naturais (como turfeiras) e abusos dos direitos humanos de suas cadeias de suprimentos; produzir e adquirir óleo de palma certificado pela RSPO em suas operações globalmente; ser transparente no uso e fornecimento de óleo de palma, garantindo que se saiba de quem está se comprando o insumo e onde foi produzido. Quando aplicados adequadamente, esses critérios podem ajudar a minimizar o impacto negativo

do cultivo de óleo de palma no meio ambiente e nas comunidades das regiões produtoras de óleo de palma.

A RSPO tem mais de 5000 membros em todo o mundo e, em 2016, 52 milhões de toneladas métricas de óleo de palma produzidas em 2016 foram certificadas pela RSPO, de acordo com o IISD (i.e., Instituto Internacional para o Desenvolvimento Sustentável, do inglês, *International Institute for Sustainable Development*) (IISD, 2022).

O óleo de palma é um recurso indispensável para as *commodities* diárias, sendo utilizado principalmente para finalidades alimentícias (e.g. margarinas, gorduras, chocolates, salgadinhos e *fast food*), mas encontra alguns usos não alimentares, pois é fonte de subprodutos valiosos, como caroteno (vitamina A), tocoferóis e tocotrienóis (vitamina E). A principal vantagem do óleo de palma como óleo comestível é seu baixo preço, o que o torna mais frequentemente utilizado em comparação com os outros óleos vegetais (MBA *et al.*, 2015; DIAN *et al.*, 2018). O óleo de palma também é utilizado para a produção de biodiesel, o que tem se tornado cada vez mais importante devido ao papel dos combustíveis fósseis nas emissões de gases de efeito estufa. A demanda por óleo de palma deverá, portanto, aumentar significativamente no futuro, com este aumento sustentado pela versatilidade geral do óleo para a produção de produtos de consumo diário e seu papel potencial na mitigação das mudanças climáticas (SHIGETOMI *et al.*, 2020).

De uma forma geral, os óleos vegetais devem ser refinados antes de sua utilização para o consumo humano ou para a produção de biodiesel, com o objetivo de remover compostos que diminuem a qualidade do óleo, como ácidos graxos, fosfolipídios e produtos de oxidação. O refino pode ser por via química (adição de soda cáustica) ou por via física (volatilização). No refino químico, a remoção da acidez livre é feita por adição de soda cáustica e separação por centrifugação do sabão (borra) (ANDERSON, 2005). No refino físico, os ácidos graxos livres são removidos por esgotamento dos componentes mais leves (ou *stripping*) (O'BRIEN, 2008).

A desacidificação por via física/desodorização é a etapa final do processo de refino de óleos comestíveis. Pode ser considerada uma operação de esgotamento (ou *stripping*), cujo objetivo é reduzir os componentes voláteis indesejáveis. Nela, vapor de arraste é misturado ao óleo, facilitando a transferência de massa da impureza volátil para fase gasosa, que é retirada continuamente, evitando que parte dos voláteis se condense novamente sobre o líquido (BALCHEN *et al.*, 1999).

Os parâmetros ótimos desta etapa do refino (temperatura, tempo de retenção, pressão de operação e quantidade de vapor de arraste) devem ser definidos de acordo com o óleo inicial, com as especificações do produto final, com as limitações do equipamento e a

necessidade de minimizar os custos (DE GREYT; KELLENS, 2005). A Legislação Brasileira especifica que o óleo de palma comestível refinado final deve ter, no máximo, de 0,3 % m/m expresso em ácido oléico para o teor de ácidos graxos livres. Como a acidez livre é uma mistura de ácidos graxos, esse parâmetro é geralmente expresso em termos do ácido oléico (ANVISA, 2005). Sabe-se que a prática industrial para a etapa de desacidificação é de levar o teor de acidez livre até 0,03 – 0,05 % m/m (expresso em ácido oleico) para também garantir a remoção de compostos de odor e de pesticidas (DE GREYT; KELLENS, 2005).

As altas temperaturas as quais os óleos vegetais são submetidos no refino favorecem a formação de contaminantes como o 3-monocloropropano-1,2-diol, 3-MCPD (ZELINKOVÁ *et al.*, 2006), e o glicidol (HRNCIRIK; VAN DUIJN, 2011), ambos relacionados a efeitos de toxicidade aos sistemas reprodutivo, imunológico, neurológico e aos rins (MOSSOBA *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2021). Zelinková *et al.* (2006) reportaram maiores níveis de geração de 3-MCPD no óleo de palma refinado, quando comparado a outros óleos. Assim, estratégias de processamento, em relação à mitigação dos contaminantes vem sendo investigadas (FRANKE *et al.*, 2009; PUDEL *et al.*, 2015; HEW *et al.*, 2020). Ademais, também podem estar presentes a degradação de triacilgliceróis, a volatilização de compostos nutracêuticos (principalmente antioxidantes) e reações de isomerização *cis-trans* (KELLENS; DE GREYT, 2000; FINE *et al.*, 2015).

A simulação computacional de processos de separação da indústria de óleos/gorduras publicados na literatura aberta iniciou-se com os trabalhos de Ceriani e Meirelles (2004a) para a desacidificação por via física em batelada do óleo de coco. Na sequência, os autores estudaram por simulação computacional desodorizadores comerciais contínuos (CERIANI; MEIRELLES, 2004b; 2006), a desacidificação por via física envolvendo reações químicas em batelada (CERIANI; MEIRELLES, 2007) e em equipamento contínuo (CERIANI *et al.*, 2008) e finalmente, desodorizadores de contato diferencial (CERIANI *et al.*, 2010). Outros trabalhos subsequentes foram produzidos por Landucci *et al.* (2013), Perederic *et al.* (2018) e Usseglio *et al.* (2019).

Uma grande parte do consumo de energia na indústria química se deve a processos de separação (e.g. destilação, *stripping*) de misturas (HEWITT *et al.*, 1999; SOAVE; FELIU, 2002; JOBSON, 2014). Normalmente, numa planta industrial, cerca de 2/3 do total de energia consumida está relacionado a estes processos. Por este motivo, o desenvolvimento de novos métodos visando a redução do consumo de energia para os processos de separação têm sido objeto de diversos estudos (ZEMP *et al.*, 1997; LEITES *et al.*, 2003; FARIA; ZEMP, 2005; SUPHANIT *et al.*, 2007; OYENEKAN; ROCHELLE, 2006; OYENEKAN; ROCHELLE,

2007; VALENTI *et al.*, 2012; LE *et al.*, 2015; ZAHID, 2019; DAVE *et al.*, 2020). Dentre eles, a destilação é o método mais comum de separação de compostos químicos, ainda que tenha uma alta demanda energética nos equipamentos de troca térmica (i.e., condensador e refeedor). (TREYBAL, 1980; FELIU, 2002; CHEN *et al.*, 2008; JOBSON, 2014; KAZEMI *et al.*, 2016). Sendo assim, nas últimas décadas, têm sido desenvolvidos trabalhos visando a economia de energia em colunas de destilação. Dentre as propostas de projeto, destaca-se a divisão de correntes de fluido, em duas ou mais partes. Esses processos deram origem às colunas de paradestilação e metadestilação (CANFIELD, 1984). O arranjo de paradestilação, onde há a divisão das correntes de vapor, permite o aumento do número de estágios teóricos por unidade de altura da coluna, promovendo uma menor queda de pressão. Assim, um mesmo grau de separação pode ser obtido utilizando uma coluna de paradestilação menor que a respectiva coluna convencional necessária (CANFIELD; JENKINS, 1986; GOUVÊA, 1999; BIASI, 2016; BIASI, 2020).

Assim como a paradestilação, o *parastripping* é uma adaptação do processo de separação convencional (*stripping*) e consiste na divisão da corrente de alimentação de vapor no fundo da coluna em duas ou mais correntes paralelas, que entram em contato com uma única corrente líquida descendente (CANFIELD, 1984). Como reportado na literatura de destilação, esse rearranjo estrutural pode aumentar o número de estágios ideais teóricos por unidade de altura de coluna, reduzindo custos operacionais e/ou de construção (BIASI *et al.*, 2021). Na literatura de tecnologia de lipídios há uma escassez de trabalhos envolvendo misturas multicomponentes no *parastripping*, utilizando um método rigoroso de simulação. O único trabalho disponível foi desenvolvido utilizando um método *short-cut*, baseado na abordagem de McCabe-Thiele (MEIRELLES *et al.*, 2018). Esse tipo de metodologia apresenta muitas limitações, pois são baseados em várias hipóteses simplificadoras (i.e., sistemas ideais, misturas binárias, consideração de *constant molar overflow*, ou vazões constantes em cada seção), não sendo adequada para a representação de um processo industrial real.

Nesse sentido, o intuito desse trabalho de modelagem e simulação foi investigar a aplicação do *parastripping* multicomponente na etapa de desacidificação por via física/desodorização do óleo de palma numa faixa típica dos parâmetros operacionais, procurando-se verificar os seus efeitos em parâmetros relacionados à qualidade do produto e ao processo (i.e., acidez final do óleo, perda de óleo neutro, recuperação de tocoferol). Comparou-se também com os resultados obtidos pelo processo convencional.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Óleos vegetais

A produção anual no período de 2021-2022 de óleos vegetais, de acordo com dados reportados em maio de 2022 pela USDA (*United States Department of Agriculture* - Departamento de Agricultura dos Estados Unidos) foi de 211,71 milhões de toneladas. As principais fontes oleaginosas no mundo, em ordem decrescente, são: palma (76,96 milhões de toneladas/ano), soja (59,11 milhões de toneladas/ano), canola (28,46 milhões de toneladas/ano) e semente de girassol (19,91 milhões de toneladas/ano). O óleo de palma continua sendo o maior óleo vegetal consumido para uso alimentar e industrial. O aumento da produção e o aumento da demanda impulsionam o comércio global. Espera-se uma demanda mais alta nos principais mercados (i.e., incluindo UE, China e Índia).

Óleos e gorduras são as mais relevantes matérias-primas renováveis processadas na indústria química (BESSON *et al.*, 2013). Os óleos vegetais brutos são compostos predominantemente (cerca de 95%) por triésteres de ácidos graxos e glicerol, também chamados de triacilgliceróis (TAG) (GUNSTONE, 2005). Ácidos graxos (AG) são ácidos carboxílicos de cadeia carbônica longa, que se diferem no número de carbonos, geralmente entre C6 e C24 (BROCKMAN *et al.*, 1987), posição e número de insaturações e apresentar algumas funcionalidades adicionais ao longo da cadeia graxa (GALLEZOT, 2012).

Os óleos podem sofrer algumas transformações, ao longo do processo de extração, que podem levar à formação de diferentes grupos funcionais, tais como álcoois, aminas, amidas, nitrilas, dentre outros (GARCÍA *et al.*, 2017). Além disso, o óleo bruto pode sofrer hidrólise e formar ácidos graxos livres (AGL), monoacilgliceróis (MAG) e diacilgliceróis (DAG), compostos formados por uma molécula de glicerol ligada a, respectivamente, uma ou duas moléculas de AG (SWERN, 1964).

Os óleos vegetais podem ser especificados quanto ao principal ácido graxo presente em sua composição. Já os ácidos graxos são classificados quanto às insaturações (ligações duplas ou triplas entre carbonos) presentes na cadeia. Ácidos graxos insaturados são naturalmente encontrados em sua isomeria *cis*, sendo líquidos à temperatura ambiente (GURR *et al.*, 2002; GUNSTONE, 2013). A composição e distribuição de ácidos graxos nos óleos vegetais depende da espécie, bem como da reprodução e modificações genéticas da planta (DREXLER *et al.*, 2003). O óleo de palma, por exemplo, é constituído principalmente pelos ácidos palmítico (P, C16:0, 43,7 % m/m), oléico (O, C18:1, 39,8 %) e linoléico (L, C18:2, 10,5

%), distribuídos nos TAGs PPO (24,8 % m/m), POO (22,5 % m/m), POL (11,0 % m/m), PPL (10,7 % m/m) e PPP (7,2 % m/m), dentre outros, segundo Řezanka e Řezanková (1999). Além dos TAGs, mono- e diacilgliceróis (MAG e DAG) estão presentes naturalmente em óleos vegetais, pois são componentes intermediários da reação de hidrólise que forma a acidez livre após a etapa de extração. A presença destes compostos no destilado desodorizado de diferentes óleos vegetais (VERLEYEN *et al.*, 2001) é um indicativo de sua volatilização nas condições usuais de processamento, constituindo-se a chamada perda de óleo neutro. No caso do óleo de palma, DAG e MAG estão presentes em teores de 3 a 8 % e de 0 a 0,5 %, respectivamente (BASIRON, 2005).

### **2.1.1 Óleo de palma**

As palmeiras, ou *Arecaceae*, são uma família de árvores monocotiledôneas e estão entre os recursos vegetais economicamente mais importantes, pela sua utilidade multifuncional (e.g., fontes de alimentos, materiais de construção, remédios), especialmente nos trópicos (COSIAUX *et al.*, 2018). A palma (*Elaeis guineenses*) é uma palmeira de origem africana, que foi introduzida nas regiões tropicais das Américas e no Sudeste Asiático. No entanto, apesar de seu cultivo crescente em três continentes amplamente separados, os principais países produtores de óleo de palma são a Indonésia e a Malaysia, que são responsáveis por cerca de 85% da produção mundial de óleo de palma (PURNOMO *et al.*, 2020). A TABELA 1 ilustra os 10 maiores produtores mundiais de óleo de palma (INDEX MUNDI, 2022).

Tabela 1 - Maiores produtores globais de óleo de palma em 2022

| Classificação | País             | Produção de óleo de palma |        |
|---------------|------------------|---------------------------|--------|
|               |                  | Mt                        | %      |
| 1             | Indonésia        | 46,5                      | 58,766 |
| 2             | Malaysia         | 19,8                      | 25,023 |
| 3             | Tailândia        | 3,26                      | 4,120  |
| 4             | Colômbia         | 1,838                     | 2,323  |
| 5             | Nigéria          | 1,4                       | 1,769  |
| 6             | Guatemala        | 0,91                      | 1,150  |
| 7             | Papua-Nova Guiné | 0,65                      | 0,821  |
| 8             | Honduras         | 0,6                       | 0,758  |
| 9             | Brasil           | 0,57                      | 0,720  |
| 10            | Costa do Marfim  | 0,515                     | 0,651  |
|               | Outros           | 3,084                     | 3,898  |

Fonte: elaborada pela autora (2022).

Os principais importadores, responsáveis por cerca de 55% das importações totais de óleo de palma, são o subcontinente indiano (i.e., Índia, Paquistão e Bangladesh) com cerca de 13,1 Mt, a União Europeia com 6,2 Mt e a China com 7,2 Mt (INDEX MUNDI, 2022), conforme ilustrado na TABELA 2.

Tabela 2 - Maiores importadores globais de óleo de palma em 2022

| Classificação | País       | Importação de óleo de palma |        |
|---------------|------------|-----------------------------|--------|
|               |            | Mt                          | %      |
| 1             | Índia      | 8,1                         | 16,829 |
| 2             | China      | 7,2                         | 14,959 |
| 3             | EU         | 6,2                         | 12,881 |
| 4             | Paquistão  | 3,55                        | 7,376  |
| 5             | EUA        | 1,675                       | 3,480  |
| 6             | Bangladesh | 1,45                        | 3,013  |
| 7             | Egito      | 1,25                        | 2,597  |
| 8             | Filipinas  | 1,15                        | 2,389  |
| 9             | Quênia     | 1,12                        | 2,327  |
| 10            | Malaysia   | 1,1                         | 2,285  |
|               | Outros     | 15,337                      | 31,864 |

Fonte: elaborada pela autora (2022).

A palma é a planta produtora de óleo mais eficiente, com cerca de 4,5 toneladas de óleo por hectare ao ano (TAPIA *et al.*, 2021). Devido à possibilidade de colheita o ano inteiro

e ao seu longo ciclo de vida (30 anos), é a melhor opção entre as plantas oleaginosas da indústria de óleos vegetais (CORLEY; TINKER, 2015). Em termos de produção anual, a indústria global de óleo de palma movimenta cerca de US\$ 60 bilhões, empregando 6 milhões de pessoas diretamente e mais 11 milhões indiretamente (KADANDALE *et al.*, 2019). Estima-se que o óleo de palma se encontra presente como ingrediente em pelo menos metade dos produtos encontrados em um supermercado típico.

Dos dois principais tecidos dos frutos de palma podem ser extraídos dois tipos de óleo: o “óleo de palma”, extraído do tecido do mesocarpo (i.e., polpa), e o “óleo de palmiste”, extraído do tecido do endosperma (i.e., semente). Esses dois óleos têm composições de ácidos graxos muito diferentes (TABELA 3) e, por esse motivo, são empregados em diferentes aplicações em diversos setores industriais (GOGGIN; MURPHY, 2018).

...

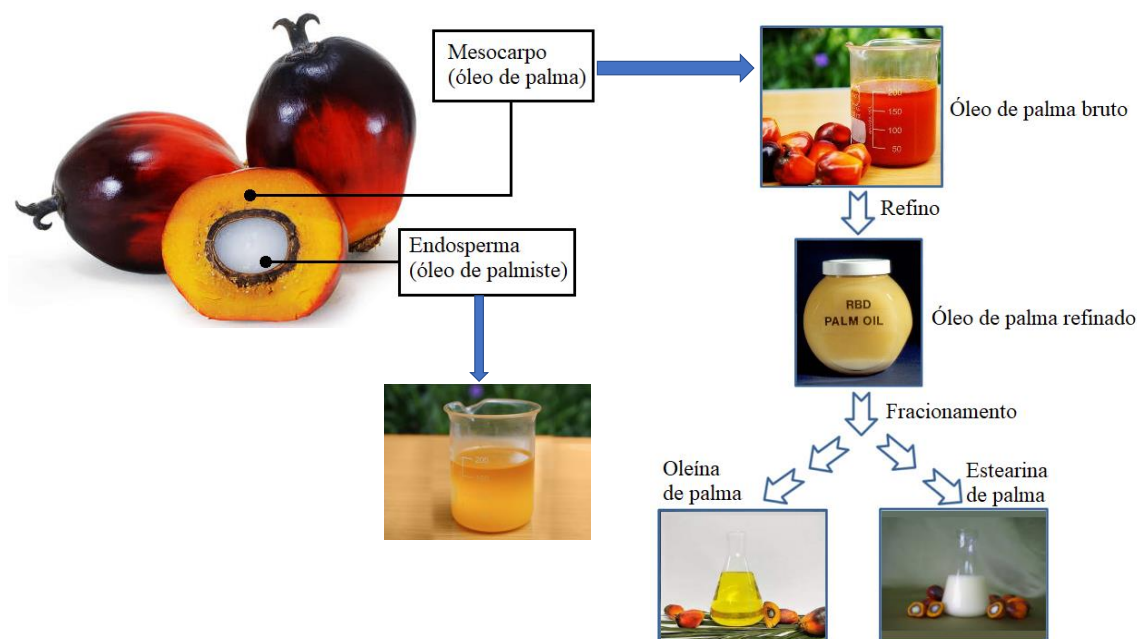
Tabela 3 - Principais composições de ácidos graxos dos nove principais óleos vegetais comercializados globalmente

| Óleo vegetal      | % Fornecimento global | Principais ácidos graxos |                |                |                |             |                |                           |
|-------------------|-----------------------|--------------------------|----------------|----------------|----------------|-------------|----------------|---------------------------|
|                   |                       | 12:0 Láurico             | 14:0 Mirístico | 16:0 Palmítico | 18:0 Esteárico | 18:1 Oléico | 18:2 Linoléico | 18:3 $\alpha$ -Linolênico |
| Palma (mesocarpo) | 75.5                  |                          | 1              | 43             | 4              | 40          | 10             | 0.3                       |
| Palma (semente)   | 8.7                   | 48                       | 16             | 8              | 2              | 15          | 2.5            |                           |
| Soja              | 60.28                 |                          |                | 11             | 4              | 23          | 54             | 8                         |
| Colza             | 28.3                  |                          |                | 4              | 2              | 60          | 20             | 10                        |
| Girassol          | 22.07                 |                          |                | 7              | 5              | 19          | 68             |                           |
| Amendoim          | 6.48                  |                          |                | 12             | 5              | 48          | 30             |                           |
| Algodão           | 5.08                  |                          | 1              | 24             | 2              | 18          | 54             | 0.5                       |
| Coco              | 3.51                  | 49                       | 17             | 9              | 2              | 6           | 2              |                           |
| Oliva             | 3.28                  |                          |                | 13             | 2              | 70          | 13             | 0.6                       |

Fonte: Murphy *et al.* (2021); Statista (2022).

O óleo de palma derivado do mesocarpo compõe cerca de 89% do óleo total do fruto, sendo os 11% restantes derivados da semente ou do caroço. O óleo de palmiste é um fluido branco-amarelado, com ponto de fusão de cerca de 24 °C e é usado principalmente para aplicações não-alimentares, como em sabonetes, detergentes e cosméticos (MURPHY, 2019). A FIGURA 1 mostra o fruto da palma e seus óleos derivados.

Figura 1 - Fruto da palma e óleos derivados



Fonte: elaborada pela autora (2022).

Em contraste, o óleo de palma é um fluido semissólido vermelho-alaranjado profundo. Devido à sua composição ímpar em TAGs, o óleo de palma (ponto de fusão entre 21 – 27 °C) pode ser fracionado para obtenção de 30 – 35% de estearina de palma (fração sólida à temperatura ambiente; ponto de fusão de aproximadamente 50 °C) e de 65 – 75% de oleína de palma (fração líquida à temperatura ambiente; ponto de fusão de aproximadamente 20 °C) e, assim, ampliar a gama de aplicabilidade do óleo (GUNSTONE, 2005). A oleína de palma incolor é utilizada como óleo de fritura, já a estearina de palma incolor pode ser usada como uma gordura dura na produção de massas, confeitaria e cosméticos. A presença de um alto teor de carotenos (0,03 a 0,15% m/m) torna o óleo de palma bruto de cor alaranjada intensa, sendo necessária à sua remoção para uso industrial (SAMPAIO *et al.*, 2012). Segundo Mayamol *et al.* (2007), a quantidade de  $\beta$ -caroteno destruída na etapa de branqueamento do óleo de palma supriria a deficiência mundial de vitamina A. No Brasil e na África, o óleo de palma,

popularmente conhecido como azeite de dendê, é consumido na forma bruta (BASIRON, 1996), ainda que a elevada acidez possa causar algum desconforto gastrointestinal.

## 2.2 Processamento de óleos

Os óleos vegetais passam por diversas operações unitárias, a fim de se obter um produto final adequado. As etapas que compõem o processamento de óleos vegetais são: preparação, extração mecânica e/ou com solvente, degomagem, branqueamento, desacidificação e desodorização. O processamento visa não apenas a remoção de componentes indesejáveis, como também a recuperação ou preservação de componentes minoritários de interesse industrial (SHERAZI *et al.*, 2016). Compostos indesejáveis, como ácidos graxos livres, fosfolipídios, pigmentos e outras impurezas solúveis e insolúveis (FARR, 2014) têm efeitos negativos nas propriedades físico-químicas, características sensoriais e estabilidade de armazenamento do óleo (ZHU *et al.*, 2015). Óleos que apresentam baixa acidez são preferencialmente refinados quimicamente, enquanto aqueles com alta acidez seguem o refino preferencialmente pela rota física (CVENGROS, 1995). No refino químico, os ácidos graxos livres sofrem uma reação de neutralização pela introdução de um álcali, como o hidróxido de sódio. Já no refino físico, os componentes voláteis são removidos por esgotamento, pela introdução de vapor de arraste, promovendo a evaporação desses componentes, juntamente com os compostos de odor. Assim, no refino físico a desacidificação por via física e a desodorização ocorrem concomitantemente.

O método de purificação industrial usualmente empregado para o óleo de palma é o refino físico, sendo realizado a altas temperaturas (240 a 260 °C) e pressões entre 1 e 3 mmHg na etapa de desacidificação por via física/desodorização (ROSSI *et al.*, 2001).

A desacidificação por via física/desodorização é um processo de purificação por transferência de massa, baseado na diferença de volatilidade entre o óleo e as substâncias indesejáveis. É aplicada em óleos contendo espécies responsáveis por odores e sabores indesejáveis, como produtos provenientes de oxidação (e. g. hidrocarbonetos, aldeídos, ácidos carboxílicos, cetonas) (ÖZDIKICIERLER *et al.*, 2020). Assim, o óleo é exposto a condições de superfície, que forçam os voláteis a passar para a fase vapor. As condições de desacidificação por via física e desodorização normalmente envolvem a exposição de uma fina película de óleo a um vapor de arraste, que transporta os voláteis para a corrente de topo (destilado) do desodorizador, sendo o óleo desacidificado/desodorizado obtido como a corrente de fundo da coluna.

A desacidificação também é um indicador da qualidade do óleo. Na prática industrial, reduz-se a acidez final do óleo para valores entre 0,03% – 0,05% (expressos em ácido oléico), visto que, ao se reduzir a acidez final para esses valores, garante-se a remoção de compostos de odor e pesticidas (CARLSON, 1996; DE GREYT; KELLENS, 2005; CERIANI; MEIRELLES, 2006, 2007, 2008). No entanto, de acordo com regulamentações, tolera-se níveis de acidez de 0,3% para os óleos comerciais (CODEX ALIMENTARIUS, 1999; ANVISA, 2005).

### **2.3 Modelagem e simulação computacional de processos**

O conhecimento sobre projeto de processos químicos constitui um dos ativos mais valiosos de uma empresa moderna (BRANDT *et al.*, 2008). A modelagem é a construção de uma representação de um processo e sua comparação com o sistema físico real. Parâmetros operacionais são testados no modelo para avaliar o comportamento resultante. Essa ferramenta é de grande aplicabilidade na indústria de processamento de óleos, por envolver operações realizadas a altas vazões, temperaturas elevadas e baixas pressões, além da exigência de estrita qualidade do produto final, em especial em aplicações alimentícias ou farmacêuticas.

A modelagem pode ser física ou matemática. Na modelagem física, realizam-se experimentos e envolve várias etapas de ampliação de escala, a fim de capturar o comportamento físico do processo. A modelagem matemática, que foi o foco deste trabalho, baseia-se na representação matemática de um processo real. Um bom modelo procura reproduzir satisfatoriamente o comportamento do sistema, podendo simplificar a análise matemática desprezando fatores, parâmetros ou variáveis que não impactam significativamente o processo. Por exemplo, é possível considerar uma mistura com pouco desvio da idealidade como sendo ideal, simplificando os cálculos de equilíbrio de fases. Como os processos industriais apresentam muitas variáveis de entrada, de saída e parâmetros de processo, a modelagem matemática é significativamente mais barata e menos demorada do que a modelagem física. De fato, a modelagem matemática do processo e/ou produto é o primeiro passo para a maioria dos cálculos envolvendo a simulação e o projeto de produtos e/ou processos, uma vez que fornece o valor da(s) propriedade(s), bem como indica o comportamento do(s) composto(s) como função de propriedades intensivas (GANI; PISTIKOPOULOS, 2002).

### 2.3.1 Colunas de stripping na desacidificação por via física e desodorização

O *stripping*, ou esgotamento, é um processo de separação no qual uma mistura líquida entra em contato com uma corrente de vapor que remove seletivamente componentes por transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa. O processo é utilizado para remover impurezas (e.g. contaminantes, poluentes ou envenenadores de catalisador) ou recuperar compostos químicos valiosos, e baseia-se no equilíbrio líquido-vapor entre as duas correntes (SEADER, 2011). Uma coluna de *stripping* é o equipamento que permite o íntimo contato entre as duas fases, ao longo de múltiplos estágios ou recheios, operando em fluxo contracorrente (vapor ascendente e líquido descendente), onde ocorre o transporte dos componentes mais voláteis para a fase vapor, e, conseqüentemente, sua remoção da fase líquida. Nesse processo, adota-se condições de operação a altas temperaturas e baixas pressões (SEADER, 2011).

Ceriani (2005) conduziu estudos por simulação computacional de processos de contato líquido-vapor presentes na indústria de óleos vegetais. Sua investigação gerou trabalhos sobre a desacidificação por via física (CERIANI; MEIRELLES, 2005) e desodorização, que se aproximam de processos de esgotamento a vapor. A autora utilizou um modelo matemático rigoroso, baseado nas equações MESH, conforme proposto por Naphtali e Sandholm (1971), para processos contínuos (CERIANI; MEIRELLES, 2004c) em regime permanente, e em batelada (CERIANI; MEIRELLES, 2004a). Equações MESH representam o sistema por balanços de massa (M), relações de equilíbrio (E), somatório da fração molar igual a unidade (S) e balanços de energia (H) formulados para cada estágio e componente da mistura a ser separada. O método de Naphtali e Sandholm (1971) combina as equações S com as demais equações MESH para eliminar  $2N$  variáveis, sendo  $N$  o número de estágios, gerando um total de  $N(2M + 1)$  equações, sendo  $M$  o número de componentes. Essas equações não lineares são resolvidas simultaneamente por um método numérico adequado para solução de equações não lineares, como o método de Newton-Raphson (SEADER *et al.*, 2011) proposto por Naphtali e Sandholm (1971) e implementado por Fredenslund *et al.* (1977).

A relevância das ferramentas computacionais desenvolvidas está na sua flexibilidade em termos de parâmetros de entrada, como os diferentes tipos de óleos, suas composições, a sazonalidade das culturas, a inclusão de outras variáveis de interesse (e.g., compostos nutracêuticos) e das características do processo. O sistema de equações não-lineares proposto por Naphtali e Sandholm (1971) permite que em cada estágio sejam especificadas a

pressão, a eficiência de separação (representada pela eficiência de Murphree) e múltiplas alimentações e saídas laterais.

Seguindo esta linha, outros trabalhos também foram desenvolvidos no campo de simulação computacional de processos para a indústria de lipídeos (AKTERIAN, 2009; SAMPAIO *et al.*, 2011; LAORETANI; IRIBARREN, 2017; GRANJO *et al.*, 2017; USSEGLIO *et al.*, 2019; ÖZDIKICIERLER *et al.*, 2021).

### ***2.3.2 Propostas de modificações nos processos***

A busca por um controle mais rigoroso das condições operacionais começou com a preocupação em evitar a formação de ácidos graxos *trans*. Constatou-se que, durante a etapa de desodorização do processo de refino, o óleo é exposto a altas temperaturas e, assim, mudanças na matriz lipídica e reações dos TAGs com outros componentes presentes no óleo podem ocorrer, levando à formação de subprodutos tóxicos de processamento.

O exemplo mais conhecido de modificação de TAG é a isomerização *cis-trans* de ácidos graxos poliinsaturados (PUFA) (MAZA *et al.*, 1992). Os PUFA são ácidos graxos essenciais, de vital importância no metabolismo humano. Contudo, seus isômeros *trans* têm um efeito indesejável no nível de colesterol no plasma sanguíneo, semelhante ao efeito provocado por AGs saturados (SCHWARZ, 2000a). A principal porção de ácidos graxos insaturados *trans* produzidos durante o refino/desodorização física são os isômeros *trans* dos ácidos graxos poliinsaturados. Schwarz (2000b) apontou que o nível de ácidos graxos *trans* poliinsaturados encontrado em óleos brutos pode ser subir de três a dez vezes a temperaturas de 230 °C. Isso se deve à etapa de desodorização, uma vez que esta reação não ocorre durante etapas anteriores do processo de refino (SCHWARZ, 2000b). Os ácidos graxos de isomeria *trans* são relacionados ao risco de doenças cardiovasculares, hipertensão, mal de Alzheimer, obesidade e aumento dos níveis de colesterol no plasma sanguíneo (ARO *et al.*, 1997; ASCHERIO *et al.*, 1994; ASIF, 2011; ISOMAA *et al.*, 2001; KATAN *et al.*, 1995). Em maio de 2018, a Organização Mundial da Saúde (OMS) solicitou aos governos que eliminassem a gordura *trans* artificial da cadeia alimentar global até o ano de 2023 e mencionou que a remoção da gordura *trans* dos alimentos processados poderia proteger anualmente milhões de vidas, prevenindo mortes por ataques cardíacos e causas relacionadas (PARZIALE; OOMS, 2019).

Mais recentemente, a formação de ésteres de 3-cloropropano-1,2-diol (3-MCPD) e ésteres de glicidil foi relatada em óleos comestíveis refinados (CRAFT *et al.*, 2012). Os ésteres de 3-MCPD representam uma classe de contaminantes que são formados pelo ataque

nucleofílico de íons cloreto no carbono do glicerol, favorecido pelo aumento na temperatura (DESTAILLATS *et al.*, 2012). Este composto é frequentemente encontrado em formulações que utilizam óleos vegetais, como as papinhas infantis (VIRIATO *et al.*, 2020). O 3-MCPD apresenta resultados toxicológicos, descritos *in vivo*, incluindo efeitos coronários, nefrotóxicos, sobre o sistema nervoso e órgãos reprodutivos (MOSSOBA *et al.*, 2019). Em óleos vegetais brutos são encontrados níveis virtualmente nulos de 3-MCPD. Em contraste, praticamente em todos os óleos refinados o contaminante é encontrado em alguma concentração, que pode variar entre 0,2 e 20 mg/kg. Em ordem crescente: óleo de canola, óleo de soja, óleo de semente de girassol, óleo de cártamo, óleo de nozes e óleo de palma (WEIßHAAR, 2008). Como a temperatura é o principal parâmetro de operação que afeta a formação do 3-MCPD (FREUDENSTEIN *et al.*, 2012), tem sido encorajada a investigação de processos alternativos operados a temperaturas mais baixas.

Além desses compostos, as elevadas temperaturas do processo de desodorização também favorecem a formação de outro contaminante, o 2,3-epoxi-1-propanol (glicidol) (HRNCIRIK; VAN DUIJN, 2011), que também apresenta efeitos de toxicidade aos sistemas reprodutivo, imunológico, neurológico e aos rins (LIU *et al.*, 2021). Hrnecirik e Van Duijn (2011) reportaram um aumento de 3,8 mg/kg dos níveis de glicidol no óleo de palma desodorizado em temperaturas acima de 230°C, em comparação com o óleo desodorizado a 180 °C. Pudel *et al.* (2011) mostraram que, durante o processo de refino, ao reduzir a temperatura de operação de 290 °C para 240 °C reduz-se os níveis dos contaminantes de 35 para aproximadamente 2,5 mg/kg, dado um mesmo tempo de operação.

Como os óleos refinados são usados em vários produtos alimentícios, há um grande interesse em entender a formação de ácidos graxos *trans*, ésteres de 3-MCPD e glicidol no processo de refino de óleo e explorar as possibilidades de uma mitigação efetiva. Diversos trabalhos na literatura foram desenvolvidos com esse objetivo. Os trabalhos de O'keefe *et al.* (1993) e Wolff (1993) avaliaram o efeito da temperatura na perda de ácido linolênico *cis* em, respectivamente, óleo de soja e óleo de linhaça. Henón *et al.* (1997, 1999) avaliaram a cinética das reações de degradação e isomerização dos ácidos linoléico e linolênico durante a desodorização do óleo de canola. Camacho *et al.* (2001) estudaram o efeito da temperatura na cinética de formação de isômeros *trans* durante a desacidificação por via física e/ou desodorização dos óleos de girassol, soja e oliva. Zelinkováz *et al.* (2006) analisaram os níveis de 3-MCPD em 25 óleos (brutos e adquiridos comercialmente), de acordo com a temperatura as quais foram submetidos. Franke *et al.* (2009) investigaram o efeito da presença de compostos precursores de 3-MCPD e glicidol nos óleos de palma e de canola, na etapa de refino químico.

Mateos *et al.* (2010) estudaram os efeitos da temperatura na formação de ácidos graxos *trans* na desodorização do óleo de girassol. Hrnčirik e Van Duijn (2011) avaliaram o efeito da temperatura e do tratamento por branqueamento, antecedendo o refino físico, na formação de 3-MCPD e glicidol no óleo de palma. Craft *et al.* (2011) investigaram o uso da lavagem do óleo de palma utilizando sistemas de solventes polares para a extração líquido-líquido de compostos clorados reativos precursores da formação de diésteres de MCPD, antecedendo o refino físico. Craft *et al.* (2012) analisaram o impacto da temperatura e do conteúdo de DAGs na formação de glicidol, para estabelecer limites nos parâmetros de operação do refino. Nagy *et al.* (2011) procuraram traçar a fonte de contaminantes clorados precursores de MCPD no óleo de palma. Matthäus *et al.* (2011) estudaram a fonte de precursores de MCPD, avaliaram a lavagem do óleo com solventes polares antes do refino e a troca do agente de arraste de vapor de água para vapor de soluções ácidas. Ramli *et al.* (2011) estudaram os efeitos das etapas de degomagem e branqueamento antecedendo o refino físico, na formação de MCPD e glicidol. Destailats *et al.* (2012) identificaram a concentração de TAGs, DAGs e a temperatura como parâmetros precursores da formação de MCPD. Pudiel *et al.* (2015) adotaram a destilação de caminho curto como método mitigador da formação de MCPD e glicidol. Xie *et al.* (2019) avaliaram a formação de ácidos graxos *trans* e MCPD na etapa de refino químico. Liu *et al.* (2020) procuraram otimizar a temperatura de desodorizadores a fim de minimizar a formação de ácidos graxos *trans*. Özdikicierler *et al.* (2021) avaliaram alguns parâmetros de operação (e.g., temperatura, pressão de vapor de arraste) na formação de ácidos graxos *trans*, em amostras de óleo de canola neutralizado e branqueado. Todos concluíram que a temperatura (principalmente acima de 200 °C) é o principal fator de formação desses contaminantes. Isso evidencia a relevância do estudo e desenvolvimento dessas estratégias para a indústria de óleos vegetais.

Para desfavorecer cineticamente a formação desses contaminantes, temperaturas mais baixas e tempos de aquecimento mais curtos devem ser usados. Assim, um modelo de simulação computacional, integrado em uma ferramenta de otimização flexível, pode ser uma ferramenta vantajosa para realizar estudos prévios de possíveis mudanças nas condições de processamento de uma planta industrial, a fim de se obter um produto final com menor impacto negativo na saúde.

Concernente ao uso de simulação computacional para estudar a desodorização/refino físico de óleos, Ceriani e Meirelles desenvolveram trabalhos originais (CERIANI; MEIRELLES, 2004a; CERIANI; MEIRELLES, 2004b). Posteriormente, os autores incluíram na modelagem do processo de desacidificação por via física/desodorização a formação de ácidos graxos insaturados de isomeria *trans*, no óleo de canola (CERIANI;

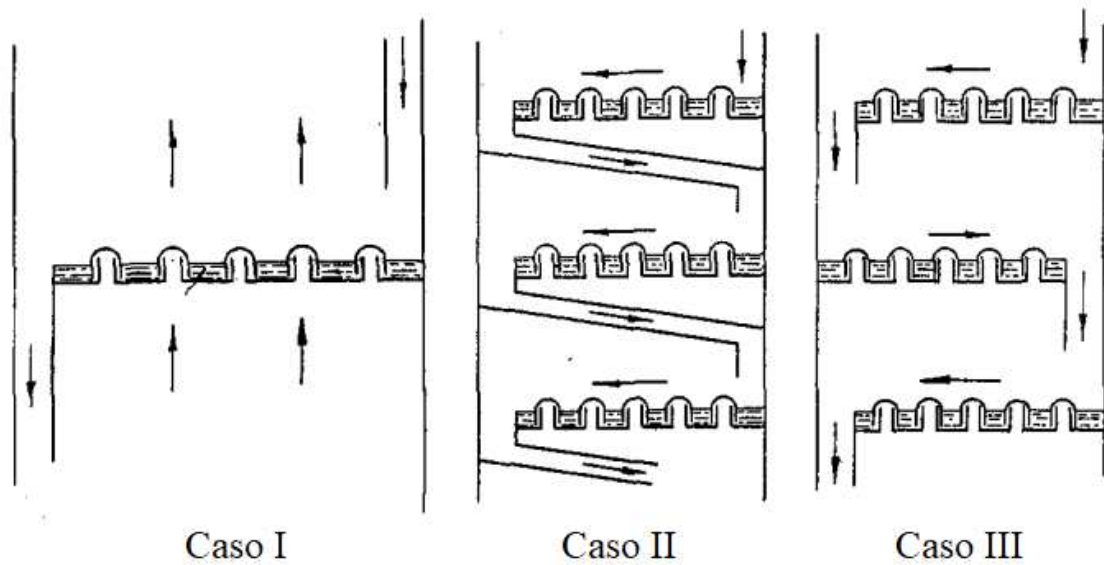
MEIRELLES, 2007), bem como a otimização do refino físico do óleo de girassol, em termos da minimização do conteúdo de ácidos graxos *trans* (CERIANI *et al.*, 2008). CERIANI *et al.* (2010) avaliaram uma coluna de recheio para a desacidificação por via física de óleo de palma.

Meirelles *et al.* (2018) também investigaram o esgotamento de óleos vegetais, desta vez, estudando configurações de projeto alternativas à coluna convencional. O trabalho desenvolvido pelos autores foi uma adaptação de trabalhos desenvolvidos para colunas de destilação (Meirelles *et al.*, 2017). Estas configurações, conhecidas como colunas com correntes paralelas, consideram a divisão das correntes de vapor (paradestilação) ou de líquido (metadestilação) no interior das colunas, aumentando a força motriz de transferência de massa em relação ao processo de destilação convencional. O próximo subitem detalhará o estado da arte referente ao projeto de colunas com divisão de correntes.

## **2.4 Colunas de correntes paralelas**

Lewis, em 1936, estudou três casos de perfis de escoamento em colunas de destilação convencional com pratos de campânulas, a fim de analisar a eficiência de Murphree (i.e., o desvio de idealidade do estágio da coluna de separação) em função da eficiência local. Nos três casos, considera-se que o líquido escoar através do prato em fluxo empistonado (*plug flow*), ou seja, não há mistura do líquido na direção horizontal. Isto significa que existe um gradiente de concentração nesta direção. O Caso I considera que o vapor entre os pratos está completamente misturado, isto é, composição homogênea. O líquido escoar em direções opostas, em pratos sucessivos. Nos Casos II e III não é considerada mistura perfeita para a fase vapor e, portanto, pode existir um gradiente de concentração nessa fase. No Caso II, o líquido escoar sempre na mesma direção em pratos sucessivos da coluna. Já nos Casos I e III, o líquido flui na mesma direção em estágios consecutivos. O Caso III é o padrão de menor eficiência, porém, é a representação mais próxima de uma coluna de separação comercial. Lewis (1936) também mostrou que a maior eficiência acontece no Caso II, por promover um maior contato entre as fases. A FIGURA 2 ilustra os três casos de Lewis.

Figura 2 - Os três casos de Lewis (1936)



Fonte: Adaptada de Lewis (1936).

Por sua vez, Jenkins (1981) propôs uma modificação na configuração da coluna de destilação: a divisão do fluxo de vapor no fundo da coluna em duas ou mais correntes ascendentes, mantendo contato, alternadamente, com uma única corrente de líquido escoando em fluxo descendente. Esta estrutura possibilita o escoamento da corrente líquida sempre em uma mesma direção em cada lado da coluna, caracterizando, assim, o Caso II de arranjo de fluxos observado por Lewis (1936). Uma outra vantagem deste processo é um aumento do número de estágios por altura de coluna, em relação ao processo convencional. Neste tipo de coluna, é possível alocar, em uma mesma altura, aproximadamente o dobro de estágios que em uma coluna convencional. O arranjo dos estágios dessa configuração permite um maior contato entre as fases líquida e vapor e um maior gradiente de concentração entre elas, em relação ao processo convencional, o que pode aumentar substancialmente a eficácia da separação (CANFIELD, 1984).

Foi Canfield (1984), quem cunhou o termo “paradestilação” para descrever o processo proposto por Jenkins (1981) e Canfield (1984) construiu uma coluna de paradestilação de 6 estágios e comparou o processo experimentalmente com uma coluna de destilação convencional de 3 estágios para o sistema binário metanol-água. O autor também realizou simulações computacionais não-rigorosas sob refluxo total e observou maiores valores de eficiência de Murphree para a coluna de paradestilação. Assim, concluiu que o processo realiza uma separação melhor que o processo convencional, como consequência do que ele chamou de

“efeito Jenkins”. Segundo esse efeito,  $2N$  estágios ideais de paradestilação produzem uma separação mais eficiente que  $N$  estágios ideais de destilação convencional. Esta melhora na separação é devido à geometria da coluna, que proporciona um maior contato entre as fases líquida e vapor, e a um maior gradiente de concentração entre as fases, otimizando a transferência de massa. Canfield (1984) reportou que, para uma mesma separação, o processo de paradestilação requer um aumento de 33% de estágios ideais que a coluna convencional. É importante enfatizar que, devido à divisão do fluxo de vapor, os pratos teriam aproximadamente a metade da área de um prato da coluna convencional, o que possibilitaria uma diminuição nos custos de construção.

Ainda na década de 1980, Heucke (1987) estudou o comportamento operacional de colunas de separação (destilação, absorção e esgotamento) com correntes paralelas na separação de sistemas binários através de diagramas do tipo McCabe-Thiele. O autor propôs a divisão tanto da corrente líquida quanto da corrente de vapor em duas ou mais correntes paralelas, a fim de tentar reduzir a queda de pressão e a demanda energética. Ele reportou que variações no diâmetro da coluna, aumento no número de estágios ideais, e diminuição da área dos pratos estão diretamente relacionados à quantidade de divisões de correntes de fluido na coluna. O autor também demonstrou que, para uma divisão do fluxo de vapor em duas correntes paralelas, é necessário um acréscimo de 33% de estágios ideais em relação a destilação convencional, corroborando, assim, o observado por Canfield (1984).

Meszáros e Fonyo (1990) adaptaram as equações MESH originalmente utilizadas na simulação de processos convencionais (NAPHTALI; SANDHOLM, 1971; SEADER *et al.*, 2011), para colunas de paradestilação com duas divisões de vapor. Os autores avaliaram processos de separação de hidrocarbonetos envolvendo misturas ideais e operações sob condições de refluxo parcial em alguns exemplos industriais. Os autores concluíram que o processo, de fato, produz uma separação melhor devido ao efeito Jenkins, e um aumento do número de estágios teóricos para uma mesma altura de coluna. Meszáros e Fonyo (1990) reportaram que, na coluna de paradestilação, é necessário um acréscimo de 40% de estágios em relação à coluna convencional. No entanto, mesmo com esse acréscimo, as colunas de paradestilação possibilitariam uma redução de 30% na altura. Eles observaram que, com exceção do caso de refluxo total, o efeito do padrão de fluxo do Caso II de Lewis (1936) não justifica o aumento da eficiência do processo. Os autores também ressaltam que essa configuração estrutural pode ser vantajosa em processos operando a baixas pressões, com componentes sensíveis a temperatura –condições desejáveis no refino de óleos vegetais.

Gouvêa (1999) implementou o modelo de equações MESH para os processos de paradedistilação e metadedistilação. O autor investigou a operação de destilação de sistemas binários de hidrocarbonetos e álcoois em regime estacionário. Gouvêa (1999) concluiu que a divisão da corrente de vapor (paradedistilação) possui até 55% mais estágios que a coluna convencional. Ele também reportou a possibilidade de uma diminuição de 20 a 30% na altura da coluna de paradedistilação em relação a destilação convencional.

Em estudos mais recentes, Biasi (2016), também utilizando equações MESH, simulou colunas de paradedistilação e metadedistilação e comparou com o processo convencional considerando uma mistura multicomponente composta por etanol, água e outros compostos minoritários. A autora reportou um número mínimo de estágios necessários, em ordem decrescente, na paradedistilação, metadedistilação e destilação convencional. Ela também apontou que, para uma mesma altura de coluna, o processo de paradedistilação atinge melhores graus de separação que a coluna convencional. Por outro lado, fixando o grau de separação foi possível reduzir a razão de refluxo da coluna de paradedistilação em relação à coluna convencional, e consequentemente o consumo de vapor. A autora concluiu que a aplicação desses processos alternativos pode gerar uma redução dos custos operacionais, de investimento e construção.

Os mecanismos que causam as melhoras supracitadas no processo de separação por destilação foram descritos por Biasi *et al.* (2021) através de análises exergéticas e de força motriz de transferência de massa. Os autores investigaram a destilação metanol-etanol e a produção de bioetanol hidratado. Eles observaram uma melhora na eficiência termodinâmica e menores perdas exergéticas com o aumento do número de divisões de correntes. Na destilação de metanol-etanol, o aumento do número de divisões de fase de uma para quatro diminui os custos operacionais em 31%. Na produção de bioetanol hidratado, as divisões de quatro vapores levam a uma redução de 18% no consumo de energia em relação à destilação convencional. Os autores conseguiram com mais divisões chegar muito próximo à razão mínima de refluxo, sem precisar aumentar muito a altura da coluna, reduzindo significativamente os custos operacionais. Isso seria inviável na configuração da coluna de destilação convencional.

Ainda no contexto de colunas de destilação, Meirelles *et al.* (2017) propuseram uma metodologia baseada no método de McCabe-Thiele para representação de colunas de destilação convencional com qualquer número de correntes internas de líquido ou vapor. O modelo foi usado para o cálculo do número de estágios ideais, bem como a representação das linhas de alimentação e operação de colunas de para- e metadedistilação. A abordagem desenvolvida indica que, independentemente do número de divisões, a razão de refluxo mínima de qualquer mistura binária é a mesma tanto na destilação convencional, quanto na para-, metadedistilação. Os autores

reportaram que o número mínimo de estágios ideais aumenta linearmente com o aumento do número de partições tanto na para- quanto na metadestilação.

Biasi *et al.* (2020) propuseram um modelo matemático rigoroso que permite a simulação de colunas de destilação com qualquer número inteiro de divisões de fase. O modelo utiliza um conjunto único de equações MESH para representar a paradestilação, metadestilação e destilação convencional. Esta generalização foi possível introduzindo duas novas variáveis: o número de correntes internas de líquido ( $\theta$ ) e de vapor ( $\beta$ ); que são incorporadas nos indexes das equações MESH. Os autores mostraram que as configurações alternativas de colunas permitem reduções substanciais na razão de refluxo ou no custo do equipamento pela diminuição de sua altura, quando comparadas com a destilação convencional.

Finalmente, Meirelles *et al.* (2018) propuseram uma extensão da abordagem de cálculo anterior (MEIRELLES *et al.*, 2017) e desenvolveram uma metodologia para processos de absorção e *stripping* com duas ou mais divisões nas correntes de fluido. Os autores confirmaram o efeito Jenkins e mostraram que o rearranjo de pratos na coluna nos processos de para-absorção e *parastripping* aumenta a força motriz de transferência de massa. Os autores também avaliaram como esses processos alternativos poderiam influenciar na altura da coluna e na diminuição do consumo de solvente, no caso do processo de absorção da recuperação do bioetanol perdido nas dornas de fermentação. Da mesma forma, foi possível avaliar as influências destes parâmetros no consumo de vapor do *parastripping* de ácidos graxos livres de óleos vegetais, variável importante para o presente trabalho.

As referências anteriormente citadas são exemplos dos trabalhos disponíveis que tratam processos de separação líquido-vapor com correntes paralelas. No entanto, os autores, em sua maioria, enfocam em processos de destilação, exceto pelos trabalhos de Heucke (1987) e Meirelles *et al.* (2018), que propuseram métodos para avaliação dos processos de absorção e *stripping*. Estes trabalhos, no entanto, consideram uma adaptação do método de McCabe-Thiele, o qual não considera a separação de misturas multicomponentes. Desta forma, o presente projeto visa avaliar o processo de *stripping* de óleos vegetais utilizando colunas com correntes paralelas e modelos rigorosos de simulação baseados nas equações MESH.

As bases conceituais utilizadas para a elaboração de modelos capazes de descrever os processos de interesse deste trabalho são leis fundamentais como as leis de conservação de massa e energia. Além das leis fundamentais, são necessárias relações de equilíbrio líquido-vapor e propriedades termofísicas dos componentes. A seção a seguir traz a fundamentação teórica sobre estes temas.

## 2.5 Fundamentação teórica

### 2.5.1 Propriedades físicas pra descrição do equilíbrio de fases e balanço de energia

Para uma descrição adequada do sistema a ser separado, as equações MESH requerem propriedades termofísicas dos componentes da mistura, como aquelas envolvidas nas relações de equilíbrio (E) e no balanço de energia (H), como entalpias de vaporização e calores específicos (CERIANI *et al.*, 2009). De uma forma geral, metodologias preditivas baseadas no conceito de contribuição de grupos são bastante adequadas para sistemas encontrados na tecnologia de lipídeos (GANI, 2019; DIAZ-TOVAR *et al.*, 2010, 2011; CUNICO *et al.*, 2013; DAMACENO *et al.*, 2017). Isso porque, TAG, DAG, MAG e AGL podem ser descritos por poucos grupos funcionais, ainda que as limitações relacionadas a moléculas com grande repetição de grupos funcionais e em arranjos não usuais estejam presentes (SOARES; GERBER, 2013).

O conceito de Contribuição de Grupos é a base de vários modelos para o cálculo de propriedades de compostos puros e de misturas. Nesta abordagem, as moléculas são fracionadas em unidades estruturais menores, denominadas grupos funcionais, que contribuem individualmente para a propriedade macroscópica do composto. Desta forma, as interações entre os grupos funcionais são o fator determinante para os comportamentos macroscópicos das substâncias (FREDENSLUND *et al.*, 1975).

A principal vantagem desta abordagem é a possibilidade de permitir cálculo de propriedades termofísicas (i.e., pontos de ebulição, capacidade calorífica, ponto crítico, densidades) de compostos puros ou misturas multicomponentes e de equilíbrios de fase (e.g., coeficientes de atividade) de óleos e gorduras, com um número elevado de componentes de forma relativamente simples. Porém, por se tratar de moléculas muito grandes, há um erro residual que, pela grande quantidade de repetições de um grupo, pode influenciar na precisão da predição da propriedade do composto. Além disso, o método considera a influência de um determinado grupo sempre igual, em qualquer molécula (CERIANI, 2005). Entretanto, os compostos graxos são bastante sensíveis a temperaturas elevadas e, por isso, há uma escassez de correlações empíricas. Assim, os métodos de contribuição de grupo para os coeficientes de são uma ferramenta valiosa para o projeto do processo na ausência de dados empíricos ou quando dados insuficientes ou imprecisos estão disponíveis (KONTOGEORGIS; FOLAS, 2010).

### 2.5.1.1 Equilíbrio de fases

O equilíbrio líquido-vapor (ELV) ocorre quando não há variações de propriedades macroscópicas entre as fases de um sistema. Ou seja, existe igualdade em todos os potenciais que podem causar mudanças (*i.e.* pressão, temperatura e potencial químico) e é possível utilizar o critério de isofugacidade (PRAUSNITZ *et al.*, 1980; SANDLER, 1999). Matematicamente, é definido pela Equação 1:

$$y_i \cdot P \widehat{\Phi}_i = x_i P_i^{vap} \gamma_i \phi_i^{sat} \exp \left( \int_{P_i^{vap}}^P \frac{v_i^L}{R \cdot T} dP \right) \quad (1).$$

onde  $y_i$  é a fração molar do componente  $i$  na fase vapor,  $P$  é a pressão do sistema  $\gamma_i$  (dependente da temperatura do sistema e da fração molar do componente) é o coeficiente de atividade do componente  $i$ ,  $T$  é a temperatura do sistema,  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$  na fase líquida,  $P_i^{vap}$  (dependente da temperatura do sistema) é a pressão de vapor do componente  $i$ ,  $\widehat{\Phi}_i$  (dependente da temperatura do sistema e da fração molar do componente) é o coeficiente de fugacidade do componente  $i$ ,  $\Phi_i^{sat}$  (dependente da temperatura do sistema e da fração molar do componente) é o coeficiente de fugacidade do componente  $i$  em condições de saturação e  $R$  é a constante dos gases. O parâmetro  $v_i^L$ , é o volume molar do componente  $i$  na fase líquida.

O termo exponencial, da Eq. 1 é conhecido como “Fator de Correção de *Poynting*” (*POY*) e tem como objetivo corrigir o efeito da pressão na fugacidade da fase líquida. Essa correção é relevante apenas para pressões muito elevadas, nas quais a variação do volume molar do líquido é relativamente elevada (REID *et al.*, 1987). Assim, em processos de esgotamento de óleos vegetais, conduzidos sob pressões muito baixas (alto vácuo), o exponencial desse fator tende à unidade.

Similarmente, para líquidos não associados e baixas pressões,  $\Phi_i^{sat}$  é próximo da unidade. Como já relatado por Ceriani e Meirelles (2004c), os valores calculados de  $\widehat{\Phi}_i$  e *POY* para todos os componentes do sistema (*i.e.*, compostos graxos, nutracêuticos e água) são iguais ou muito próximos de 1. No entanto, os valores de  $\Phi_i^{sat}$ , especificamente para água e ácidos graxos de cadeia curta, desviam significativamente da unidade, como consequência dos altos valores de pressão de vapor para esses compostos nas condições de operação. Dessa forma, é interessante considerar o parâmetro  $\Phi_i^{sat}$  na modelagem do equilíbrio líquido-vapor apenas

para água e, eventualmente, alguns outros compostos graxos selecionados de baixa massa molar (CERIANI; MEIRELLES, 2006).

Os coeficientes de fugacidade,  $\hat{\Phi}_i$  e  $\Phi_i^{sat}$ , podem ser calculados pela equação do Virial truncada no segundo termo (equação 2), combinada com regras de mistura (REID *et al.*, 1987).

$$\ln(\hat{\Phi}_i) = \frac{P}{R.T} (2 \sum_j y_j . B_{ij} - B) \quad (2).$$

$$\text{onde: } B = \sum \sum y_i y_j B_{ij} \quad (3).$$

onde  $R$  = constante dos gases ideais,  $B_{ij}$  é o segundo coeficiente da equação do Virial, que diz respeito ao desvio do comportamento de gás ideal.

Fatores acêntricos e propriedades críticas dos componentes puros também são necessários para calcular os coeficientes viriais. Para a estimativa destas propriedades, existem métodos tradicionais difundidos na literatura, como o de Reid *et al.* (1987). As pressões de vapor devem ser estimadas por equações empíricas ou modelos teóricos. Os coeficientes de atividade podem ser calculados a partir de métodos de contribuição de grupos.

A partir da definição matemática do critério de isofugacidade, pode-se definir a constante de equilíbrio  $K_i$ , já aplicadas as simplificações apontadas acima, essencial para a resolução das equações de equilíbrio das relações MESH (do inglês, Mass, Equilibrium, Summation and Heat):

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{y_i . P_i^{vap} . \Phi_i^{sat}}{P} \quad (4).$$

O valor de  $K_i$  é função da temperatura, pressão e composição, podendo ser entendido como uma medida da tendência do componente em vaporizar-se. Segundo Kister (1992), valores de  $K_i$  menores que a unidade indicam a tendência em permanecer na fase líquida, enquanto valores maiores que a unidade, indicam a tendência do componente em vaporizar-se.

## 2.5.2 Propriedades termodinâmicas

### 2.5.2.1 Pressão de Vapor

A pressão de vapor é definida como a pressão exercida pelo vapor quando em equilíbrio termodinâmico com a fase líquida, em um sistema fechado, a uma dada temperatura. Esta propriedade é uma das mais importantes para a simulação de processos (GMEHLING *et al.*, 2012), em especial processos em colunas de separação, pois a determinação do número de estágios só é possível conhecendo o comportamento desta propriedade em função da temperatura para o sistema de interesse. Além disso, pode-se obter outras propriedades úteis, como a entalpia de vaporização, a partir de curvas “ $P^{vap}$  vs  $T$ ”.

Esta propriedade também é útil para prever e contabilizar perdas de óleo neutro por “efeitos destilativos”, uma vez que as altas temperaturas aplicadas também geram a vaporização de uma fração de óleo com alto teor de acilgliceróis, visto que a volatilidade de MAGs, DAGs e TAGs não é desprezível (PETRAUSKAITÈ *et al.*, 2000; VERLEYEN *et al.*, 2001). Para avaliar a volatilidade dos acilgliceróis é necessário ter uma ferramenta para estimar suas pressões de vapor.

#### 2.5.2.1.1 Compostos graxos

O modelo adotado neste trabalho para estimar a pressão de vapor ( $P^{vap}$ ) de componentes graxos foi desenvolvido por Ceriani *et al.* (2013) usando o mesmo conjunto de grupos funcionais proposto em um trabalho anterior (CERIANI; MEIRELLES, 2004b), mas com uma nova dependência de temperatura, até o ponto crítico. Isso para que a equação derivada para a entalpia de vaporização seja aplicada com cautela, longe dos limites de aplicação de temperatura usados nos parâmetros de regressão (CERIANI *et al.*, 2009). Seguindo essa metodologia, a ( $P^{vap}$ ) [Pa] é calculada por:

$$\ln(P^{vap}) = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) \quad (5).$$

$$A = \sum_k N_k \cdot (A_{1k} + M \cdot A_{2k}) + (s_0 + N_{cs} \cdot s_1) + \alpha \cdot (f_0 + N_c \cdot f_1) \quad (6).$$

$$B = \sum_k N_k \cdot (B_{1k} + M \cdot B_{2k}) + \beta \cdot (f_0 + N_c \cdot f_1) \quad (7).$$

$$C = \sum_k N_k \cdot (C_{1k} + M \cdot C_{2k}) \quad (8).$$

onde  $N_k$  é o número de grupos  $k$  na molécula;  $M$  é o peso molecular do componente;  $N_{cs}$  é o número de carbonos no grupo alcoólico de ésteres metila, etila, propila e butila ( $N_{cs}$  igual a, respectivamente, 1, 2, 3, 4);  $N_c$  é o número total de átomos de carbono na molécula.  $A_{1k}, B_{1k}, C_{1k}, A_{2k}, B_{2k}, C_{2k}, \alpha, \beta, s_0, s_1, f_0$  e  $f_1$  são parâmetros obtidos por regressão.

#### 2.5.2.1.2 Vapor de água

Para a água,  $P^{vap}$  [Pa] é calculada pela equação a seguir (DIPPR, 2007):

$$P^{vap} = \exp\left(73,649 - \frac{7258,2}{T} - 7,3037 \cdot \ln(T) + 4,1653 \cdot 10^{-6} \cdot T^2\right) \quad (9).$$

#### 2.5.2.1.3 Tocoferol

Para o tocoferol, calcula-se  $P^{vap}$  [Pa] pela equação desenvolvida por DAMACENO et al. (2014), para  $T$  em K, conforme:

$$\ln(P^{vap}) = 43,542 - \frac{20228,9}{T} + 0,9786 \cdot \ln(T) - 0,0229T \quad (10).$$

#### 2.5.2.2 Entalpias de Vaporização

A entalpia de vaporização é a quantidade de energia que deve ser adicionada a um composto na fase líquida para transformá-lo em vapor. Também é definida como a diferença entre a entalpia do vapor e do líquido saturados, a uma dada temperatura. É uma das propriedades termodinâmicas mais significativas e é amplamente aplicada em vários processos de produção ou separação de produtos químicos, como destilação, secagem, evaporação, entre outros (NAGRIMANOV *et al.*, 2016; NWAHOHA *et al.*, 2017) e simulação de processos de combustão (DÍAZ *et al.*, 2012).

Embora muitos pesquisadores industriais estejam interessados no desenvolvimento de processos envolvendo óleos vegetais, dados experimentais e métodos de predição de entalpia

de vaporização para compostos graxos ainda são limitados. A escassez destes dados pode ser atribuída à dificuldade de obtenção desses compostos na sua forma pura, e na execução de experimentos, visto que estes compostos se degradam em condições drásticas (WALLEK *et al.*, 2013). Por esse motivo, foram desenvolvidos diversos trabalhos em literatura para a determinação dessa propriedade, pelo método de contribuição de grupos (KLÜPPEL *et al.*, 1994; TU; LIU, 1996; CERIANI *et al.*, 2009; CERIANI *et al.*, 2013).

#### 2.5.2.2.1 Compostos graxos

O método de Ceriani *et al.* (2013), adotado neste trabalho, permite a determinação da propriedade em qualquer temperatura da curva de vaporização. Isto porque os parâmetros são capazes de representar acuradamente a pressão de vapor como função da temperatura até o ponto crítico ( $P_c$ ,  $T_c$ ) e gerar um perfil correto de curvas de vaporização. As entalpias de vaporização,  $\Delta H_{vap}$  [J/mol], de compostos graxos são calculadas por:

$$\Delta H_{vap} = R(-B + CT) \left(1 - T/T_c\right)^{P/P_c} \quad (11).$$

onde  $P_c$  e  $T_c$  são a pressão e temperatura críticas, que podem ser calculadas por Marrero e Gani (2001);  $B$  e  $C$  são obtidos pelos somatórios das contribuições dos grupos.

#### 2.5.2.2.2 Vapor de água

Para a água,  $\Delta H_{vap}$  [J/kmol] é calculada pela seguinte equação (DIPPR, 2007):

$$\Delta H_{vap} = 5,2053 \cdot 10^7 + \frac{0,3199}{\frac{T}{647,13}} - 0,212 \cdot \ln\left(\frac{T}{647,13}\right) + 0,25795 \cdot \left(\frac{T}{647,13}\right)^2 \quad (12).$$

onde  $T$  é a temperatura do sistema em K e o valor de 647,13 K representa a temperatura crítica experimental para água.

#### 2.5.2.2.3 Tocoferol

Para o tocoferol,  $\Delta H_{vap}$  [J/mol] é calculada pela equação a seguir (DAMACENO et al., 2014):

$$\Delta H_{vap} = R \cdot (20228,9 + 0,9786T - 0,0229T^2) \cdot \left(1 - \frac{T}{880,23}\right)^{P/1092,84} \quad (13).$$

onde R [8,314 J/mol.K] é a constante universal dos gases,  $T$  [K] é a temperatura e  $P$  é a pressão [Pa].

### 2.5.2.3 Calor específico do líquido e do vapor

A capacidade calorífica, ou calor específico, é definida como a quantidade de calor que uma unidade de massa (ou mol) de uma determinada substância precisa absorver a fim de aumentar sua temperatura em um grau. Esta propriedade é essencial no cálculo de balanços de energia para equacionar o consumo energético do processo, bem como seus efeitos nas correntes do equipamento.

#### 2.5.2.3.1 Calor específico do líquido

##### 2.5.2.3.1.1 Compostos graxos

O modelo adotado neste trabalho para a estimativa do calor específico de acilgliceróis de óleos vegetais foi o desenvolvido por Ceriani *et al.* (2009). Este método é mais preciso, para estas classes de compostos, em comparação com outros métodos previamente desenvolvidos (REID *et al.*, 1987; MORAD *et al.*, 2000; KOLSKÁ *et al.*, 2008). O calor específico do líquido,  $Cp_i^l$  [J/mol.K], em função da temperatura,  $T$  [K], é calculado como se segue:

$$Cp_i^l = \sum_k N_k \cdot (A_k + B_k \cdot T) \quad (14).$$

onde  $N_k$  é o número de grupos  $k$  na molécula;  $A_k$  e  $B_k$  são parâmetros de regressão obtidos de dados experimentais.

### 2.5.2.3.1.2 Tocoferol

Para o tocoferol, empregou-se o método de Rowlinson-Bondi (REID *et al.*, 1987). O método baseia-se no princípio dos estados correspondentes e foi já anteriormente adotado na estimativa do calor específico do líquido de componentes de óleos vegetais (MORAD *et al.*, 2000; CEDENO *et al.*, 2000; CERIANI, 2005). A equação do método de Rowlinson-Bondi é dada por:

$$\frac{Cp_i^l - Cp_i^o}{R} = 1,45 + 0,45 \cdot (1 - T_r)^{-1} + 0,25 \cdot \omega \cdot \left[ 17,11 + 25,2 \cdot (1 - T_r)^{\frac{1}{3}} \cdot (T_r)^{-1} + 1,742 \cdot (1 - T_r)^{-1} \right] \quad (15).$$

onde,  $Cp_i^l$  [J/mol·K] é o calor específico do líquido,  $Cp_i^o$  [J/mol·K] é o calor específico do gás ideal,  $R$  [8,314 J/mol·K] é a constante universal dos gases,  $T_r$  é a temperatura reduzida (razão entre a temperatura do sistema e a temperatura crítica),  $\omega$  é o fator acêntrico. Essas propriedades podem ser calculadas por métodos preditivos de contribuição de grupos, como Marrero e Gani (2001), adotado nesse trabalho.

### 2.5.2.3.1.3 Água

Para a água, o calor específico do líquido,  $Cp_i^l$  [J/kmol·K], em função da temperatura  $T$  [K], é calculado pela seguinte equação (DIPPR, 2007):

$$Cp_i^l = 276370 - 2090,1 \cdot T + 8,125T^2 - 0,014116T^3 + 9,3701 \cdot 10^{-6}T^4 \quad (16).$$

### 2.5.2.3.2 Calor específico do gás ideal

#### 2.5.2.3.2.1 Compostos graxos e tocoferol

Para o calor específico do gás ideal,  $Cp_i^o$  [J/mol·K], para os compostos graxos e tocoferol, pode ser adotado o método de Joback e Reid (1987), que utiliza o conceito de contribuição de grupos, conforme a equação:

$$Cp_i^o = \sum(a) - 37,93 + [\sum(b) + 0,210] \cdot T + [\sum(c) - 3,91 \cdot 10^{-4}] \cdot T^2 + [\sum(d) + 2,06 \cdot 10^{-7}] \cdot T^3 \quad (17).$$

onde  $T$  é a temperatura do sistema;  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $d$  são parâmetros ajustados para cada grupo presente nas moléculas.

#### 2.5.2.3.2.2 Água

Para a água, o calor específico do gás ideal,  $Cp_i^o$  [J/kmol·K], é calculado pela seguinte equação (DIPPR, 2007):

$$Cp_i^o = 33363 + 26790 \cdot \left[ \frac{\frac{2610,5}{T}}{\sinh\left(\frac{2610,5}{T}\right)} \right]^2 + 8896 \cdot \left[ \frac{\frac{1169}{T}}{\cosh\left(\frac{1169}{T}\right)} \right]^2 \quad (18).$$

onde  $T$  [K] é a temperatura do sistema.

#### 2.5.2.4 Método UNIFAC para o cálculo do coeficiente de atividade

Para uma simulação acurada do processo, é imprescindível a escolha correta do modelo termodinâmico para descrever o coeficiente de atividade da fase líquida ( $\gamma_i$ ). Com este propósito, diferentes modelos estão disponíveis na literatura, tais como: o modelo de Wilson, “Nonrandom Two-Liquid Theory” (NRTL), “Universal Quasi-chemical Theory” (UNIQUAC) e o método “Universal Functional Activity Coefficient” (UNIFAC), entre outros.

No método UNIFAC original (FREDENSLUND, 1977) e sua versão modificada, UNIFAC-Dortmund de Gmehling *et al.* (1993), o coeficiente de atividade é representado por uma contribuição combinatorial e uma contribuição residual, relacionadas, respectivamente, à diferença de tamanho e formato dos componentes e às interações intermoleculares presentes.

O método UNIFAC foi modificado a fim de se trabalhar com misturas de compostos com tamanhos bem diferentes e foi desenvolvido alterando a parte combinatorial e utilizando uma ampla base de dados para ajustar dependências com a temperatura no termo residual.

Algumas versões sugeriram modificações apenas no termo combinatorial (FORNARI *et al.*, 1994; KIKIC *et al.*, 1980), outra sugeriu a adição de um termo de associação (MENGARELLI *et al.*, 1999). O método UNIFAC-Dortmund ainda é continuamente revisado

e ampliado (CONSTANTINESCU; GMEHLING, 2016). Todos esses métodos são amplamente utilizados em simulações de projetos industriais (TAHERI *et al.*, 2018; DIMIAN *et al.*, 2019; PEREDERIC *et al.*, 2018).

Nesse trabalho, optou-se por utilizar o método UNIFAC original, para contabilizar as não-idealidades da fase líquida. Segundo Fredenslund *et al.* (1977) as equações que descrevem o método são:

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i^C) + \ln(\gamma_i^R) \quad (19).$$

onde  $\gamma_i^C$  é a contribuição entrópica à não-idealidade da mistura (relacionado ao tamanho e diferenças de formato entre as moléculas) e  $\gamma_i^R$  é a contribuição residual (i.e., contribuição energética).

A parte combinatorial é obtida através das seguintes equações:

$$\ln(\gamma_i^C) = \ln\left(\frac{\tau_i}{x_i}\right) + 1 - \frac{\tau_i}{x_i} - 5 \cdot q_i \cdot \left(\ln\left(\frac{\varphi_i}{\theta_i}\right) + 1 - \frac{\varphi_i}{\theta_i}\right) \quad (20).$$

$$\varphi_i = \frac{x_i \cdot r_i}{\sum_j x_j \cdot r_j} \quad (21).$$

$$\theta_i = \frac{x_i \cdot q_i}{\sum_j x_j \cdot q_j} \quad (22).$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} \cdot R_k \quad (23).$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} \cdot Q_k \quad (24).$$

onde  $x_i$ ,  $r_i$ ,  $q_i$ ,  $v_k^{(i)}$ ,  $R_k$ ,  $Q_k$  são, respectivamente, a fração molar do componente  $i$ , o parâmetro volumétrico para a molécula  $i$ , o parâmetro para a molécula  $i$ , o número de grupos do tipo  $k$  na molécula  $i$ , o parâmetro volumétrico para o grupo  $k$ , o parâmetro de área para o grupo  $k$ .

O termo residual é calculado como se segue:

$$\ln(\gamma_i^R) = \sum_k v_k^{(i)} \left( \ln(\Gamma_k) - \ln(\Gamma_k^{(i)}) \right) \quad (25).$$

onde  $\Gamma_k$  e  $\Gamma_k^{(i)}$  são, respectivamente o coeficiente de atividade residual do grupo e o coeficiente de atividade residual do grupo  $k$  em uma solução de referência contendo apenas moléculas do tipo  $i$ .

O coeficiente de atividade do grupo é:

$$\ln(\Gamma_k) = Q_k \left[ 1 - \ln(\sum_m \theta_m \cdot \Psi_{mk}) - \sum_m \frac{\theta_m \cdot \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \cdot \Psi_{nm}} \right] \quad (26).$$

que também se aplica a  $\ln(\Gamma_k^{(i)})$ .

Na equação 27,  $\theta_m$  é a fração superficial do grupo  $m$ , e os somatórios correm nos diferentes grupos:

$$\theta_m = \frac{X_m \cdot Q_m}{\sum_n X_n \cdot Q_n} \quad (27).$$

$$\Psi_{mn} = \exp \left( - \frac{a_{mn} + b_{mn} \cdot T + c_{mn} \cdot T^2}{T} \right) \quad (28).$$

onde  $a_{mn}$ ,  $b_{mn}$  e  $c_{mn}$  são os parâmetros de interação de grupo. É importante enfatizar que existem seis parâmetros de interação para cada par de grupos ( $a_{mn} \neq a_{nm}, b_{mn} \neq b_{nm}, c_{mn} \neq c_{nm}$ ). Todos os parâmetros de grupo de van der Waals  $R_k$  (volumétrico) e  $Q_k$  (superficial) foram obtidos de Fredenslund *et al.* (1977).

Todos os parâmetros acima mencionados estão listados nos Apêndices.

### 2.5.3 Planejamento fatorial

O planejamento fatorial é uma ferramenta estatística utilizada para investigar os efeitos que determinadas variáveis têm sobre uma ou mais respostas de interesse. A metodologia é bastante útil para desenvolver produtos ou melhorar processos. Um planejamento adequado determina as condições ótimas de avaliação e possibilita a obtenção de um número máximo de informações do sistema em estudo, a partir de um número mínimo de experimentos (RODRIGUES; IEMMA, 2005).

Experimentos delineados em esquemas fatoriais são aqueles que envolvem combinações entre os níveis de dois ou mais fatores, sendo possível analisar não só os efeitos individuais de cada fator, como também os efeitos combinados de interação sinérgicos e antagônicos. Isso possibilita que, otimizando uma resposta, mais de uma variável independente seja otimizada, ao mesmo tempo (RODRIGUES; IEMMA, 2005).

Define-se um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) como um esquema fatorial de  $k$  fatores, com 2 níveis originais, totalizando  $2^k$  pontos fatoriais +  $2 \cdot k$  pontos axiais + um número arbitrário de pontos centrais, a critério do pesquisador. A repetição de experimentos no ponto central objetiva a contabilização de erros experimentais, não sendo, portanto, necessário repetições em trabalhos de simulação (RODRIGUES; IEMMA, 2005).

A partir dos modelos matemáticos obtidos de um DCCR, é possível construir as superfícies dos mesmos, que mostra a área de operação ótima, possibilitando a identificação de faixas de variáveis para a otimização do processo (RODRIGUES; IEMMA, 2005).

Vários trabalhos na literatura científica já utilizaram a ferramenta estatística para a análise de efeitos combinados de parâmetros operacionais aplicados à indústria de óleos vegetais (CERIANI *et al.*, 2008; BERRIOS *et al.*, 2009; CERIANI *et al.*, 2010; AVRAMOVIĆ *et al.*, 2010; VELIČKOVIĆ *et al.*, 2013).

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Modelagem

Os modelos matemáticos foram implementados e simulados utilizando o ambiente de programação computacional Python®, através de seus módulos de otimização de processos. Destaca-se o pacote Pyomo, que contém um conjunto diversificado de recursos para formular, resolver e analisar modelos de otimização utilizando uma linguagem simples (HART *et al.*, 2017). O Pyomo pode ser integrado com outras bibliotecas de solução de sistemas de equações, entre elas a biblioteca Ipopt (abreviação de *Interior Point OPTimizer*) que é adequada para sistemas não lineares.

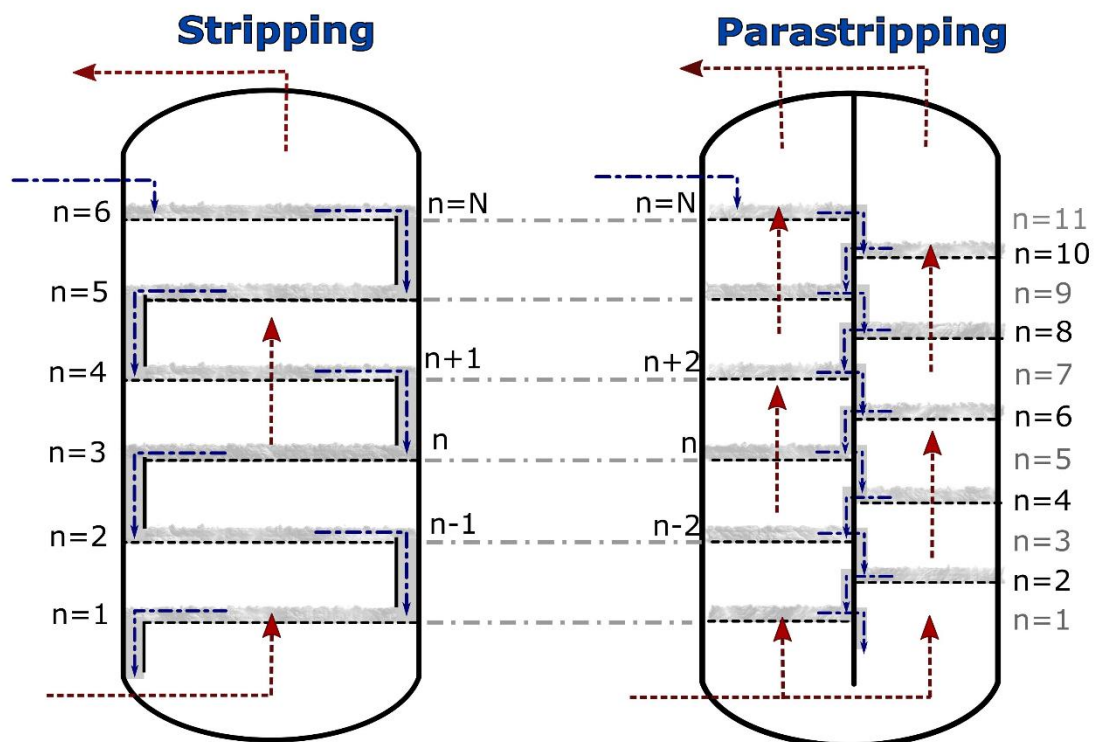
O modelo matemático empregado para simulação do processo de *parastripping* é uma adaptação do método rigoroso de cálculo proposto por Naphtali e Sandholm (1971). Este método foi originalmente desenvolvido para colunas de destilação convencional e posteriormente adaptado para o processo de *stripping* de óleos vegetais tanto para colunas em configuração contracorrente como em corrente cruzadas (múltiplas alimentações de vapor) por Ceriani e Meirelles (2004a, 2004c, 2006, 2007) e para a destilação com colunas de paradestilação por Biasi *et al.* (2020, 2021). Este método foi escolhido pela possibilidade de representar misturas multicomponentes de soluções não ideais, além de considerar eficiências de Murphree e múltiplas vazões de alimentação e saídas laterais (FREDENSLUND *et al.*, 1977).

O método proposto por Naphtali e Sandholm (1971) é baseado na formulação das equações MESH, que são compostas por: balanços de massa (M), equações de equilíbrio (E), somatório das frações molares igual a um (S) e balanço de energia (H). As variáveis independentes dessas equações são a temperatura do estágio, as vazões totais de líquido e de vapor e a fração molar de cada componente  $i$  da mistura a ser separada. No entanto, Naphtali e Sandholm (1971) propuseram combinar as equações S com as demais equações MESH, reduzindo o número de equações e variáveis. Neste procedimento, as variáveis passam ser a temperatura e as vazões de líquido e de vapor de cada componente  $i$  da mistura. Essas variáveis mudam ao longo da coluna, pois as correntes de líquido e de vapor entram em contato direto em cada estágio, provocando transferência de calor e massa. Naphtali e Sandholm (1971) agruparam as equações por estágios e as resolveram simultaneamente pelo método de Newton-Raphson. Este procedimento foi posteriormente implementado e disponibilizado por Fredenslund *et al.* (1977). Embora permita uma convergência rápida, o método Newton-

Raphson depende fortemente da estimativa inicial. Por este motivo, neste trabalho, a implementação da modelagem do processo foi feita no Pyomo que, além de apresentar uma linguagem simples de implementação, também permite a integração com diferentes bibliotecas de solução de equações, como o Ipopt, o que pode facilitar a convergência. Adicionalmente, a biblioteca Pyomo também é adequada para a otimização de processos, apenas fornecendo uma função objetivo para minimização, sem que haja a necessidade de uma nova implementação.

A FIGURA 3 mostra uma comparação entre uma coluna de *parastripping* e uma coluna de *stripping* convencional. Cada estágio da coluna é denotado por  $n$ , havendo um total de  $N$  estágios, sendo numerados da base ao topo, onde o primeiro estágio corresponde a  $n = 1$  e o último a  $n = N$ . A FIGURA 4 representa uma coluna de *parastripping* e um estágio de equilíbrio  $n$  genérico, considerando correntes molares totais de líquido ( $L_n$ ) e de vapor ( $V_n$ ) e uma alimentação externa ( $F_n$ ).

Figura 3 – Colunas de *stripping* e *parastripping* com a mesma altura



Fonte: elaborada pela autora (2022).



*Estágio  $n=1,2$ :*

$$D1(n,i) = l_{n,i} + v_{n,i} - l_{n+1,i} - \frac{v_{S,i}}{2} = 0 \quad (31).$$

*Estágio  $n=3, 4, \dots, N-1$ :*

$$D1(n,i) = l_{n,i} + v_{n,i} - l_{n+1,i} - v_{n-2,i} = 0 \quad (32).$$

*Estágio  $n=N$ :*

$$D1(n,i) = l_{n,i} + v_{n,i} - f_{n,i} - v_{n-2,i} = 0 \quad (33).$$

onde  $l_{n,i}$  é a vazão do componente  $i$  no estágio  $n$  na fase líquida,  $v_{n,i}$  é a vazão do componente  $i$  no estágio  $n$  na fase vapor,  $v_{S,i}$  é a vazão de entrada do componente  $i$  no fundo da coluna,  $f_{n,i}$  é a vazão de entrada do componente  $i$  no topo da coluna.

Da mesma forma, as equações de equilíbrio geram  $N \cdot M$  equações independentes, que compõem as funções discrepâncias  $D2(n,i)$ , que são representadas por:

*Estágio  $n=1, 2$ :*

$$D2(n,i) = \eta_{W\ n,i} k_{n,i} V_n \frac{l_{n,i}}{L_n} - v_{n,i} + (1 - \eta_{W\ n,i}) \left( \frac{v_{S,i}}{2} \right) \left( \frac{V_n}{V_{S/2}} \right) = 0 \quad (34).$$

*Estágio  $n=3, 4, \dots, N$ :*

$$D2(n,i) = \eta_{W\ n,i} k_{n,i} V_n \frac{l_{n,i}}{L_n} - v_{n,i} + (1 - \eta_{W\ n,i}) v_{n-2,i} \frac{V_n}{V_{n-2}} = 0 \quad (35).$$

onde  $(\eta w)$  é a eficiência de Murphree,  $k_{n,i}$  é a constante de equilíbrio do componente  $i$ ,  $V_n$  é a vazão molar total na fase vapor,  $L_n$  é a vazão molar total na fase líquida,  $l_{n,i}$  é a vazão molar do componente  $i$  na fase líquida,  $v_{n,i}$  é a vazão molar do componente  $i$  na fase vapor e  $v_s$  é a vazão molar de vapor de arraste na alimentação. A eficiência de Murphree  $(\eta w)$  foi considerada constante ao longo da coluna e igual a 100%, a fim de analisar somente o efeito da divisão da corrente de vapor.

As constantes de equilíbrio  $k_{n,i}$  podem ser calculadas a partir da equação 4 para o critério da isofugacidade, considerando simplificações para as não-idealidades, conforme trabalhos anteriores (CERIANI; MEIRELLES, 2004a, 2004c; CERIANI; MEIRELLES, 2006; CERIANI; MEIRELLES, 2007; CERIANI *et al.*, 2008; CERIANI *et al.*, GANI, 2010).

As equações de balanço de energia geram as funções discrepâncias  $D3(n)$ , compostas por  $N$  equações:

*Estágio  $n=1, 2$ :*

$$D3(n) = H_n^L + H_n^V - H_{n+1}^L - \frac{H_s^V}{2} = 0 \quad (36).$$

*Estágio  $n=3, 4, \dots, N-1$ :*

$$D3(n) = H_n^L + H_n^V - H_{n+1}^L - H_{n-2}^V = 0 \quad (37).$$

*Estágio  $n=N$ :*

$$D3(n) = H_n^L + H_n^V - H_n^F - H_{n-2}^V = 0 \quad (38).$$

onde  $H_n^L$  e  $H_n^V$  são as entalpias da fase líquida e vapor, respectivamente, que deixam o estágio  $n$ ;  $H_n^F$  é a entalpia da alimentação no topo da coluna e  $H_s^V$  é a entalpia da alimentação no fundo da coluna.

As correlações e equações preditivas das propriedades termofísicas dos compostos graxos e demais compostos de interesse, para a aplicação das equações MESH são detalhados no próximo subitem. Neste trabalho, foram desenvolvidas as sub-rotinas computacionais para cálculo das propriedades e do equilíbrio de fases a partir delas. Estas sub-rotinas foram, então, organizadas em programas de simulação da desodorização e desacidificação por via física de óleos vegetais.

### 3.2 Solução do modelo

As funções discrepância descritas acima totalizam  $(2M + 1) \cdot N$  equações e compõem a matriz das funções discrepância ( $g$ ), sendo as funções em um determinado estágio  $n$  representadas no vetor  $g_n$ :

$$g = [g_1 \ g_2 \ \dots \ g_n \ \dots \ g_N]^T \quad (39).$$

$$[g_n] = [D1(n, 1) \ D1(n, 2) \ \dots \ D1(n, M) \ D2(n, 1) \ D2(n, 2) \ \dots \ D2(n, M) \ D3(n)]^T \quad (40).$$

A solução deste sistema é da forma:

$$g(x) = 0 \quad (41).$$

onde  $x$  é a matriz das variáveis independentes, com as vazões molares nas fases líquida ( $l_{n,i}$ ) e vapor ( $v_{n,i}$ ) e a temperatura ( $T_n$ ) para cada estágio sendo representadas no vetor  $x_n$  para cada estágio  $n$ :

$$x = [x_1 \ x_2 \ \dots \ x_n \ \dots \ x_N]^T \quad (42).$$

$$[x_n] = [l_{n,1} \ l_{n,2} \ \dots \ l_{n,M} \ v_{n,1} \ v_{n,2} \ \dots \ v_{n,M} \ T_n]^T \quad (43).$$

O sistema matricial acima representado é um sistema de equações algébricas não-lineares e pode ser resolvido através do *solver* Ipopt do pacote Pyomo do ambiente de programação computacional Python®. O pacote permite a resolução e otimização de problemas não-lineares em larga escala.

A ferramenta é programada para encontrar soluções matemáticas na forma:

$$\begin{aligned} \min \quad & f(x) \\ & x \in R^n \\ \text{s.t.} \quad & g_L \leq g(x) \leq g_U \\ & x_L \leq x \leq x_U \end{aligned}$$

onde  $f(x): R^n \rightarrow R$  é a função objetivo,  $g(x): R^n \rightarrow R^m$  são as funções *constraint* (i.e., restrições do problema), aqui representadas pelas funções discrepância. Os vetores  $g_L$  e  $g_U$  são, respectivamente, as condições de contorno inferior e superior das *constraints*, e os vetores  $x_L$  e  $x_U$  são, respectivamente, as condições de contorno inferior e superior das variáveis  $x$ . O critério de parada é quando a função objetivo é atingida e as restrições do problema são respeitadas. Assim, o programa encontra uma solução quando essas condições são satisfeitas. Ao longo das iterações, junto com o valor da função objetivo, o Ipopt reporta o parâmetro *inf\_pr* (i.e., *primal infeasibility*) ou a violação de *constraints* na iteração atual. Um valor suficientemente pequeno de *inf\_pr* significa que o programa convergiu para uma solução aceitável. O manual do Ipopt reporta o valor padrão de *inf\_pr*  $10^{-6}$  como tolerância para um nível aceitável.

Em um primeiro momento, a função objetivo foi considerada constante e igual a zero. Desta forma, a ferramenta resolve o problema apenas encontrando uma solução na qual todas as *constraints* sejam satisfeitas, ou seja, encontra a solução das equações MESH. Posteriormente, foi incorporado ao programa uma função objetivo de minimização da porcentagem de acidez final no óleo, para um dado valor desejado, com vazão de vapor de arraste como variável, conforme a equação 44.

$$\text{Objetivo} = \left( \frac{\text{Acidez}_{\text{entrada}} - \text{Acidez}_{\text{variável}}}{\text{Acidez}_{\text{entrada}}} \right)^2 \quad (44).$$

A função objetivo foi programada para minimizar o quadrado do desvio relativo entre o valor desejado de acidez (dado como parâmetro de entrada) e o valor calculado de acidez, variando a quantidade de vapor de arraste da alimentação a cada iteração. Para facilitar a convergência, também podem ser atribuídos limites superiores e inferiores à variável de acidez, de forma que o valor desejado pertença a esse intervalo.

Para a resolução do sistema de equações, as seguintes informações devem ser fornecidas como dados de entrada do programa: número de estágios; número de componentes; condições da alimentação (i.e., frações molares, vazões, temperaturas, entalpias); pressão da coluna; queda de pressão; dados termodinâmicos e equações de equilíbrio.

Embora o Ipopt permita uma rápida convergência, problemas numéricos dessa natureza dependem da estimativa inicial do perfil de temperatura e dos perfis de vazões de líquido e de vapor. Além disso, para favorecer a convergência, foram atribuídos limites físicos superiores e/ou inferiores a algumas variáveis. É fisicamente impossível que a temperatura atinja valores menores ou iguais a zero, por exemplo, ou que as vazões molares por componente atinjam valores negativos. Assim, se traduz as restrições da física para o algoritmo e o modelo procura valores apropriados a cada iteração. Outro fator que facilita a convergência é simular uma coluna de *stripping* convencional, de mesmo número de estágios, e usar os perfis de temperatura e vazões encontrados na simulação como estimativas iniciais da coluna de *parastripping*.

### 3.3 Estimativas iniciais

Para a temperatura dos estágios é feita uma estimativa inicial utilizando um perfil de temperatura linear, conforme a equação 45:

$$T_{0,n} = \left( TBO + (n) \frac{TTO - TBO}{N} \right) \quad (45).$$

onde  $T_{0,n}$  é a estimativa inicial de temperatura do estágio  $n$ ,  $TBO$  é a temperatura no fundo da coluna,  $TTO$  é a temperatura no topo da coluna e  $N$  é o número de estágios.

As estimativas iniciais de vazão molar total de líquido e vapor são calculadas a partir de algumas suposições. Nesse trabalho, assumiu-se que 10% da corrente de líquido vaporiza. Assim, as correntes de saída do topo e do fundo da coluna foram calculadas por:

$$L_1 = 0,9 \cdot F_n \quad (46).$$

$$V_N + V_{N-1} = V_S + 0,1 \cdot F_n \quad (47).$$

onde  $L_1$  é a corrente de líquido que sai do primeiro estágio (ou a corrente de saída do fundo);  $V_N + V_{N-1}$  são a corrente de saída do topo (ou a soma das correntes de vapor dos dois últimos estágios de *parastripping*);  $F_n$  é a corrente de alimentação de óleo e  $V_S$  é a corrente de alimentação de vapor de arraste.

A estimativa inicial para a vazão molar total do líquido para cada estágio é dada por:

Estágio  $n = 1$ :

$$L0_1 = L_1 \quad (48).$$

Estágios  $n = 2, 3, \dots, N-1$ :

$$L0_n = L_1 + (n - 1) \frac{F_n - L_1}{N - 1} \quad (49).$$

Estágio  $n = N$ :

$$L0_N = F_n \quad (50).$$

onde  $L_1$  é a corrente de líquido que sai do primeiro estágio (ou a corrente de saída do fundo) e  $F_n$  é a corrente de alimentação de óleo.

De forma similar, também seguindo uma relação linear, a estimativa inicial para a vazão molar total do vapor para cada estágio é dada por:

Estágio  $n = 1, 2$ :

$$V0_n = \frac{V_S}{2} \quad (51).$$

Estágios  $n = 3, 4, \dots, N-1$ :

$$V_{0n} = V_S + (n - 1) \frac{(V_N + V_{N-1}) - V_S}{N - 1} \quad (52).$$

Estágio  $n = N$ :

$$V_{0n} = (V_N + V_{N-1}) \quad (53).$$

onde  $V_S$  é a corrente de alimentação de vapor de arraste e  $V_N + V_{N-1}$  são a corrente de saída do topo (ou a soma das correntes de vapor dos dois últimos estágios de *parastripping*).

### 3.4 Validação

Para validar o modelo matemático, foi desenvolvido um algoritmo para o cálculo de uma coluna convencional de *stripping*, utilizada no refino do óleo de palma. Primeiramente foi considerada uma mistura binária de tripalmitina (triacilglicerol majoritário) e ácido oléico (representando o ácido graxo livre). Essa simplificação foi adotada a fim de validar o método matemático e as rotinas implementadas para cálculo de equilíbrio e das propriedades termofísicas. A validação não foi feita com todos os componentes, pois o programa do Matlab utilizava diferentes equações para o cálculo de algumas propriedades. Como o objetivo era verificar se a rotina de cálculo programada estava correta, foi possível validar utilizando um número mínimo de componentes. Essa coluna, composta por 6 pratos, tem a função de esgotar o óleo de compostos leves (e.g., ácidos graxos livres), aqui representados pelo ácido oléico, que é removido como produto de topo, enquanto a tripalmitina é obtida na corrente de fundo.

Para esta validação, o óleo foi alimentado na bandeja 6 (contando da base para o topo da coluna), com uma vazão mássica de 1000 kg/h. Foram considerados parâmetros típicos de uma operação de refino físico (i.e., 245°C, 3,8 mBar e 1,8% de vapor de arraste). Então, foram avaliados os perfis de vazão molar por estágio, bem como as temperaturas, acidez final do óleo e perda de óleo neutro.

### 3.4.1 Simulação do stripping convencional e parastripping

Após a validação da coluna de *stripping* convencional, foi desenvolvido um algoritmo para representar o processo de *parastripping*. Ambos os processos foram simulados e os seus resultados comparados. Simulou-se uma coluna de *stripping* de 6 estágios e uma de *parastripping* de 11 estágios, de forma que a altura de ambas as colunas seja a mesma. O número de estágios de *parastripping* que pode ser alocado em uma coluna de *stripping* de  $N_{Str}$  estágios, para uma mesma eficiência e espaçamento é calculado como se segue (MEIRELLES *et al.*, 2018):

$$N_{Para} = \beta \cdot (N_{Str} - 1) + 1 \quad (54).$$

onde  $N_{Para}$  é o número de estágios de *parastripping* e  $\beta$  é o número de divisões de correntes de vapor na base da coluna.

As simulações de *stripping* e *parastripping* foram conduzidas considerando uma vazão fixa de alimentação de óleo de 1000 kg/h, alimentado no último prato de cada coluna. A comparação entre os processos foi efetuada fixando as condições de temperatura, pressão e alimentação de óleo, variando a quantidade de vapor de arraste alimentado, por simulação. Então, avaliou-se a acidez final do óleo, a perda de óleo neutro e a recuperação de tocoferol no destilado, em função dessa variável.

A acidez final do óleo é representada pela equação 55, como função das frações mássicas de ácidos graxos livres presentes na corrente de fundo ( $w_i$ ) e do peso molecular médio de acidez no óleo ( $M_{Ac}$ ), calculada pela equação 56:

$$Acidez = 100 \frac{282,47 \sum_i w_i}{M_{Ac}} \quad (55).$$

$$M_{Ac} = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} \quad (56).$$

onde  $M_i$  é o peso molecular de cada ácido graxo livre e 282,47 é o peso molecular do ácido oléico, em específico.

A perda de óleo neutro ( $PON$ ) é função das vazões mássicas de saída de cada acilglicerol no destilado ( $m_i$ ) e da vazão mássica de alimentação de óleo ( $m_F$ ) e é calculada através da equação 57. Já a recuperação de tocoferol ( $TOCR$ ), calculada pela equação 58, é função da vazão mássica de alimentação de tocoferol ( $m_{in}^{Toco}$ ) e da vazão mássica de tocoferol do destilado ( $m_{out}^{Toco}$ ).

$$PON = 100 \frac{\sum_i m_i}{m_F} \quad (57).$$

$$TOCR = 100 \frac{m_{out}^{Toco}}{m_{in}^{Toco}} \quad (58).$$

A composição do óleo de palma bruto foi representada por uma mistura multicomponente de compostos graxos (i.e., triacilgliceróis, acilgliceróis parciais e ácidos graxos livres) e tocoferol, como representante da classe de compostos nutracêuticos. O óleo modelo foi escolhido com base em uma composição proposta por CERIANI *et al.* (2010). Segundo GOH *et al.* (1985), a concentração mássica de tocoferóis presente no óleo de palma bruto pode variar entre 700 mg/kg e 1000 mg/kg. Sendo assim, foi considerada uma concentração mássica de 1% de tocoferol. A composição de óleo considerada nesse trabalho está apresentada na TABELA 4.

Tabela 4 - Composição do óleo

| Tipo                       | Grupo | Massa molar / $\text{g mol}^{-1}$ | Concentração (w/w) / % |
|----------------------------|-------|-----------------------------------|------------------------|
| Triacilgliceróis (TAG)     |       |                                   |                        |
| PPP                        | 48:0  | 807,33                            | 5,50                   |
| POP                        | 50:1  | 833,37                            | 36,32                  |
| POS                        | 52:1  | 861,42                            | 6,09                   |
| PLiP                       | 50:2  | 831,35                            | 9,90                   |
| POO                        | 52:2  | 859,41                            | 20,80                  |
| POLi                       | 52:3  | 857,39                            | 9,53                   |
| TAGs totais                |       | 841,91                            | 88,14                  |
| Diacilgliceróis (DAG)      |       |                                   |                        |
| PP-                        |       | 568,92                            | 2,25                   |
| PO-                        |       | 594,96                            | 4,46                   |
| PLi -                      |       | 592,94                            | 1,04                   |
| DAGs totais                |       | 586,88                            | 7,75                   |
| Monoacilgliceróis (MAG)    |       |                                   |                        |
| P-                         |       | 330,51                            | 0,30                   |
| O-                         |       | 356,54                            | 0,17                   |
| Li-                        |       | 354,53                            | 0,04                   |
| MAGs totais                |       | 340,65                            | 0,51                   |
| Ácidos graxos livres (AGL) |       |                                   |                        |
| C16:0 (P)                  |       | 256,43                            | 1,75                   |
| C18:1 (O)                  |       | 282,47                            | 1,41                   |
| C18:2 (Li)                 |       | 280,45                            | 0,34                   |
| AGLs totais                |       | 269,25                            | 3,50                   |
| Composto nutracêutico      |       |                                   |                        |
| Tocoferol                  |       | 430,69                            | 0,10                   |

Fonte: elaborada pela autora (2022).

Para a coluna de *parastripping*, foram realizadas simulações seguindo um delineamento fatorial de três fatores (i.e., temperatura, pressão e vazão mássica de vapor de arraste), a fim de analisar os efeitos dessas variáveis na acidez final do óleo, recuperação de tocoferol e perda de óleo neutro. A metodologia está descrita no próximo subitem.

Para este trabalho, foram adotados como referência os valores de 0,3% e 0,03% de acidez, para fins de comparação, com a literatura (CODEX ALIMENTARIUS, 1999; ANVISA, 2005; DE GREYT; KELLENS, 2005). Devido aos resultados observados nos trabalhos de

literatura envolvendo colunas de separação com correntes paralelas, citados na seção anterior (JENKINS, 1981; CANFIELD, 1984; MESZÁROS; FONYO, 1990; GOUVÊA, 1999; BIASI, 2016, 2020; BIASI *et al.*, 2020; MEIRELLES *et al.*, 2017, 2018), espera-se que, para uma mesma quantidade de agente de arraste, a configuração de *parastripping* contribua para uma redução desse parâmetro ou, no mínimo, que possibilite um mesmo grau de separação com uma altura de coluna menor do que no processo convencional, conforme observado em literatura para os processos de destilação, descritos na seção anterior.

### 3.5 Planejamento fatorial

Adotando a ferramenta estatística de planejamento experimental, foram escolhidos três fatores, ou variáveis independentes (temperatura, pressão e fração mássica de vapor de arraste) para analisar sua influência nas variáveis de interesse (acidez final do óleo, perda de óleo neutro e recuperação de tocoferol). Estabeleceu-se limites de valores máximos e mínimos às variáveis independentes (conforme valores operacionais industriais reportados em literatura), e, assim através de uma relação linear, determinou-se os valores dos níveis  $-\alpha$ ,  $-1$ ,  $0$  (ou ponto central),  $+1$  e  $+\alpha$ , onde  $\alpha = (2^k)^{1/4}$ . Para um delineamento com  $k = 3$  fatores,  $\alpha = 1,68$ .

A TABELA 5 reporta os valores correspondentes aos níveis das variáveis independentes na proposta para a execução das simulações e a TABELA 6 apresenta as condições operacionais de cada simulação.

Tabela 5 - Níveis de cada variável

| Nível     | X1, T<br>(°C) | X2, P<br>(mBar) | X3, % vapor | X3, kg/h vapor |
|-----------|---------------|-----------------|-------------|----------------|
| $-\alpha$ | 230           | 2,5             | 0,4         | 4              |
| $-1$      | 236,1         | 3               | 0,6         | 6              |
| $0$       | 245           | 3,8             | 0,9         | 9              |
| $+1$      | 253,9         | 4,5             | 1,1         | 11             |
| $+\alpha$ | 260           | 5               | 1,3         | 13             |

Fonte: elaborada pela autora (2022).

Tabela 6 - Condições experimentais de cada ensaio

|                         | Ensaio | Variáveis reais |          |            |
|-------------------------|--------|-----------------|----------|------------|
|                         |        | T (°C)          | P (mBar) | kg/h vapor |
| 2 <sup>3</sup> completo | 1      | 236,1           | 3        | 6          |
|                         | 2      | 253,9           | 3        | 6          |
|                         | 3      | 236,1           | 4,5      | 6          |
|                         | 4      | 253,9           | 4,5      | 6          |
|                         | 5      | 236,1           | 3        | 11         |
|                         | 6      | 253,9           | 3        | 11         |
|                         | 7      | 236,1           | 4,5      | 11         |
|                         | 8      | 253,9           | 4,5      | 11         |
| 2x3=6 pontos axiais     | 9      | 230             | 3,8      | 9          |
|                         | 10     | 260             | 3,8      | 9          |
|                         | 11     | 245             | 2,5      | 9          |
|                         | 12     | 245             | 5        | 9          |
|                         | 13     | 245             | 3,8      | 4          |
|                         | 14     | 245             | 3,8      | 13         |
| PC                      | 15     | 245             | 3,8      | 9          |

Fonte: elaborada pela autora (2022).

Os dados obtidos por meio das simulações foram analisados por meio do *software* Statistica (Statsoft, v.5.0), para a aplicação da metodologia de análise de superfície de resposta. Feita a análise de variância (ANOVA), para determinar as variáveis estatisticamente significativas para as respostas selecionadas, e construir as superfícies de resposta e curvas de contorno através dos modelos obtidos.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Validação

Aplicando a metodologia descrita na seção (3.4.1 - Simulação do *stripping* convencional e *parastripping*), desenvolveu-se um programa em Python (versão 3.8.7) para a simulação de uma coluna de *stripping* convencional.

Para a validação do algoritmo desenvolvido em Python, uma coluna de *stripping* convencional foi simulada a 245 °C, 3,8 mBar, com 1,8% de vapor de arraste e uma alimentação de 1000 kg/h de óleo de composição binária (965 kg/h de tripalmitina e 35 kg/h de ácido oleico). Os resultados foram comparados com os obtidos pelo código desenvolvido por Ceriani (2005) em MatLab®, simulados nas mesmas condições de operação. Como mencionado anteriormente, para a validação foi considerada uma mistura binária de óleo, pois o programa de Ceriani (2005) utilizava diferentes equações para o cálculo de algumas propriedades. Como o intuito era validar a nova rotina de cálculo desenvolvida, optou-se por utilizar um número mínimo de componentes. Os resultados (i.e., perfis de temperatura, vazões molares de líquido e vapor, acidez final do óleo e perda de óleo neutro) obtidos por ambos os programas foram bem próximos, como pode ser observado nas tabelas 7-10 e APÊNDICES 1, 2 e 3, validando, portanto, o código desenvolvido nesse trabalho.

Tabela 7 - Comparação entre os perfis de temperatura, por estágio

| Estágio | Temperatura (K)   |                | Desvio Absoluto | Desvio Relativo (%) |
|---------|-------------------|----------------|-----------------|---------------------|
|         | Presente trabalho | Ceriani (2005) |                 |                     |
| 1       | 516,91            | 515,63         | 1,28            | 0,25                |
| 2       | 516,93            | 515,63         | 1,29            | 0,25                |
| 3       | 516,93            | 515,64         | 1,29            | 0,25                |
| 4       | 516,94            | 515,66         | 1,28            | 0,25                |
| 5       | 516,97            | 515,74         | 1,23            | 0,24                |
| 6       | 517,14            | 516,14         | 1,00            | 0,19                |

Fonte: elaborada pela autora (2022).

Tabela 8 - Comparação entre os perfis de vazão molar de líquido, por estágio

| Estágio | Vazão total de líquido (mol/h) |                | Desvio Absoluto | Desvio Relativo (%) |
|---------|--------------------------------|----------------|-----------------|---------------------|
|         | Presente trabalho              | Ceriani (2005) |                 |                     |
| 1       | 1194,79                        | 1194,80        | 0,010           | 0,00084             |
| 2       | 1195,32                        | 1195,30        | 0,020           | 0,0017              |
| 3       | 1195,48                        | 1195,50        | 0,020           | 0,0017              |
| 4       | 1196,27                        | 1196,40        | 0,13            | 0,011               |
| 5       | 1200,04                        | 1200,50        | 0,46            | 0,038               |
| 6       | 1218,52                        | 1219,40        | 0,88            | 0,072               |

Fonte: elaborada pela autora (2022).

Tabela 9 - Comparação entre os perfis de vazão molar de vapor, por estágio

| Estágio | Vazão total de vapor (mol/h) |                | Desvio Absoluto | Desvio Relativo (%) |
|---------|------------------------------|----------------|-----------------|---------------------|
|         | Presente trabalho            | Ceriani (2005) |                 |                     |
| 1       | 1000,53                      | 1000,50        | 0,030           | 0,003               |
| 2       | 1000,70                      | 1000,70        | 0,00            | 0,00                |
| 3       | 1001,48                      | 1001,60        | 0,12            | 0,012               |
| 4       | 1005,26                      | 1005,60        | 0,34            | 0,034               |
| 5       | 1023,73                      | 1024,60        | 0,87            | 0,085               |
| 6       | 1124,42                      | 1124,40        | 0,020           | 0,0018              |

Fonte: elaborada pela autora (2022).

Tabela 10 - Comparação entre acidez final do óleo e perda de óleo neutro (PON), em cada programa

|                        | Acidez (%) | PON (%) |
|------------------------|------------|---------|
| Presente trabalho      | 0,00021    | 0,045   |
| Ceriani (2005)         | 0,00028    | 0,041   |
| Desvio Absoluto        | 0,000066   | 0,0038  |
| Desvio Relativo<br>(%) | 23,87      | 9,21    |

Fonte: elaborada pela autora (2022).

O desvio relativo de 23,87% para a acidez final do óleo, embora aparentemente grande, é devido à presença de compostos minoritários e à divisão por um número da ordem de  $10^{-4}$ , ordem de grandeza da acidez. É importante enfatizar que o desvio absoluto foi da ordem de  $10^{-5}$ , dado que os valores de acidez encontrados nas simulações conduzidas em *Python* (presente trabalho) e em *Matlab* (CERIANI, 2005) foram  $2,1 \cdot 10^{-4}$  e  $2,8 \cdot 10^{-4}$ , respectivamente. Vale destacar que essa etapa não teve por objetivo a comparação de dois softwares, mas sim a validação de um novo código com outro anteriormente validado e utilizado em trabalhos com *stripping* convencional (CERIANI, 2005). Pequenas diferenças entre os resultados são devido ao fato de ambos códigos utilizarem procedimentos diferentes para os cálculos das propriedades físico-químicas, sendo que as utilizadas no presente trabalho são as mais atualizadas.

É importante enfatizar que as diferenças encontradas entre os resultados obtidos pelos dois programas podem advir da diferença de escolha de métodos e/ou modelos preditivos para o cálculo das propriedades físicas dos compostos, que foram diferentes para as propriedades de pressão de vapor, entalpias de vaporização e calor específico do líquido. Ressalta-se, também, que, devido às escalas dos gráficos (APÊNDICES 1, 2 e 3), têm-se a impressão de que as diferenças entre os resultados obtidos nos dois programas são grandes. Porém, elas acontecem, na pior das hipóteses, apresentando um desvio absoluto da ordem de  $10^{-1}$ .

Ceriani (2005) também considerou o cálculo dos coeficientes das fugacidades  $\hat{\Phi}_i$  e  $\Phi_i^{sat}$  de cada componente em seu algoritmo do Matlab. Verificou-se valores para os coeficientes de fugacidade individuais, bem próximos à unidade. Os coeficientes de fugacidade na saturação foram bem próximos a 1 para os compostos graxos (TABELA 11). Como esperado, o mesmo não foi observado para a água (CERIANI; MEIRELLES, 2004c, 2006), conforme coeficientes de fugacidade apresentados na TABELA 11. Isso deve-se ao fato de a água compor a maior parte da fase vapor e ser uma molécula bastante dissimilar do resto do sistema (i.e., tamanho molecular e polaridade). Portanto, no presente trabalho, essa hipótese simplificadora também não foi aplicada para a água e os valores de  $\Phi_i^{sat}$  para água foram calculados pela equação de Virial truncada no segundo termo, combinada com regras de mistura (REID *et al.*, 1987).

Tabela 11 - Coeficientes de fugacidade de cada componente

| Componente   | $\hat{\Phi}_i$ | $\Phi_i^{sat}$ |
|--------------|----------------|----------------|
| Tripalmitina | 0,997          | 0,99999        |
| Ácido Oléico | 0,9996         | 0,994          |
| Água         | 1,000          | 0,887          |

Fonte: Ceriani (2005).

Não foi possível um procedimento de validação próprio para a coluna de *parastripping*. Isso porque processos com colunas de correntes paralelas aplicados ao processo de *stripping* são escassos na literatura, salvo por comentários no trabalho de Heucke (1987), na patente requerida por Jenkins (1985) e o trabalho de Meirelles *et al.* (2018). Meirelles *et al.* (2018) desenvolveram um método *shortcut*, baseado na abordagem de McCabe-Thiele. Esses métodos são baseados em várias hipóteses simplificadoras, como a consideração de *constant molar overflow*, e não são adequados para simulação de processos envolvendo misturas multicomponentes. Para simulações multicomponentes e considerações mais rigorosas são necessários métodos como o desenvolvido por Naphtali e Sandholm (1971), que foram adotadas nesse trabalho. Por este motivo, comparações não teriam efeito de validação. Porém, a coluna de *parastripping* foi modelada a partir do algoritmo da coluna convencional, previamente validado, fazendo-se pequenas alterações nos índices das equações MESH, de forma similar a trabalhos em paradedistilação (MESZAROS; FONYO, 1990; GOUVÊA, 1999; BIASI, 2016).

#### 4.2 Simulação do *stripping* e *parastripping*

Após validação do algoritmo, a composição completa apresentada na TABELA 4 foi considerada no programa. Os processos de *stripping* e *parastripping* foram comparados em relação à influência da vazão mássica de vapor de arraste na acidez final do óleo, perda de óleo neutro e recuperação de tocoferol.

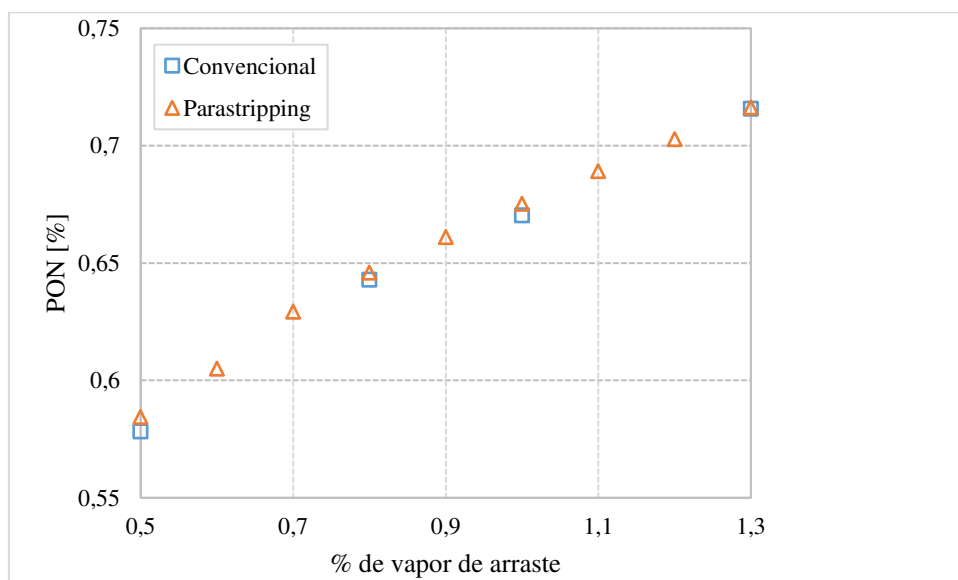
Ambas as colunas foram simuladas em temperatura, pressão e vazão mássica de alimentação de óleo fixas de, respectivamente, 245 °C, 3,80 mBar e 1000 kg/h. O número de estágios de cada coluna foi fixado, de forma que ambas se equivalem em altura (equação 54): 6 estágios na coluna de *stripping* e 11 estágios na coluna de *parastripping*. As simulações da coluna de *stripping* convencional foram conduzidas variando as porcentagens de vapor de arraste de 0,1, 0,5, 0,8, 1, 1,3, 1,7, 1,8 e 2 %m/m (calculado

como porcentagem da carga mássica total de óleo). Esses valores foram escolhidos a partir de uma faixa típica de condições operacionais industriais, relatadas na literatura: para temperatura, 230 - 260 °C; para a pressão, 2 - 4 mBar; para a porcentagem de vapor de arraste, 0,5 - 2% m/m (DE GREYT; KELLENS, 2005).

Para o *parastripping*, as simulações foram realizadas com porcentagens de vapor de arraste de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4 e 1,5 %m/m. A faixa selecionada foi menor, pois Meirelles *et al.* (2018) reportaram que o arranjo de *parastripping* melhora a força motriz de transferência de massa e, conseqüentemente, aumenta a eficiência de separação. Assim, é possível reduzir a quantidade necessária de agente de arraste para realização de uma mesma separação.

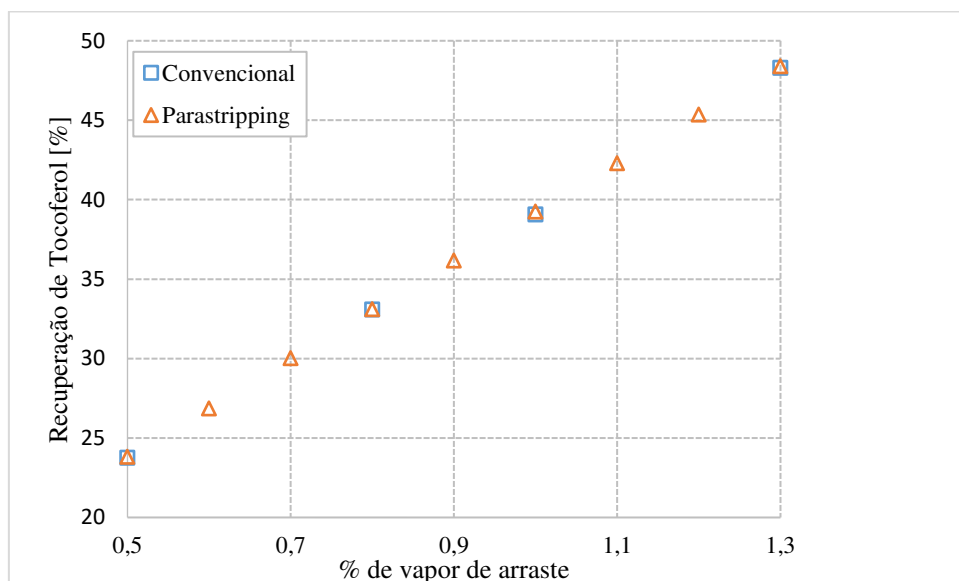
Os resultados das simulações mostraram que, em toda a faixa de porcentagem de vapor de arraste analisada, não houve mudança expressiva nas perdas de óleo neutro (equação 57) e recuperações de tocoferol (equação 58), conforme ilustrado nas FIGURAS 5 e 6.

Figura 5 - Porcentagem de vapor de arraste *versus* a porcentagem da perda de óleo neutro



Fonte: elaborada pela autora (2022).

Figura 6 - Porcentagem de vapor de arraste *versus* a porcentagem de recuperação de tocoferol



Fonte: elaborada pela autora (2022).

Além disso, a vazão de destilado permaneceu praticamente a mesma, sem variações importantes nas composições das classes de acilgliceróis presentes no destilado. Isso é muito positivo pois, embora seja esperado que o processo otimize a volatilização e o arraste, não ocasionou perdas de componentes do produto final (óleo desacidificado). Além disso, não se altera a composição do destilado do desodorizador, não sendo necessário um reajuste nas posteriores operações unitárias aplicadas para a purificação desta corrente, para a recuperação de tocoferol de interesse industrial, com o maior nível de pureza possível.

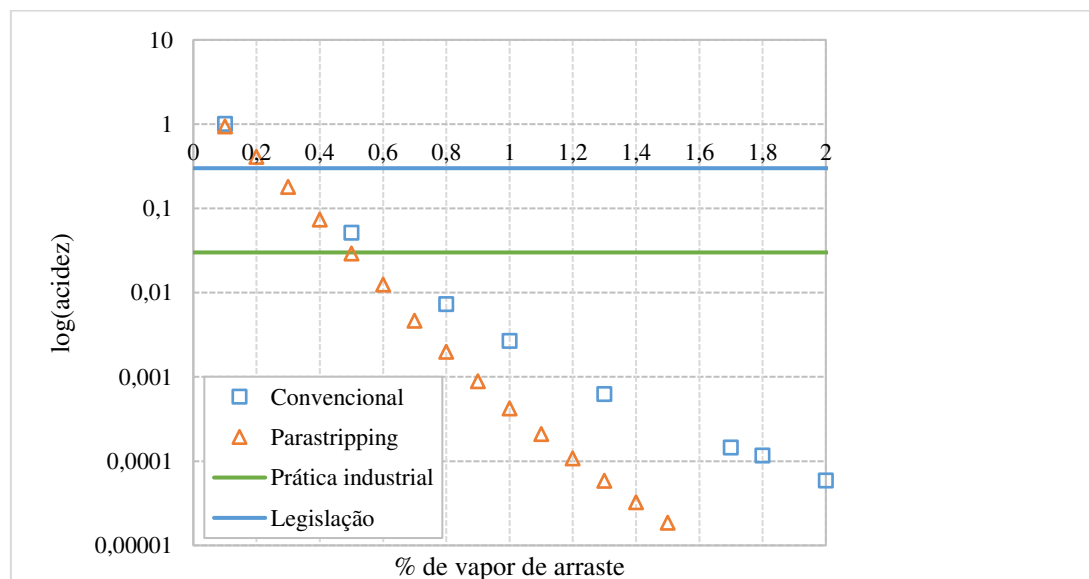
Vários estudos foram realizados para recuperar e purificar tocoferóis do destilado do desodorizador de óleos vegetais, como extração por solvente eutético (CHENG *et al.*, 2022), extração supercrítica com CO<sub>2</sub> (ASL *et al.*, 2020), saponificação (MARTINI *et al.*, 2022), reação enzimática (GIMÉNEZ *et al.*, 2019), e destilação molecular (KETENOGLU; TEKIN, 2018). O método mais empregado é a destilação molecular. Entretanto, como o tocoferol é um componente termosensível e os outros componentes presentes no destilado têm elevados pontos de ebulição (DAMACENO *et al.*, 2014), o processo é limitado pela presença do mesmo. Por esse motivo, antes da recuperação de tocoferol, a partir do destilado do desodorizador de óleo vegetal, é aconselhável remover os acilgliceróis e ácidos graxos, sendo a reação de saponificação o método mais empregado. No entanto, as condições drásticas de saponificação podem

reduzir a recuperação de carotenoides e tocoferóis lábeis (SLAVIN; YU, 2012). Assim, a obtenção de um destilado de concentrações menores de acilgliceróis facilitaria na purificação de tocoferol.

Por outro lado, como a perda de óleo neutro é composta majoritariamente por di- e mono acilgliceróis, a presença desses compostos no destilado do desodorizador pode não ser tão grave, em alguns casos. Giménez *et al.* (2019) reportaram que esses acilgliceróis mais leves são adjuvantes específicos do tocoferol em sua função antioxidante e podem aumentar a biodisponibilidade e assimilação do tocoferol pelo corpo humano. Assim, cada destino de aplicação do tocoferol recuperado terá seu método de purificação mais adequado.

Comparando os dois processos, a FIGURA 7 mostra o gráfico do logaritmo em base 10 da porcentagem de acidez livre no óleo final. A porcentagem de acidez foi plotada em base logarítmica devido à diferença dramática de ordem de grandeza dos valores que assume.

Figura 7 - Porcentagem de vapor de arraste *versus* o logaritmo em base 10 da porcentagem de acidez no óleo final.



Fonte: elaborada pela autora (2022).

Em relação à acidez final do óleo, para uma faixa de menores valores de porcentagem de vapor de arraste (até 0,5 %m/m) as diferenças entre os dois processos não são muito importantes (FIGURA 7). No entanto, para porcentagens mais elevadas,

percebe-se que a diminuição do valor da acidez final do óleo com o aumento da porcentagem de vapor de arraste é muito mais acentuada no *parastripping* do que no processo convencional. Isso significa que a quantidade necessária de vapor para atingir uma certa acidez desejada pode ser consideravelmente menor na configuração de *parastripping* que na coluna convencional. Portanto, a configuração proposta mostrou-se uma boa alternativa para reduzir o consumo de vapor de arraste e, assim, os custos com utilidades.

De fato, Meirelles *et al.* (2018) demonstraram a possibilidade de reduzir a demanda de vapor de arraste, ao aumentar o número de divisões da corrente de vapor, para uma mesma altura de coluna. Os autores também mostraram que, para uma demanda de vapor de arraste fixada, foram necessárias colunas de altura menor. Vale ressaltar que, o trabalho de Meirelles *et al.* (2018) foi desenvolvido considerando um método *shortcut* para a representação do processo. O presente trabalho modelou o processo através de um método rigoroso, contornando as limitações intrínsecas a um método *shortcut* (i.e., hipóteses simplificadoras, sistemas ideais, desconsideração de transferência de calor/massa, sistemas binários). Assim, a representação do processo é mais próxima de condições reais industriais.

#### 4.3 Otimização e comparação entre *stripping* e *parastripping*

Ainda para fins de comparação e visando obter os padrões de qualidade de acidez final, comercial, tolerado (i.e., 0,3%) e industrial, desejado (i.e., 0,03%), ambas as configurações (*stripping* e *parastripping*) foram ajustadas para realizar a otimização da acidez final do óleo. A otimização consistiu na determinação de um valor de vazão mássica de vapor de arraste para atingir uma porcentagem de acidez desejada, dada como parâmetro de entrada. Para ambas as colunas, temperatura, pressão e vazão mássica de óleo foram fixadas, respectivamente, em 245 °C, 380 mBar e 1000 kg/h. Os números de estágios de cada coluna foram fixados em 6 estágios (*stripping*) e 11 estágios (*parastripping*), mantendo, assim, a equivalência em altura. Para atingir a acidez de 0,3 %, observou-se uma redução de 8% de vapor de arraste necessário no *parastripping*, quando comparado ao processo convencional. Para atingir 0,03% de acidez, a redução observada foi de 14%.

A TABELA 12 ilustra os resultados das simulações de otimização obtidos para os dois valores de acidez, comparando-se os dois processos.

Tabela 12 - Resultados da simulação objetivando 0,3% e 0,03% de acidez para colunas de mesma altura

| Acidez                       | 0,3%             |                      | 0,03%            |                      |
|------------------------------|------------------|----------------------|------------------|----------------------|
|                              | <i>Stripping</i> | <i>Parastripping</i> | <i>Stripping</i> | <i>Parastripping</i> |
| % de Vapor necessária        | 0,26             | 0,24                 | 0,58             | 0,50                 |
| Óleo (produto de fundo)      |                  |                      |                  |                      |
| MM (Acidez) [g/mol]          | 279,28           | 268,64               | 281,01           | 281,76               |
| PON (%)                      | 0,47             | 0,46                 | 0,60             | 0,58                 |
| Destilado (produto de topo)  |                  |                      |                  |                      |
| Recuperação de tocoferol (%) | 15,72            | 15,12                | 26,21            | 23,72                |
| % de Acidez                  | 86,88            | 87,06                | 84,73            | 85,12                |
| Oleo neutro (%)              | 12,69            | 12,53                | 14,63            | 14,30                |
| MM (TAGs) [g/mol]            | 841,91           | 841,91               | 841,91           | 841,91               |
| MM (DAGs) [g/mol]            | 586,90           | 586,90               | 586,90           | 586,90               |
| MM (MAGs) [g/mol]            | 341,99           | 341,90               | 343,30           | 343,22               |

Fonte: elaborada pela autora (2022).

Para a acidez final do óleo de 0,3%, as perdas de óleo neutro para *stripping* e *parastripping* foram, respectivamente, 0,47% e 0,46%, enquanto as recuperações de tocoferol foram de 15,72% e 15,12%, respectivamente (TABELA 12). Houve uma redução de 4% no valor da massa molar média da acidez obtida no processo de *stripping* para de *parastripping*, o que poderia indicar que este último processo vaporizou ácidos graxos mais pesados (TABELA 12).

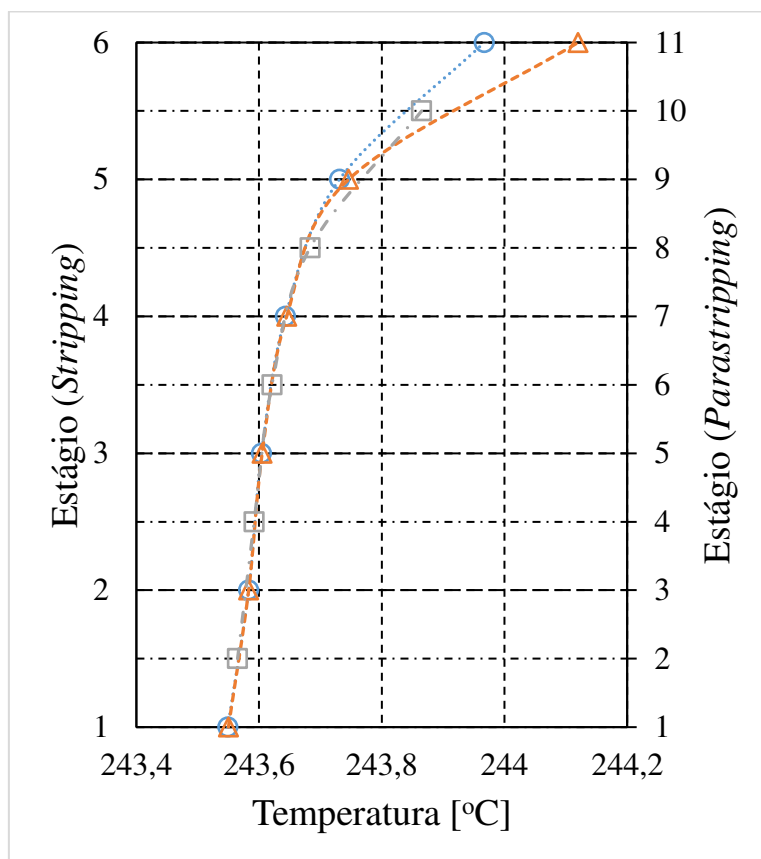
Para a acidez final do óleo de 0,03%, as perdas de óleo neutro para *stripping* e *parastripping* foram, respectivamente, 0,60% e 0,58%, enquanto as recuperações de tocoferol foram de 26,21% e 23,72%, respectivamente. Houve um ligeiro aumento de 0,3% no valor da massa molar da acidez obtido no processo de *stripping* para de *parastripping*. Pode-se inferir que o óleo obtido pelo processo de *parastripping* tem uma composição maior em ácido oleico (massa molar de 282,47 g/mol), enquanto que aquele obtido pelo *stripping* convencional tem uma composição maior em ácido linoleico (massa molar de 280,45 g/mol).

É interessante enfatizar que, se considerarmos uma planta de processamento diário de 1500 toneladas de óleo (AOCS LIPID LIBRARY, 2022) o *parastripping*, em relação ao *stripping*, reduziria diariamente o consumo de vapor de arraste de 8700 kg/dia para 7500 kg/dia. Isso equivale a uma redução de aproximadamente 14%, sendo uma

vantagem do processo de *parastripping*, em termos de custos operacionais, em relação ao processo atualmente utilizado.

Analisou-se os perfis de temperatura e vazão, por estágio, de forma a comparar os resultados obtidos na otimização dos dois processos para atingir a acidez da operação industrial de 0,03%. A FIGURA 8 apresenta o perfil de temperatura por estágio em cada processo. Percebe-se que o perfil mantém-se praticamente o mesmo, salvo pelo último estágio de cada coluna, onde a temperatura no processo de *parastripping* é aproximadamente 0,2 °C mais alta. Isso deve-se à pequena diferença dos componentes do destilado.

Figura 8 - Perfis de temperatura nas colunas de *stripping* (○), *parastripping* (estágios ímpares) (▲) e *parastripping* (estágios pares) (□)

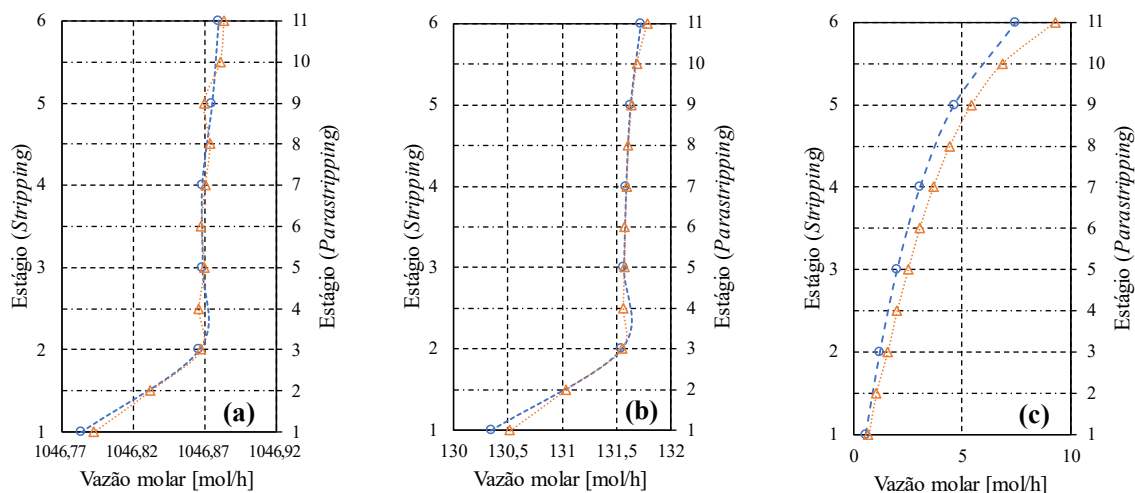


Fonte: elaborada pela autora (2022).

Para a fase líquida, observa-se um perfil bastante similar para cada classe de compostos (i.e., TAGs, MAGs, DAGs, AGLs, tocoferol), conforme ilustrado nas FIGURAS 9 e 10, apresentando praticamente os mesmos valores, principalmente quando

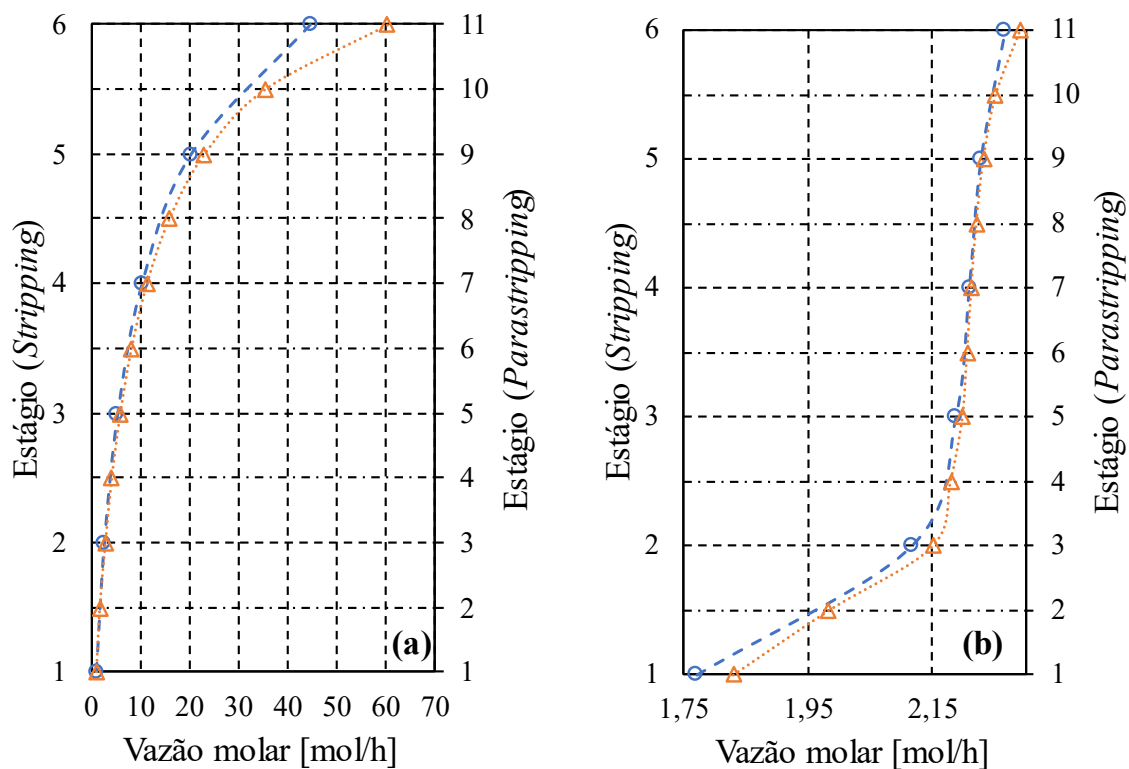
comparando triacilgliceróis e diacilgliceróis, ao passo que, para monoacilgliceróis e ácidos graxos livres, a divergência é mais expressiva.

Figura 9 - Perfis de vazão molar das classes de (a) triacilgliceróis; (b) diacilgliceróis; (c) monoacilgliceróis; nas colunas de *stripping* (○) e *parastripping* (△)



Fonte: elaborada pela autora (2022).

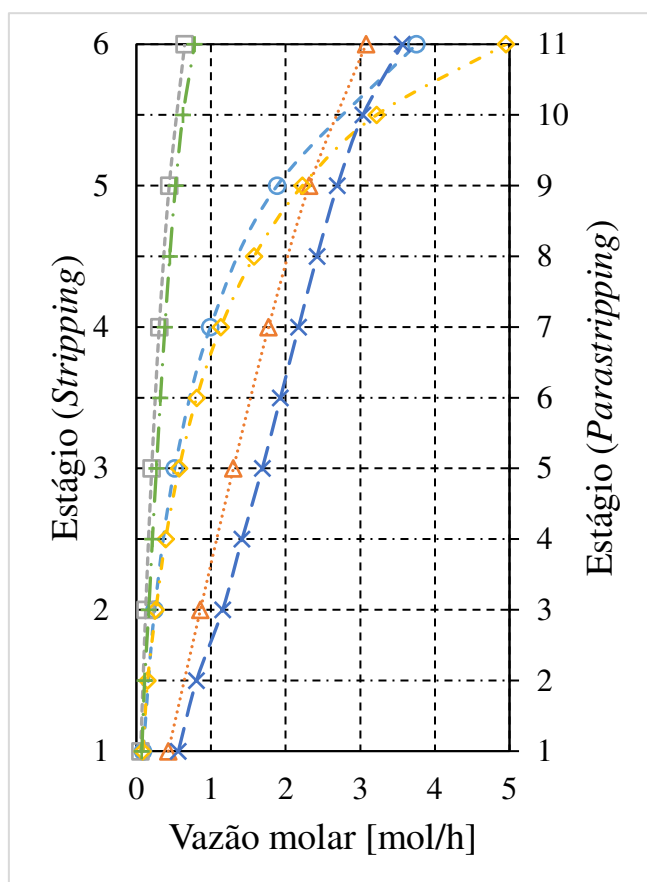
Figura 10 - Perfis de vazão molar da classe de (a) ácidos graxos livres; (b) tocoferol nas colunas de *stripping* (○) e *parastripping* (△)



Fonte: elaborada pela autora (2022).

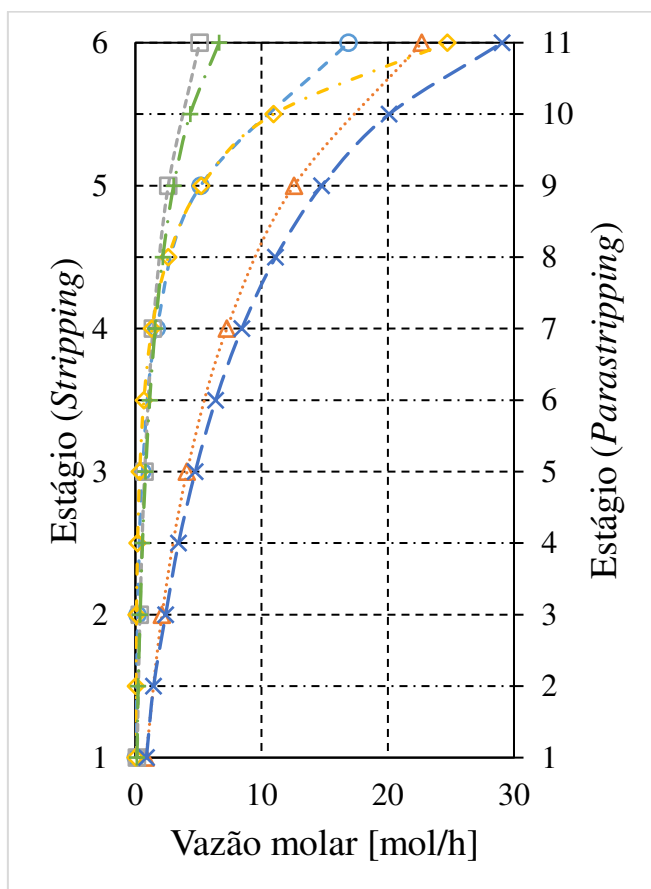
As FIGURAS 11 e 12 apresentam os perfis individuais para cada MAG e AGL, respectivamente. Percebe-se que os perfis do monoacilglicerol monolinoléina (Li) e do ácido linoléico (C18:2) mantiveram-se praticamente os mesmos, comparando-se os dois processos. Para os perfis do monoacilglicerol monooleína (O) e ácido oléico (C18:1), houve uma diferença um pouco mais expressiva. Já para o monoacilglicerol monopalmitina (P) e ácido palmítico (C16:0), a diferença entre os perfis observados nos dois processos foi ainda mais importante. Isso deve-se à diferença entre os tamanhos de cadeia e à quantidade de insaturações, o que reflete na volatilidade dos compostos.

Figura 11 - Perfis individuais de vazão molar de cada MAG nas colunas de *stripping* (P -  $\circ$ ; O -  $\Delta$ ; Li -  $\square$ ) e *parastripping* (P -  $\diamond$ ; O -  $\times$ ; Li -  $+$ )



Fonte: elaborada pela autora (2022).

Figura 12 - Perfis individuais de vazão molar de cada AGL nas colunas de *stripping* (C16:0 - ○; C18:1 - △; C18:2 - □) e *parastripping* (C16:0 - ◇; C18:1 - X; C18:2 - +)



Fonte: elaborada pela autora (2022).

A fase vapor é apresentada nos APÊNDICES 4 ao 10. Como a corrente de vapor é dividida em duas na *parastripping*, a simbologia diferencia os estágios pares e ímpares dessa coluna. Os produtos dos dois últimos estágios (10 e 11) são somados, a fim de comparar com o produto de topo da coluna de *stripping* (que deixa o estágio 6 dessa coluna).

Comparando os perfis por classe de compostos (APÊNDICES 9 e 10) percebe-se que, de fato, o processo de *parastripping* vaporizou menos acilgliceróis e tocoferol. Se, por um lado, não vaporizar acilgliceróis é positivo no contexto de diminuir a perda de óleo neutro, a diminuição da vaporização de tocoferol representa uma perda sutil do produto secundário de alto valor agregado que poderia ser recuperado do destilado. De uma forma geral, pode-se observar perfis individuais bastante similares para cada um dos MAGs e AGLs, conforme ilustrado pelos APÊNDICES 9 e 10.

#### 4.4 Estimativa da redução de altura da coluna

Meirelles *et al.* (2018) mostraram que, fixando-se a razão vapor/líquido alimentados (i.e., alimentação de óleo e de vapor de arraste), é possível trocar uma coluna de *stripping* de 5 pratos por uma de *parastripping* de 7 pratos. Essa coluna de *parastripping* equivale, em altura, a uma coluna convencional de 4 pratos e simboliza a uma redução de um estágio de *stripping* convencional (equação 54).

Com o intuito de analisar a possibilidade de reduzir o tamanho da coluna ao substituir uma coluna convencional por outra de *parastripping*, para uma dada quantidade de vapor de arraste, foram conduzidas algumas simulações na coluna de *parastripping*, variando sua altura. Foram fixados o grau de separação (i.e., acidez final do óleo de 0,03%), a quantidade de vapor de arraste (i.e., 0,58%, resposta obtida para a simulação de otimização da coluna de *stripping* convencional de 6 estágios), bem como as condições operacionais de temperatura e pressão, que foram as mesmas inicialmente fixadas para coluna convencional de 6 estágios. Desta forma, determinou-se que são necessários 9 estágios de *parastripping*. Destaca-se que a altura da coluna de *parastripping* de 9 estágios é equivalente a uma coluna de *stripping* convencional de 5 estágios (equação 54) e, portanto, menor que a coluna de *stripping* convencional de 6 estágios inicialmente considerada. A configuração de *parastripping* mostra-se, portanto, uma possibilidade de redução de custos fixos de construção de novos equipamentos.

Fixando o grau de separação (i.e., acidez de 0,03%) e a quantidade de vapor de arraste (i.e., 0,58%, resposta obtida para a simulação de otimização da coluna de *stripping* convencional de 6 estágios), foram conduzidas algumas simulações na coluna de *parastripping*, variando sua altura. As condições operacionais de temperatura e pressão foram as mesmas inicialmente fixadas para coluna convencional. O objetivo era reduzir o tamanho da coluna ao substituir uma coluna convencional por outra de *parastripping*, para uma dada quantidade de vapor de arraste. Desta forma, determinou-se que são necessários 9 estágios de *parastripping*. Uma redução de 11 (equivalente em altura a uma coluna convencional de 6 estágios) para 9 estágios, corresponde a uma redução de 18,2% na altura da coluna, em relação à coluna convencional. Destaca-se, ainda, que a altura da coluna de *parastripping* de 9 estágios é equivalente a uma coluna de *stripping* convencional de 5 estágios (equação 54) e, portanto, menor que a coluna de *stripping* convencional de 6 estágios inicialmente considerada. A configuração de *parastripping* mostra-se, portanto, uma possibilidade de redução de custos fixos de

construção de novos equipamentos. Similarmente, o trabalho de MEIRELLES et al. (2018) mostrou que, fixando a razão vapor/líquido alimentados, é possível trocar uma coluna de *stripping* de 5 pratos por uma de *parastripping* de 7 pratos. Essa coluna de *parastripping* equivale, em altura, a uma coluna convencional de 4 pratos e simboliza a uma redução de um estágio de *stripping* convencional (equação 54).

A TABELA 13 compara os resultados obtidos na simulação da coluna convencional de 6 estágios com os da coluna de *parastripping* de 9 estágios.

Tabela 13 - Resultados das Simulações, comparando a coluna convencional com uma coluna de *parastripping* de altura menor

|                              | <i>Stripping</i> | <i>Parastripping</i> |
|------------------------------|------------------|----------------------|
| Número de Estágios           | 6                | 9                    |
| % de Vapor                   | 0,58             | 0,58                 |
| Temperatura [°C]             | 245              | 245                  |
| Pressão [mBar]               | 3,80             | 3,80                 |
| Óleo (produto de fundo)      |                  |                      |
| MM (Acidez) [g/mol]          | 281,012          | 281,39               |
| Acidez (%)                   | 0,030            | 0,026                |
| PON (%)                      | 0,60             | 0,60                 |
| Destilado (produto de topo)  |                  |                      |
| Recuperação de tocoferol (%) | 26,21            | 26,50                |
| MM (TAGs) [g/mol]            | 841,91           | 841,91               |
| MM (DAGs) [g/mol]            | 586,90           | 586,90               |
| MM (MAGs) [g/mol]            | 343,30           | 343,43               |

Fonte: elaborada pela autora (2022).

Enquanto a perda de óleo neutro e composição de acilgliceróis no destilado mantiveram-se praticamente os mesmos, houve um sutil aumento na recuperação de tocoferol, de 26,21% para 26,50%. Esse aumento provavelmente deve-se à alteração do número de estágios de um programa para o outro, visto que a diferença entre as vazões de saída de tocoferol de um processo para o outro está na terceira casa decimal. A acidez encontrada pela coluna de *parastripping* de 9 estágios foi de 0,026%, o que corresponde a uma diminuição de 14%, em relação aos 0,03% alcançáveis utilizando uma coluna de *stripping* convencional de 6 estágios. De forma similar, Meirelles et al. (2018) reportaram uma diminuição de 13,5% na razão vapor/líquido alimentados, no processo de *parastripping* com duas divisões, quando comparado ao processo convencional.

#### 4.5 Planejamento Fatorial Completo

A fim de otimizar o processo de *parastripping*, as condições operacionais (i.e., temperatura, pressão, vazão mássica de vapor de arraste) da coluna foram variadas seguindo um planejamento fatorial composto central  $2^3$  com 6 pontos axiais e apenas 1 ensaio no ponto central, pelo fato de ser simulação, totalizando quinze combinações diferentes dessas três variáveis independentes. Os níveis das variáveis independentes do planejamento foram determinados de acordo com dados de operação industrial reportados na literatura para o refino físico em colunas de *stripping* convencional (DE GREYT; KELLENS, 2005), sendo eles: (1) Temperatura (X1, em °C): níveis  $-\alpha = 230$  °C e  $+\alpha = 260$  °C; (2) Pressão (X2, em mBar): níveis  $-\alpha = 2,5$  mBar e  $+\alpha = 5$  mBar; (3) Vazão mássica de vapor de arraste (X3, em kg/h): níveis  $-\alpha = 4$  kg/h (0,4 %m/m) e  $+\alpha = 13$  (1,3 %m/m) kg/h. Considerou-se uma coluna de *parastripping* de 11 estágios (equivalente, em altura, a uma coluna de *stripping* convencional de 6 estágios).

As respostas avaliadas (variáveis dependentes) estudadas foram: recuperação de tocoferol no destilado (equação 58), porcentagem da perda de óleo neutro (equação 57) e acidez final do óleo, expressa em porcentagem de ácido oléico, que deve ser menor do que 0,03%, de acordo com a prática industrial. O objetivo desse planejamento foi minimizar a acidez final no óleo (produto de fundo) e a perda de óleo neutro e maximizar a recuperação de tocoferol no destilado (produto de topo). É importante enfatizar que como os resultados para a porcentagem de acidez obtidos nas simulações variaram, em ordem de grandeza, de  $10^{-1}$  a  $10^{-5}$ , a análise estatística para essa variável dependente foi feita como base no seu logaritmo em base 10, representado por  $\text{Log}(\text{acidez})$ .

A TABELA 14 apresenta as combinações de temperatura, pressão e vazão de vapor de arraste, para cada simulação do planejamento fatorial, bem como os resultados obtidos, para as variáveis dependentes.

Tabela 14 - Planejamento fatorial completo

| Ensaio                  | Variáveis codificadas |              |                             | Variáveis reais  |                |                               | Respostas (variáveis dependentes) |              |         |          |
|-------------------------|-----------------------|--------------|-----------------------------|------------------|----------------|-------------------------------|-----------------------------------|--------------|---------|----------|
|                         | Temperatura (X1)      | Pressão (X2) | Vazão mássica de vapor (X3) | Temperatura [°C] | Pressão [mBar] | Vazão mássica de vapor [kg/h] | Acidez (% ác. oléico)             | Log (acidez) | PON (%) | TOCR (%) |
| 2 <sup>3</sup> completo | 1                     | -1           | -1                          | 236,1            | 3              | 6                             | 0,028                             | -1,55        | 0,56    | 20,95    |
|                         | 2                     | 1            | -1                          | 253,9            | 3              | 6                             | 0,0001                            | -3,82        | 0,76    | 51,85    |
|                         | 3                     | -1           | 1                           | 236,1            | 4,5            | 6                             | 0,17                              | -0,78        | 0,48    | 14,07    |
|                         | 4                     | 1            | 1                           | 253,9            | 4,5            | 6                             | 0,0034                            | -2,47        | 0,67    | 36,23    |
|                         | 5                     | -1           | -1                          | 236,1            | 3              | 11                            | 0,0006                            | -3,19        | 0,64    | 33,00    |
|                         | 6                     | 1            | -1                          | 253,9            | 3              | 11                            | 0,000001                          | -5,92        | 0,91    | 78,35    |
|                         | 7                     | -1           | 1                           | 236,1            | 4,5            | 11                            | 0,011                             | -1,97        | 0,58    | 22,42    |
|                         | 8                     | 1            | 1                           | 253,9            | 4,5            | 11                            | 0,00004                           | -4,40        | 0,77    | 56,80    |
| 2x3=6 pt axiais         | 9                     | -1,68        | 0                           | 230              | 3,8            | 9                             | 0,056                             | -1,25        | 0,52    | 15,85    |
|                         | 10                    | 1,68         | 0                           | 260              | 3,8            | 9                             | 0,00005                           | -4,32        | 0,78    | 56,48    |
|                         | 11                    | 0            | -1,68                       | 245              | 2,5            | 9                             | 0,00003                           | -4,47        | 0,74    | 52,78    |
|                         | 12                    | 0            | 1,68                        | 245              | 5              | 9                             | 0,0067                            | -2,17        | 0,61    | 27,89    |
|                         | 13                    | 0            | 0                           | 245              | 3,8            | 4                             | 0,074                             | -1,13        | 0,55    | 20,63    |
|                         | 14                    | 0            | 0                           | 245              | 3,8            | 13                            | 0,00006                           | -4,23        | 0,72    | 48,40    |
| PC                      | 15                    | 0            | 0                           | 245              | 3,8            | 9                             | 0,0009                            | -3,051       | 0,66    | 36,19    |

Fonte: elaborada pela autora (2022).

Analisando as variáveis dependentes de dois a dois, é possível identificar os efeitos individuais e combinados dos fatores em cada uma das respostas.

#### 4.6 Acidez final do óleo

Percebe-se que tanto a temperatura quanto a vazão mássica de vapor de arraste apresentaram significativa influência sobre a acidez. Nas simulações nas quais as variáveis codificadas mudaram de -1 para +1, ou seja, nos ensaios 1 e 2 para X1, nos ensaios 1 e 3 para X2, e nos ensaios 1 e 5 para X3, a acidez diminuiu 280 vezes com o aumento da temperatura, e 46,7 vezes com o aumento da vazão mássica de vapor de arraste. O aumento da pressão teve um efeito oposto, de aumentar a resposta em 6,1 vezes.

Nas simulações nas quais as variáveis codificadas mudaram de  $-\alpha$  para  $+\alpha$ , ou seja, ensaios 9 e 10 (X1 variando de  $-\alpha$  para  $+\alpha$ ), ensaios 11 e 12 (X2 variando de  $-\alpha$  para  $+\alpha$ ), ensaios 13 e 14 (X3 variando de  $-\alpha$  para  $+\alpha$ ), o aumento na temperatura provocou uma diminuição de 1120 vezes na acidez, enquanto a diminuição causada pelo aumento da vazão de vapor foi de 1233 vezes. Já o aumento na pressão provocou um aumento de 223,3 vezes na acidez.

Para a análise de efeitos combinados, comparando os ensaios 1 e 4 (com X1 e X2 variando de -1 para +1 e X3 mantida a -1), houve uma diminuição de 8,2 vezes na acidez. Como X1 tem o efeito de diminuir essa variável e X2, o efeito antagônico, ou seja, de aumentá-la, isso significa que a temperatura (X1) tem uma influência maior do que a pressão (X2), nessa variável. Comparando os ensaios 1 e 6 (com X1 e X3 variando de -1 para +1 e X2 mantida a -1), houve uma diminuição em 28000 vezes no valor de acidez. Essa diminuição é bastante significativa, se comparada aos efeitos individuais de diminuição de acidez em 280 e 46,7 vezes, causados pela temperatura e vazão de vapor, respectivamente. Comparando os ensaios 1 e 7, a acidez foi 2,5 vezes maior no ensaio 1 (com X1 = X2 = X3 = -1) que no ensaio 7 (X2 = X3 = +1 e X1 = -1).

O menor ( $1,00 \cdot 10^{-4}$ ) e maior ( $1,70 \cdot 10^{-1}$ ) valor de acidez foram observados nos ensaios de número 6 (X1 = +1, ou 253,9 °C; X2 = -1, ou 3 mBar; X3 = +1, ou 11 kg/h) e 3 (X1 = -1, ou 236,1 °C; X2 = +1, ou 4,5 mBar; X3 = -1, ou 6 kg/h), respectivamente.

O trabalho de Ceriani *et al.* (2010) reportou os efeitos no aumento da remoção da acidez com o aumento da temperatura e vazão de vapor, e a diminuição da remoção da acidez com o aumento da pressão, evidenciando o efeito das variáveis na volatilidade dos compostos.

#### 4.6.1 Perda de óleo neutro

Analisando a TABELA 14 nota-se que os fatores apresentaram sutil influência na resposta perda de óleo neutro (PON). O menor valor de PON (0,48%) foi alcançado no ensaio de número 3 ( $X_1 = -1$ , ou 236,1 °C;  $X_2 = +1$ , ou 4,5 mBar;  $X_3 = -1$ , ou 6 kg/h), enquanto o maior (0,91%), no ensaio 6 ( $X_1 = +1$ , ou 253,9 °C;  $X_2 = -1$ , ou 3 mBar;  $X_3 = +1$ , ou 11 kg/h).

A PON aumentou 1,4 e 1,5 vezes, respectivamente, com o aumento da temperatura ( $X_1$ ) de -1 para +1 (ensaio 1 e 2) e de  $-\alpha$  para  $+\alpha$ , respectivamente (ensaio 9 e 10). Um aumento na PON também foi observado com o aumento da vazão mássica de vapor de arraste ( $X_3$ ), sendo este de 1,1 e 1,3 vezes para variações de  $X_3$  de -1 para +1 (ensaio 1 e 5) e  $-\alpha$  para  $+\alpha$  (ensaio 13 e 14), respectivamente. Por outro lado, a pressão ( $X_2$ ) afetou negativamente a PON, sendo que ambos os aumentos em  $X_2$  de -1 para +1 (ensaio 1 e 3) e  $-\alpha$  para  $+\alpha$  (ensaio 11 e 12) diminuíram a PON em 1,2 vezes.

Os efeitos combinados também foram sutis. A PON aumentou em, 1,04, 1,6 e 1,2 vezes, respectivamente, ao manter  $X_1$ ,  $X_2$ , e  $X_3$  fixas em -1 e variar os demais fatores de -1 para +1.

De forma similar, Ceriani *et al.* (2010) observaram os mesmos efeitos de aumento da PON com o aumento da temperatura e vazão de vapor de arraste, e de diminuição da PON com o aumento da pressão. Mais uma vez, fica evidenciado o efeito das variáveis nas volatilidades dos compostos.

#### 4.6.2 Recuperação de tocoferol

Os fatores estudados foram mais influentes na recuperação de tocoferol do que na perda de óleo neutro, porém não tão influentes quanto para a acidez final do óleo.

Comparando os ensaios 1 e 2 ( $X_1$  variando de -1 para +1), ensaios 1 e 3 ( $X_2$  variando de -1 para +1) e ensaios 1 e 5 ( $X_3$  variando de -1 para +1), nota-se um aumento de 2,5 vezes e 1,6 vezes da recuperação de tocoferol com o aumento de, respectivamente, temperatura ( $X_1$ ) e vazão mássica de vapor de arraste ( $X_3$ ), enquanto que, para o aumento da pressão ( $X_2$ ), a diminuição da variável de resposta foi de 1,5 vezes.

Comparando os ensaios 9 e 10 ( $X_1$  variando de  $-\alpha$  para  $+\alpha$ ), os ensaios 11 e 12 ( $X_2$  variando de  $-\alpha$  para  $+\alpha$ ) e os ensaios 13 e 14 ( $X_3$  variando de  $-\alpha$  para  $+\alpha$ ), a diminuição da recuperação de tocoferol com o aumento de pressão ( $X_2$ ) foi de 1,9, enquanto o aumento da

resposta com o aumento da temperatura (X1) e vazão de vapor (X3) foi de, respectivamente, 3,6 vezes e 2,3 vezes.

Os efeitos combinados também foram sutis, sendo mais expressivos os sinérgicos de temperatura e vazão de vapor. Comparando os ensaios 1 e 4 (X1 variando de -1 para +1; X2 variando de -1 para +1; X3 mantida a -1), houve um aumento de 1,7 vezes. Para os ensaios 1 e 6 (X1 variando de -1 para +1; X2 mantida a -1; X3 variando de -1 para +1), o aumento foi de 3,7 vezes. Comparando os ensaios 1 e 7 (X1 mantida a -1; X2 variando de -1 para +1; X3 variando de -1 para +1), TOCR aumentou 1,07 vezes.

O menor valor de recuperação de tocoferol (14,07%) foi alcançado no ensaio de número 3 (X1 = -1, ou 236,1 °C; X2 = +1, ou 4,5 mBar; X3 = -1, ou 6 kg/h), enquanto o maior (78,35%), no ensaio 6 (X1 = +1, ou 253,9 °C; X2 = -1, ou 3 mBar; X3 = +1, ou 11 kg/h).

Novamente, esses resultados condizem com os verificados por Ceriani *et al.* (2010), que mostraram que a pressão afeta diretamente a retenção de tocoferol, enquanto temperatura e vazão de vapor afetam inversamente. O parâmetro retenção de tocoferol, estudado pelos autores, é exatamente o oposto do parâmetro recuperação de tocoferol, estudado neste trabalho.

Conclui-se, portanto, que na faixa estudada, as variáveis tiveram grande influência para a acidez final do óleo (menor valor,  $1,00 \cdot 10^{-4} \%$ ; maior valor,  $1,7 \cdot 10^{-1} \%$ ), mas não afetaram de forma muito significativa a perda de óleo neutro (menor valor, 0,48 %; maior valor, 0,91 %) e a recuperação de tocoferol (menor valor, 14,07 %; maior valor, 78,35 %).

#### 4.7 Análise estatística

A análise estatística dos resultados das simulações foi realizada através do software Statistica (StatSoft, v.5.0), para a obtenção de modelos como funções dos fatores estatisticamente significativos para as respostas de interesse, utilizando variáveis codificadas. Analisando as variáveis de resposta, com todos os coeficientes de regressão, observou-se que a média e as variáveis independentes temperatura linear, pressão linear e vazão mássica de vapor linear foram estatisticamente significativas a  $p < 0,05$ . A partir desses dados, foi possível formular um modelo matemático codificado apenas com os coeficientes de regressão significativos, para a predição das variáveis de resposta. Ao retirar dos modelos os coeficientes que não apresentaram significância ( $p\text{-valor} > 0,05$ ), os mesmos descreveram a função objetivo com uma variância explicada ( $R^2$ ) maior que 0,94, para todas as respostas. Isso confirma o bom ajuste dos modelos.

As tabelas 15, 16 e 17 apresentam, os coeficientes de regressão para, respectivamente, as variáveis de resposta  $\log(acidez)$ ,  $PON$  e  $TOCR$ , com todos os fatores e após a retirada dos coeficientes sem significância estatística.

Tabela 15 - Análise dos efeitos para a resposta sobre  $\log(acidez)$ , considerando todos os fatores e apenas os estatisticamente significantes (fatores estatisticamente significantes em negrito)

|                         |                                | Todos os fatores         |                 |                 |                 | Fatores estatisticamente significativos a 95% de confiança |                 |                 |                 |
|-------------------------|--------------------------------|--------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                         | Nome                           | Coeficiente de Regressão | Erro padrão     | t calculado     | p - valor       | Coeficiente de Regressão                                   | Erro padrão     | t calculado     | p - valor       |
| <b>Média</b>            | <b>Média</b>                   | <b>-3,03247</b>          | <b>0,216022</b> | <b>-14,0378</b> | <b>0,000033</b> | <b>-2,98232</b>                                            | <b>0,078725</b> | <b>-37,8829</b> | <b>0,000000</b> |
| <b><math>X_1</math></b> | <b><math>T(L)</math></b>       | <b>-1,04520</b>          | <b>0,058849</b> | <b>-17,7606</b> | <b>0,000010</b> | <b>-1,04520</b>                                            | <b>0,082542</b> | <b>-12,6627</b> | <b>0,000000</b> |
| $X_1^2$                 | $T(Q)$                         | 0,06969                  | 0,088434        | 0,7880          | 0,466372        | -                                                          | -               | -               | -               |
| <b><math>X_2</math></b> | <b><math>P(L)</math></b>       | <b>0,63846</b>           | <b>0,058849</b> | <b>10,8490</b>  | <b>0,000116</b> | <b>0,63846</b>                                             | <b>0,082542</b> | <b>7,7350</b>   | <b>0,000009</b> |
| $X_2^2$                 | $P(Q)$                         | -0,12074                 | 0,088434        | -1,3653         | 0,230386        | -                                                          | -               | -               | -               |
| <b><math>X_3</math></b> | <b><math>m_{vap}(L)</math></b> | <b>-0,88480</b>          | <b>0,058849</b> | <b>-15,0350</b> | <b>0,000024</b> | <b>-0,88480</b>                                            | <b>0,082542</b> | <b>-10,7194</b> | <b>0,000000</b> |
| $X_3^2$                 | $m_{vap}(Q)$                   | 0,10617                  | 0,088434        | 1,2006          | 0,283683        | -                                                          | -               | -               | -               |
| $X_1 \cdot X_2$         | $T(L) \cdot P(L)$              | 0,10746                  | 0,076856        | 1,3981          | 0,220932        | -                                                          | -               | -               | -               |
| $X_1 \cdot X_3$         | $T(L) \cdot m_{vap}(L)$        | -0,14613                 | 0,076856        | -1,9013         | 0,115667        | -                                                          | -               | -               | -               |
| $X_2 \cdot X_3$         | $P(L) \cdot m_{vap}(L)$        | 0,07691                  | 0,076856        | 1,0007          | 0,362909        | -                                                          | -               | -               | -               |

Fonte: elaborada pela autora (2022).

Tabela 16 - Análise dos efeitos para a resposta sobre *PON*, considerando todos os fatores (fatores estatisticamente significativos a 95% de confiança em negrito)

| Todos os fatores |                           |                           |                |                |                 | Fatores estatisticamente significativos a 95% de confiança |                 |                 |                 |
|------------------|---------------------------|---------------------------|----------------|----------------|-----------------|------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                  | Nome                      | Coefficiente de Regressão | Erro padrão    | t calculado    | p - valor       | Coefficiente de Regressão                                  | Erro padrão     | t calculado     | p - valor       |
| <b>Média</b>     | <b>Média</b>              | <b>0,65761</b>            | <b>0,03053</b> | <b>21,54</b>   | <b>0,000004</b> | <b>-2,98232</b>                                            | <b>0,078725</b> | <b>-37,8829</b> | <b>0</b>        |
| $X_1$            | $T (L)$                   | <b>0,09416</b>            | <b>0,00832</b> | <b>11,3215</b> | <b>0,000094</b> | <b>-1,0452</b>                                             | <b>0,082542</b> | <b>-12,6627</b> | <b>0</b>        |
| $X_1^2$          | $T(Q)$                    | -0,00028                  | 0,012498       | -0,0226        | 0,982816        |                                                            |                 |                 |                 |
| $X_2$            | $P (L)$                   | <b>-0,04296</b>           | <b>0,00832</b> | <b>-5,1656</b> | <b>0,003568</b> | <b>0,63846</b>                                             | <b>0,082542</b> | <b>7,735</b>    | <b>0,000009</b> |
| $X_2^2$          | $P (Q)$                   | 0,01096                   | 0,012498       | 0,8772         | 0,420533        |                                                            |                 |                 |                 |
| $X_3$            | $m_{vap} (L)$             | <b>0,0524</b>             | <b>0,00832</b> | <b>6,2998</b>  | <b>0,001483</b> | <b>-0,8848</b>                                             | <b>0,082542</b> | <b>-10,7194</b> | <b>0</b>        |
| $X_3^2$          | $m_{vap} (Q)$             | -0,00498                  | 0,012498       | -0,3985        | 0,706717        |                                                            |                 |                 |                 |
| $X_1 \cdot X_2$  | $T (L) \cdot P (L)$       | -0,01071                  | 0,010862       | -0,9858        | 0,369493        |                                                            |                 |                 |                 |
| $X_1 \cdot X_3$  | $T (L) \cdot m_{vap} (L)$ | 0,00841                   | 0,010862       | 0,7743         | 0,473779        |                                                            |                 |                 |                 |
| $X_2 \cdot X_3$  | $P (L) \cdot m_{vap} (L)$ | -0,0023                   | 0,010862       | -0,2114        | 0,840908        |                                                            |                 |                 |                 |

Fonte: elaborada pela autora (2022).

Tabela 17 - Análise dos efeitos para a resposta sobre *TOCR*, considerando todos os fatores (fatores estatisticamente significativos a 95% de confiança em negrito)

| Todos os fatores |                           |                           |                 |                |                 | Fatores estatisticamente significativos a 95% de confiança |                 |                |                 |
|------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|----------------|-----------------|------------------------------------------------------------|-----------------|----------------|-----------------|
|                  | Nome                      | Coefficiente de Regressão | Erro padrão     | t calculado    | p - valor       | Coefficiente de Regressão                                  | Erro padrão     | t calculado    | p - valor       |
| <b>Média</b>     | <b>Média</b>              | <b>35,75946</b>           | <b>4,064751</b> | <b>8,7975</b>  | <b>0,000315</b> | <b>38,12581</b>                                            | <b>1,290551</b> | <b>29,5423</b> | <b>0</b>        |
| $X_1$            | $T (L)$                   | <b>14,73611</b>           | <b>1,107331</b> | <b>13,3078</b> | <b>0,000043</b> | <b>14,73611</b>                                            | <b>1,353123</b> | <b>10,8905</b> | <b>0</b>        |
| $X_1^2$          | $T(Q)$                    | 0,56858                   | 1,664002        | 0,3417         | 0,746475        |                                                            |                 |                |                 |
| $X_2$            | $P (L)$                   | <b>-7,0697</b>            | <b>1,107331</b> | <b>-6,3845</b> | <b>0,001396</b> | <b>-7,0697</b>                                             | <b>1,353123</b> | <b>-5,2247</b> | <b>0,000283</b> |
| $X_2^2$          | $P (Q)$                   | 2,04695                   | 1,664002        | 1,2301         | 0,273363        |                                                            |                 |                |                 |
| $X_3$            | $m_{vap} (L)$             | <b>8,36498</b>            | <b>1,107331</b> | <b>7,5542</b>  | <b>0,000644</b> | <b>8,36498</b>                                             | <b>1,353123</b> | <b>6,182</b>   | <b>0,000069</b> |
| $X_3^2$          | $m_{vap} (Q)$             | -0,01415                  | 1,664002        | -0,0085        | 0,993543        |                                                            |                 |                |                 |
| $X_1 \cdot X_2$  | $T (L) \cdot P (L)$       | -2,46413                  | 1,446159        | -1,7039        | 0,149123        |                                                            |                 |                |                 |
| $X_1 \cdot X_3$  | $T (L) \cdot m_{vap} (L)$ | 3,33397                   | 1,446159        | 2,3054         | 0,069304        |                                                            |                 |                |                 |
| $X_2 \cdot X_3$  | $P (L) \cdot m_{vap} (L)$ | -1,20448                  | 1,446159        | -0,8329        | 0,442863        |                                                            |                 |                |                 |

Fonte: elaborada pela autora (2022).

Com base nas análises acima, as equações 59, 60 e 61 descrevem, respectivamente, os modelos para acidez ( $\log(acidez)$ ), perda de óleo neutro ( $PON$ ) e recuperação de tocoferol ( $TOCR$ ).

$$\log(acidez) = -2,982 - 1,045X_1 + 0,638X_2 - 0,885X_3 \quad (59).$$

$$PON = 0,6628 + 0,0942X_1 - 0,0430X_2 + 0,0524X_3 \quad (60).$$

$$TOCR = 38,13 + 14,74X_1 - 7,07X_2 + 8,36X_3 \quad (61).$$

onde  $\log(acidez)$  é o logaritmo em base 10 da porcentagem de acidez final do óleo,  $PON$  é a porcentagem da perda de óleo neutro,  $TOCR$  é a porcentagem da recuperação de tocoferol,  $X_1$  é a variável codificada para temperatura,  $X_2$  é a variável codificada para pressão e  $X_3$  é a variável codificada para vazão mássica de vapor de arraste.

A confiabilidade do ajuste dos modelos foi confirmada através da análise de variância (ANOVA), a 95,0 % de confiança, efetuada considerando apenas os coeficientes de regressão estatisticamente significativos. Os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) obtidos para  $\log(acidez)$ , perda de óleo neutro e recuperação de tocoferol foram de, respectivamente, 0,97; 0,96 e 0,94. Adicionalmente, as razões entre os valores obtidos pelo teste F para estas variáveis de resposta e os valores de F tabelados foram, respectivamente, 31,1; 22,3 e 17,1. De acordo com Box *et al.* (1978), os modelos têm uma boa capacidade preditiva se os valores de F forem, pelo menos, 4 vezes maiores que os valores tabelados. Esses valores mostram, portanto, que os modelos obtidos são capazes de prever as variáveis de resposta de forma confiável. A TABELA 16 apresenta a análise de variância (ANOVA) para cada uma das variáveis de resposta.

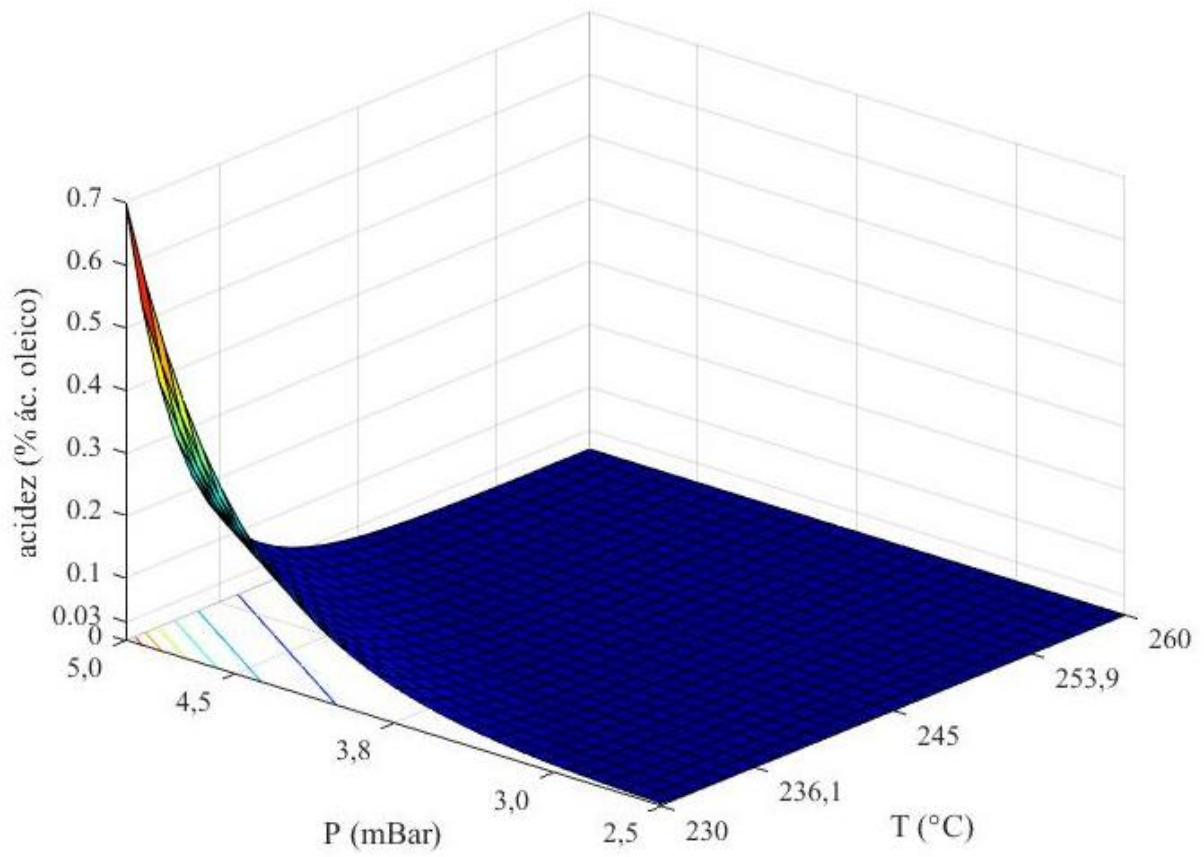
Tabela 18 - ANOVA

|                    | Fonte de Variação | Soma quadrática | Graus de Liberdade | Média quadrática | Fcalc    | Ftab(3;11;0.05) | Fcalc/Ftab |
|--------------------|-------------------|-----------------|--------------------|------------------|----------|-----------------|------------|
| <i>log(acidez)</i> | Regressão         | 31,15035        | 3                  | 10,38345         | 111,698  | 3,59            | 31,1       |
|                    | Resíduos          | 1,0226          | 11                 | 0,09296          |          |                 |            |
|                    | Total             | 32,17295        | 14                 |                  |          |                 |            |
| PON                | Regressão         | 0,183623        | 3                  | 0,0612077        | 80,01002 | 3,59            | 22,3       |
|                    | Resíduos          | 0,008412        | 11                 | 0,000765         |          |                 |            |
|                    | Total             | 0,192035        | 14                 |                  |          |                 |            |
| TOCR               | Regressão         | 4599,752        | 3                  | 1533,25067       | 61,37176 | 3,59            | 17,1       |
|                    | Resíduos          | 274,811         | 11                 | 24,983           |          |                 |            |
|                    | Total             | 4874,563        | 14                 |                  |          |                 |            |

Fonte: elaborada pela autora (2022).

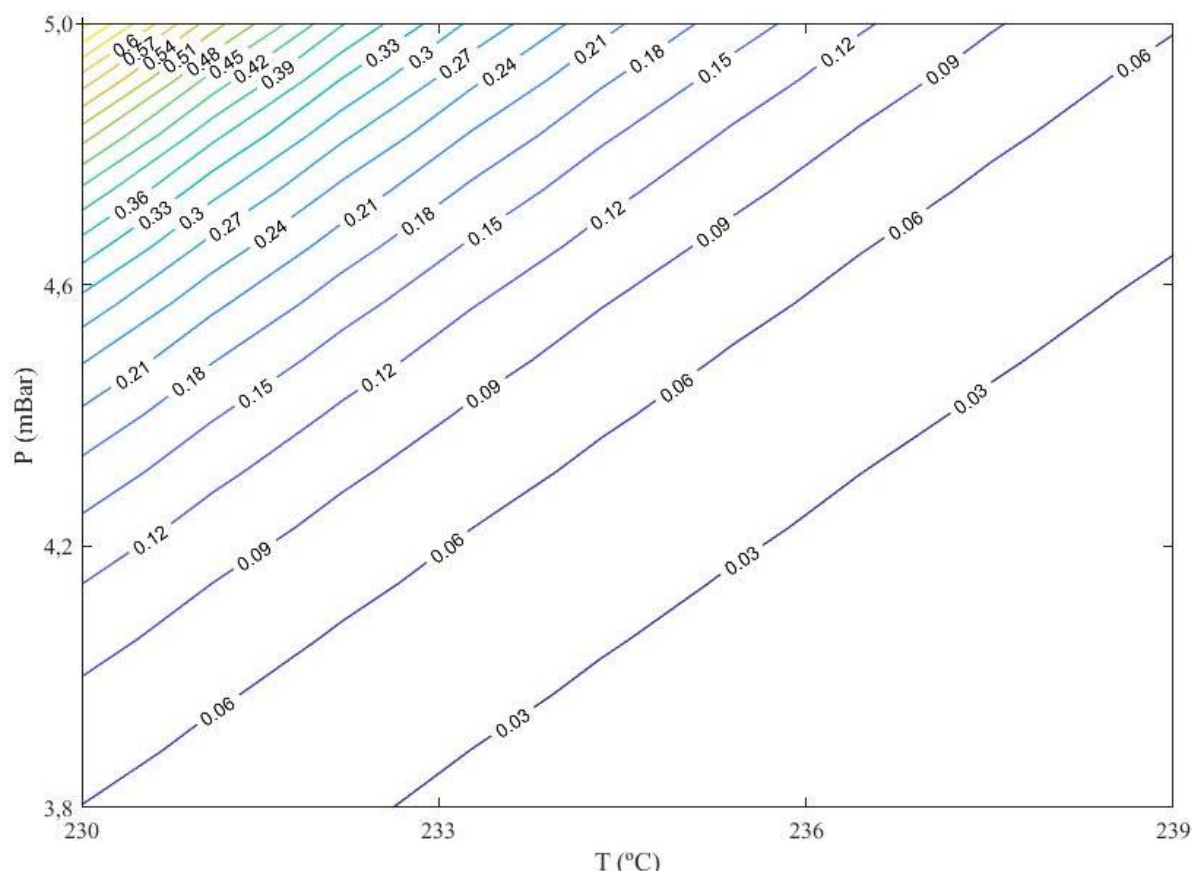
As FIGURAS 13 e 14 reportam as superfícies de resposta e curvas de contorno, respectivamente, para a variável acidez final do óleo, variando os fatores  $X_1$  e  $X_2$ , mantendo o fator  $X_3$  no ponto central.

Figura 13 - Superfície de resposta para acidez, em função de temperatura e pressão



Fonte: elaborada pela autora (2022).

Figura 14 - Curva de contorno para acidez, em função de temperatura e pressão

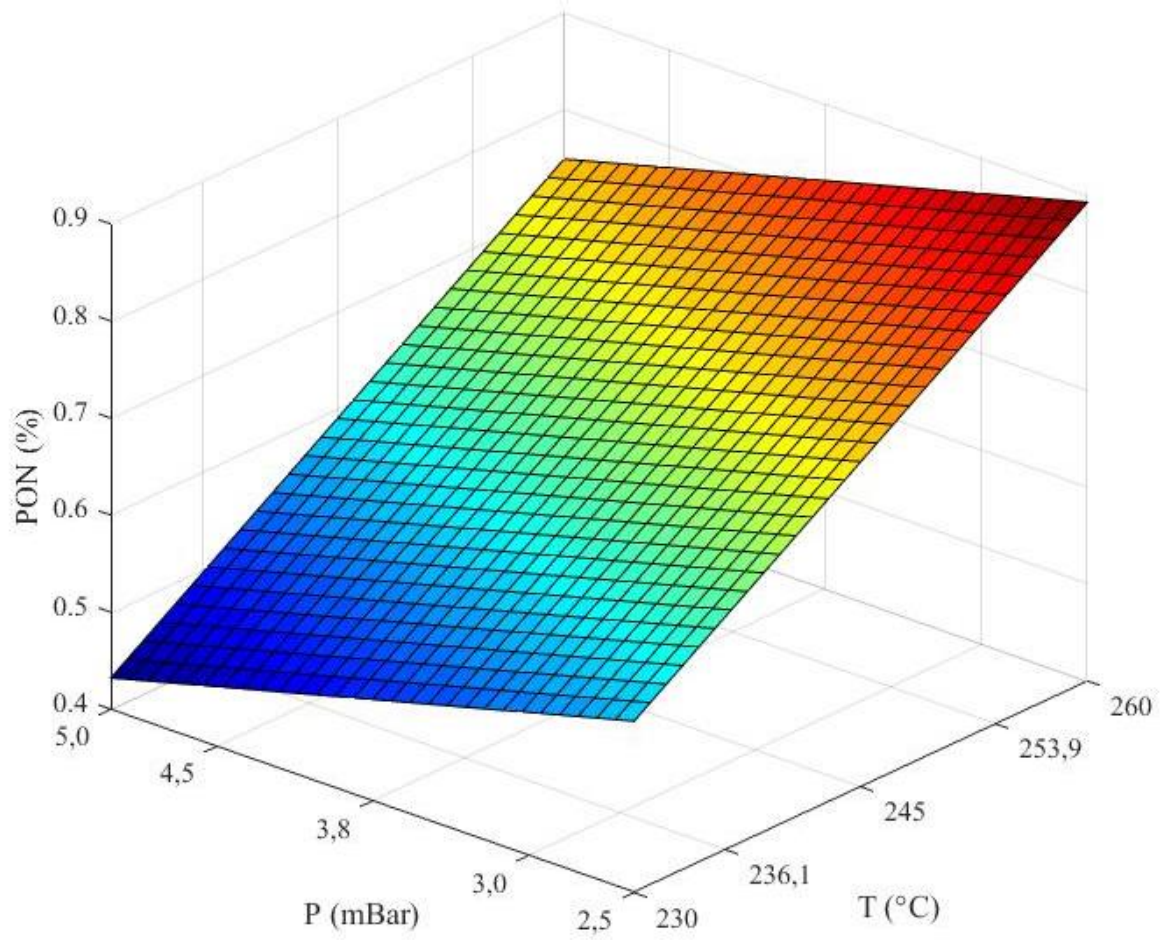


Fonte: elaborada pela autora (2022).

A análise das figuras 26 e 27 permite inferir que, para 9 kg/h de vapor de arraste alimentado, e para atingir a acidez de 0,03%, para boas práticas industriais, deve-se trabalhar a uma pressão e temperatura de, aproximadamente, 3,8 mBar e 233 °C. Para atingir porcentagem de acidez comercial tolerada de 0,3%, é possível trabalhar a pressões de 4,6 mBar. Não é necessário elevar a temperatura para valores acima de 233 °C, para minimizar a variável no intervalo analisado. A baixas pressões, a temperatura teve pequeno efeito na resposta. Sendo assim, é possível operar nesta faixa de temperatura, atingindo a acidez desejada e reduzir a formação dos subprodutos tóxicos mencionados anteriormente (i.e., 3-MCPD, glicidol, e ácidos graxos de isomeria *trans*).

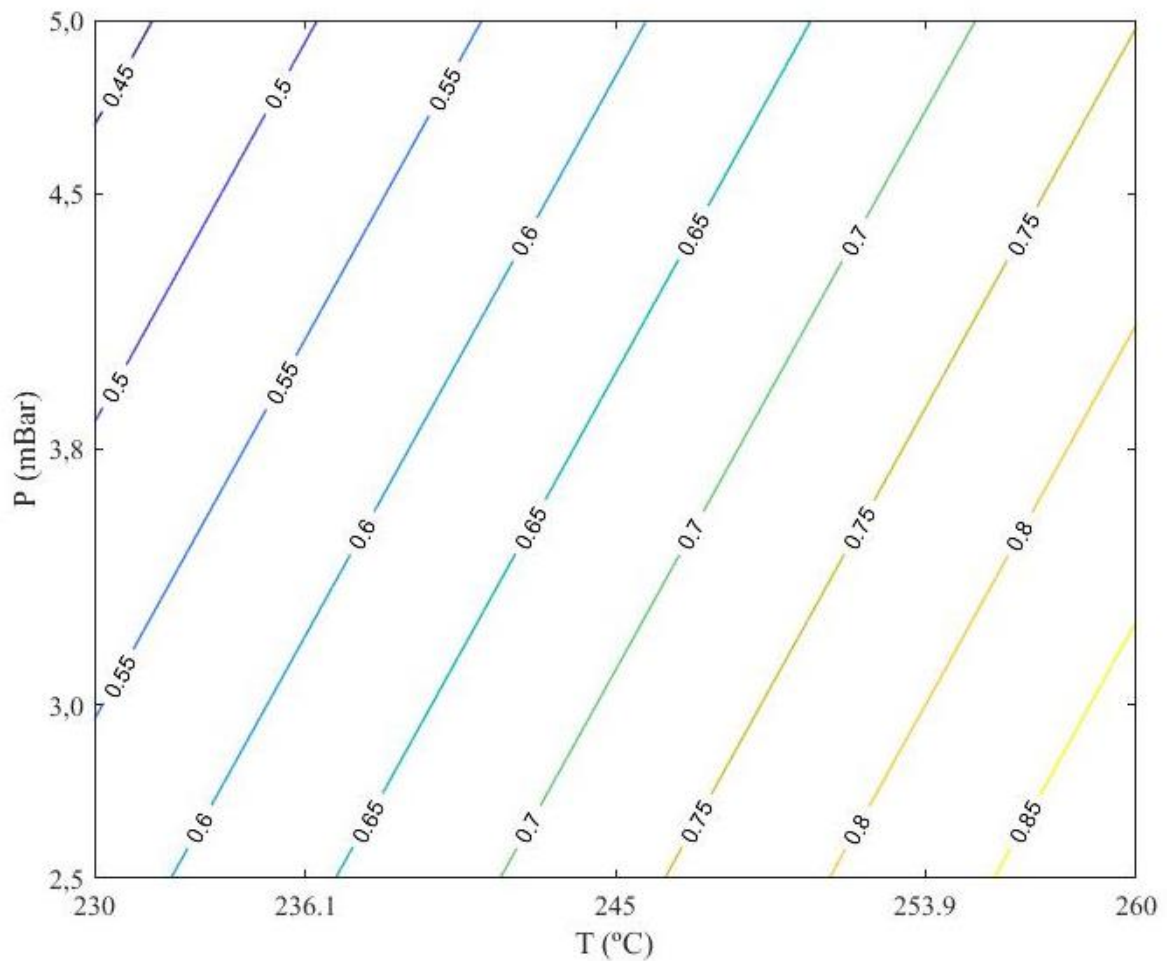
As superfícies de resposta e curvas de contorno associadas à resposta perda de óleo neutro (PON), fixando  $X_3$  no ponto central e variando  $X_1$  e  $X_2$ , estão representadas nas FIGURAS 15 e 16, respectivamente.

Figura 15 - Superfície de resposta para PON, em função de temperatura e pressão



Fonte: elaborada pela autora (2022).

Figura 16 - Curva de contorno para PON, em função de temperatura e pressão

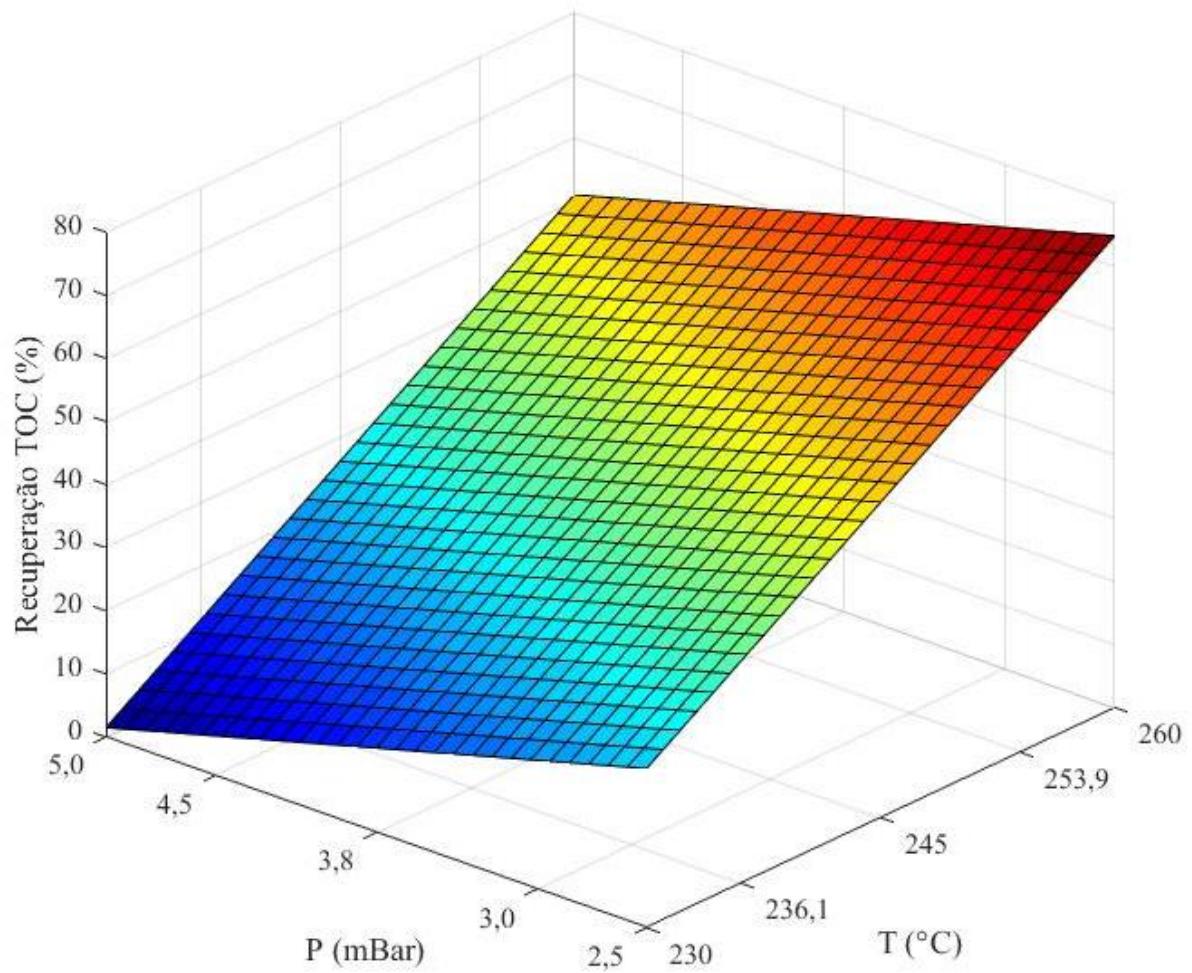


Fonte: elaborada pela autora (2022).

Para o intervalo estudado, observa-se que a pressão tem influência menor na variável de resposta que a temperatura. Para valores de PON entre 0,4 e 0,55 é possível operar com pressões de 2,5 mBar a 5 mBar. Por outro lado, a temperatura exerce grande influência na perda de óleo neutro: ao aumentar de 230 °C para 260 °C, os valores de PON são dobrados. Para minimizar a variável, deve-se operar a 230 °C e 2,5 mBar. Assim, em termos de perda de óleo neutro, é desejável realizar a operação a temperaturas de 230 °C, sendo possível elevar a pressão para 5 mBar, a depender de outras variáveis de processo que possam ser afetadas por este aumento.

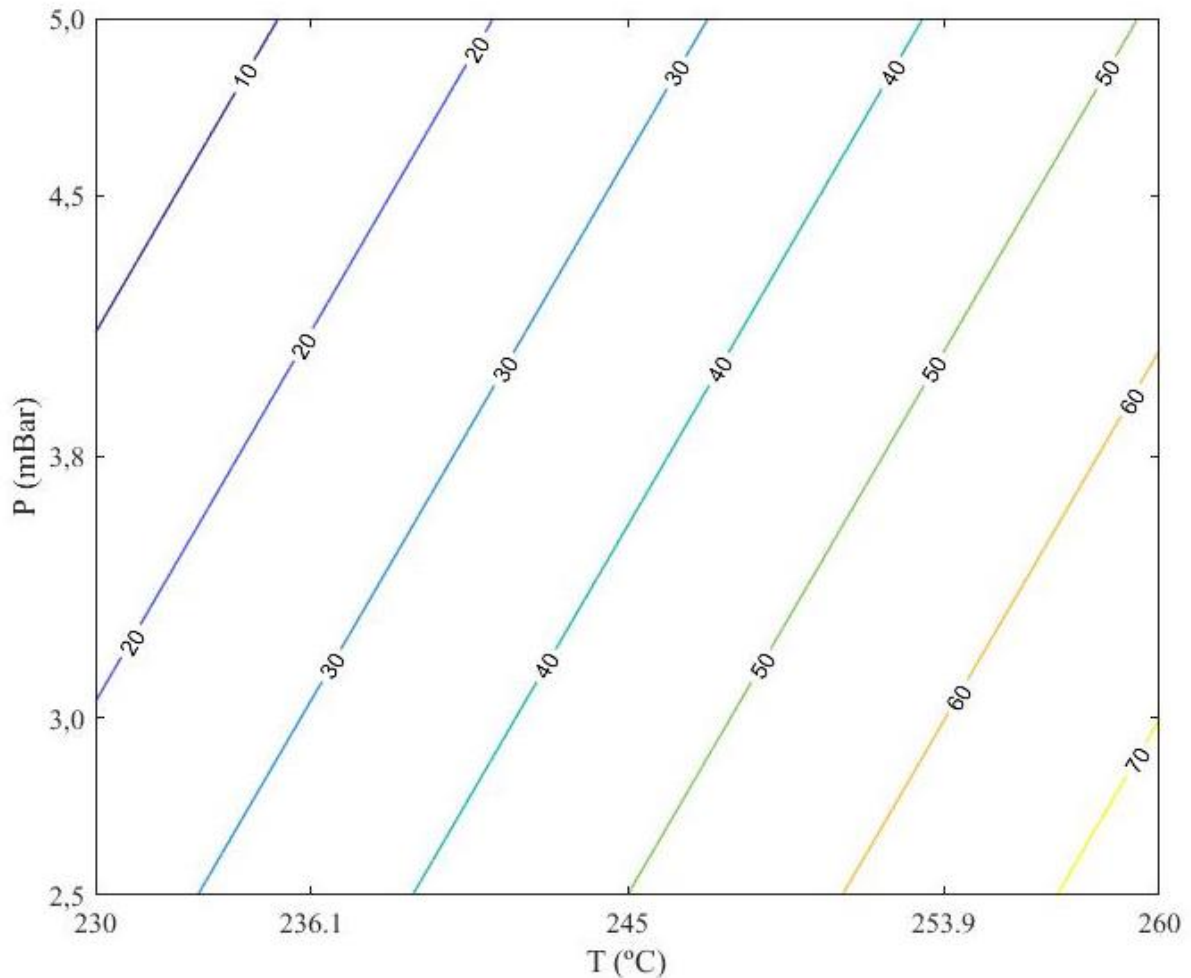
As FIGURAS 17 e 18 apresentam as superfícies de resposta e curvas de contorno para a resposta recuperação de tocoferol, variando os fatores  $X_1$  e  $X_2$ , mantendo o fator  $X_3$  no ponto central.

Figura 17 - Superfície de resposta para recuperação de tocoferol, em função de temperatura e pressão



Fonte: elaborada pela autora (2022).

Figura 18 - Curva de contorno para recuperação de tocoferol, em função de temperatura e pressão

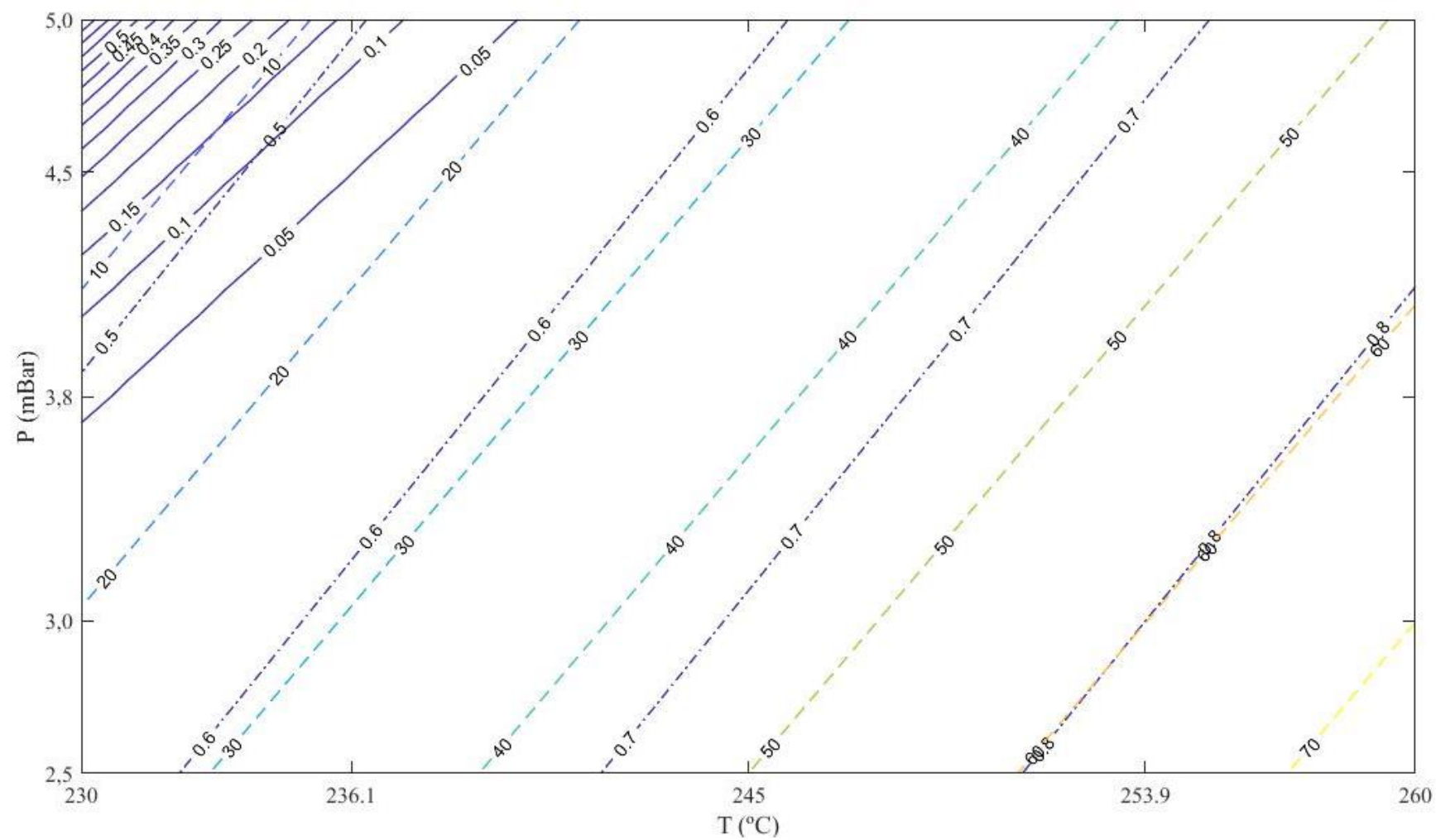


Fonte: elaborada pela autora (2022).

De forma similar, percebe-se a forte influência do fator temperatura sobre a recuperação de tocoferol, com menor influência da pressão (i.e., a variação deste fator provoca alterações de aproximadamente 10% desta variável). Analisando as figuras 30 e 31, observa-se que para maximizar a recuperação de tocoferol, é desejável uma operação a 260 °C e 2,5 mBar. Estes efeitos são antagônicos aos necessários para a otimização dos valores das outras variáveis, sendo necessário considerar quais valores de operação para os fatores fornecem resultados ótimos para as três variáveis de resposta, simultaneamente.

Para efeitos ilustrativos, a FIGURA 19 reporta as curvas de contorno, em função de  $X_1$  e  $X_2$ , para todas as variáveis de resposta simultaneamente, mantendo  $X_3$  fixo no ponto central.

Figura 19 - Curvas de contorno, em função de temperatura e pressão, para a acidez (traço sólido), perda de óleo neutro (traço ponto) e recuperação de tocoferol (tracejado)



Fonte: elaborada pela autora (2022).

A FIGURA 19 sintetiza o que foi previamente reportado e discutido para cada uma das respostas, individualmente. Como discutido previamente, em termos de atingir uma acidez final apropriada, não é necessário elevar a temperatura a além deste valor. Além disso, uma elevação deste parâmetro provocaria um aumento na perda de óleo neutro, bem como o favorecimento cinético da formação de subprodutos tóxicos. Isso teria um impacto negativo na recuperação de tocoferol, porém, o mesmo pode ser mitigado reduzindo a pressões de aproximadamente 2,5 mBar, que teria um impacto positivo na diminuição da acidez final do óleo e um sutil impacto negativo, ao aumentar a perda de óleo neutro. Entretanto, operações a tão baixas pressões exigem maiores custos operacionais. Sendo assim, as condições ótimas de operação estariam em torno de 233 °C e 3,8 mBar. Então, foi feita ainda uma simulação, nessas condições. Atingiu-se 0,027% de acidez com 18,89% de recuperação de tocoferol e 0,55% de perda de óleo neutro. Os valores obtidos para estas variáveis, através dos modelos desenvolvidos pela análise estatística (equações 59, 60 e 61), obtém-se os seguintes valores: 0,027% de acidez, 18,30% de recuperação de tocoferol e 0,54% de perda de óleo neutro. Isso mostra, novamente, o bom ajuste dos modelos estatísticos, sendo uma forma de validação dos mesmos.

## 6 CONCLUSÕES

Este trabalho investigou o processo de desacidificação por via física/desodorização do óleo de palma, considerando o mesmo como uma mistura multicomponente composta por acilgliceróis, ácidos graxos livres e tocoferol. O objetivo foi comparar o desempenho de uma coluna de *stripping* convencional com uma coluna de *parastripping*, aplicados à indústria de refino de óleos vegetais.

Primeiramente, o algoritmo desenvolvido para o cálculo de uma coluna de *stripping* convencional foi validado através da comparação dos resultados com o mesmo processo simulado em Matlab com um código previamente validado. Os resultados apresentaram um baixo desvio, o que permite concluir que o programa de cálculo foi desenvolvido de forma rigorosa, podendo ser utilizado no estudo desse processo. O algoritmo desenvolvido para o *parastripping* foi comparado com dados da literatura, mas sem efeitos de validação, pois o único trabalho disponível não utilizou um método de cálculo rigoroso para a caracterização do processo. Os resultados qualitativos também foram bem próximos.

Em seguida, o processo de *parastripping* foi avaliado em relação aos principais parâmetros operacionais e de construção. Considerando as mesmas condições de temperatura e pressão, variando apenas a quantidade de vapor de arraste, foi observada uma necessidade de alimentar uma menor quantidade de vapor de arraste a fim de se obter um mesmo valor de acidez final no óleo, sem que houvesse uma mudança expressiva nas perdas de óleo neutro e recuperações de tocoferol. Isso possibilita a redução de custos operacionais, em relação à manutenção de vapor de arraste.

Posteriormente, os algoritmos da coluna de *stripping* e *parastripping* foram programados para realizar a otimização da acidez final no óleo. Objetivando um mesmo valor de acidez, o programa determinou a vazão mássica necessária de vapor de arraste no processo de *stripping* e *parastripping* operando sob as mesmas condições de temperatura e pressão. Com a coluna de *parastripping*, foi possível reduzir a quantidade de vapor de arraste. Em seguida, utilizando, como parâmetro de entrada, o resultado da quantidade necessária de vapor de arraste na otimização da coluna de *stripping* convencional de 6 estágios, foram conduzidas novas simulações no processo de *parastripping*, variando o número de estágios, a fim de determinar o número de estágios de *parastripping* que seriam necessários para obter a mesma separação, nas mesmas condições operacionais. Verificou-se uma coluna de *parastripping* de 9 estágios. Para esta nova coluna, enquanto a perda de óleo neutro manteve-se praticamente a mesma, foi observado uma diminuição da acidez final no óleo e um sutil aumento na recuperação de

tocoferol no destilado, em relação à coluna de *stripping* convencional de 6 estágios. Vale ressaltar que mesmo a coluna de *parastripping* possuindo um número de estágios maior, a altura desta coluna seria inferior à da coluna convencional, devido ao arranjo das bandejas em seu interior. Essa redução na altura corresponde a 18,2%. Desta forma, se a coluna de *parastripping* for projetada corretamente, a mesma pode gerar uma redução dos custos de construção, quando comparada ao processo convencional.

Por fim, foi utilizada a ferramenta estatística do planejamento fatorial para mapear as melhores condições operacionais no processo de *parastripping*. Nesse estudo, diferentes configurações em termos de temperatura, pressão e vazão mássica de vapor de arraste foram testadas e as regiões otimizadas para cada uma das variáveis de resposta (i.e., acidez final do óleo, perda de óleo neutro e recuperação de tocoferol. Para cada uma das respostas, foi desenvolvido um modelo como função das variáveis estatisticamente significativas, avaliando os efeitos lineares, quadráticos e combinados de cada uma das três variáveis independentes (i.e., temperatura, pressão, vazão mássica de vapor de arraste). Mantendo apenas os coeficientes de regressão estatisticamente significativos, todos os modelos apresentaram uma variância explicada ( $R^2$ ) maior que 0,94, para todas as respostas, o que confirma o bom ajuste dos mesmos. A partir desses modelos, foram elaboradas as superfícies de resposta e curvas de contorno para cada variável de resposta, variando os fatores temperatura e pressão, mantendo o fator vazão mássica de vapor de arraste no ponto central. Em termos de temperatura, para a otimização da acidez, não é necessário elevá-la a valores superiores a 233 °C. De forma análoga, para a otimização da perda de óleo neutro não é desejável operar sob temperaturas acima de 230 °C. Por outro lado, a temperatura exerce um efeito antagônico sob a recuperação de tocoferol, onde é desejável trabalhar a temperaturas mais elevadas. Em relação à pressão, as três variáveis de resposta não são tão fortemente influenciadas pelo fator. Assim, para otimizá-las, é possível trabalhar em faixas de pressão entre 2,5-3,8 mBar.

O presente trabalho contribui para um melhor entendimento do processo de *parastripping* e do comportamento de componentes minoritários do óleo de palma, operando sob condições casos industriais usuais. Conclui-se que a coluna avaliada é uma alternativa para os processos atualmente utilizados.

## REFERÊNCIAS

- AKTERIAN, S. Modelling and evaluating the batch deodorization of sunflower oil. **Journal of food engineering**, v. 91, n. 1, p. 29-33, 2009.
- ANDERSON, D. A primer in oils processing technology in: Shahidi, F. **Bailey's Industrial Oil & Fat Products** New York: John Wiley & Son, 5, p. 1-56, 2005.
- ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal**. Brasília: Diário Oficial da União. RDC nº270 2005.
- AOCS. Lipid library, 2022. Disponível em: < <https://lipidlibrary.aocs.org/edible-oil-processing/deodorization> >. Acesso em: 01 jun. 2022.
- ARO, A.; JAUHIAINEN, M; PARTANEN, R; SALMINEN, I; MUTANEN, M. Stearic acid, trans fatty acids, and dairy fat: effects on serum and lipoprotein lipids, apolipoproteins, lipoprotein(a), and lipid transfer proteins in healthy subjects. **The American Journal Of Clinical Nutrition**, [s. l.], v. 65, n. 5, p. 1419-1426, 1997.
- ASCHERIO, A; HENNEKENS, C H; BURING, J e; MASTER, C; STAMPFER, M J; WILLETT, W C. Trans-fatty acids intake and risk of myocardial infarction. **Circulation**, [s. l.], v. 89, n. 1, p. 94-101, 1994.
- ASIF, M. Process advantages and product benefits of interesterification in oils and fats. **International Journal Of Nutrition, Pharmacology, Neurological Diseases**, [s. l.], v. 1, n. 2, p. 134-138, 2011.
- ASL, P. J.; NIAZMAND, R.; YAHYAVI, F. Extraction of phytosterols and tocopherols from rapeseed oil waste by supercritical CO<sub>2</sub> plus co-solvent: A comparison with conventional solvent extraction. **Heliyon**, [s. l.], 2020.
- AVRAMOVIĆ, J. M.; STAMENKOVIĆ, O. S.; TODOROVIĆ, Z. B.; LAZIĆ, M. L.; VELJKOVIĆ, V. B. The optimization of the ultrasound-assisted base-catalyzed sunflower oil methanolysis by a full factorial design. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 91, n. 11, p. 1551-1557, 2010.
- BALCHEN, S.; GANI, R.; ADLER-NISSEN, J. Deodorization principles. **Inform**, [s. l.], v. 10, n. 3, p.245-62, 1999.
- BASIRON, Y. Palm oil. In: HUI, Y.H. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, 5 ed., v.2, New York: John Wiley & Sons, p.271-377, 1996.
- BASIRON, Y. **Palm oil**, v. 2, 6 th ed., John Wiley and Sons, p. 333 – 429, 2005.
- BERRIOS, M.; GUTIÉRREZ, M. C.; MARTÍN, M. A.; MARTÍN, A. Application of the factorial design of experiments to biodiesel production from lard. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 90, n. 12, p. 1447-1451, 2009.

BESSION, M.; GALLEZOT, P.; PINEL, C. Conversion of biomass into chemicals over metal catalysts. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 114, n. 3, p. 1827-1870, 2013.

BEYER, R. M.; DURÁN, A. P.; RADEMACHER, T. T.; MARTIN, P.; TAYLEUR, C.; BROOKS, S. E.; COOMES, D.; DONALD, P. F.; SANDERSON, F. J. The environmental impacts of palm oil and its alternatives. **Biorxiv**, [s. l.], 2020.

BIASI, L. C. K. **Modelagem e simulação da destilação com correntes paralelas aplicada à produção de bioetanol**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

BIASI, L. C. K. **Processos de separação líquido-vapor utilizando colunas com correntes paralelas**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2020.

BIASI, L. C. K.; HEINKENSCHLOSS, M.; BATISTA, F. R. M.; ZEMP, R. J.; ROMANO, A. L. R.; MEIRELLES, A. J. A. A new unified model to simulate columns with multiple phase divisions and their impact on energy savings. **Computers & Chemical Engineering**, [s. l.], v. 140, 2020.

BIASI, L. C. K. et al. Distillation columns with multiple phase divisions: How they improve thermodynamic efficiency and decrease energy consumption. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 60, n. 43, p. 15690-15705, 2021.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. *Statistics for experimenters*, John Wiley & Sons, New York, 1978.

BROCKMANN, R., DEMMERING, G., KREUTZER, U. Fatty acids. In: KAUDY, L., ROUNSAVILLE, J.F., SCHULZ, A. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Weinheim: Verlag Chemie, v. A10, p. 245-275, 1987.

BRANDT, S. C.; MORBACH, J.; MIATIDIS, M.; THEIßEN, M.; JARKE, M.; MARQUARDT, W. An ontology-based approach to knowledge management in design processes. **Computers & Chemical Engineering**, [s. l.], v. 32, p. 320-342, 2008.

CAMACHO, M. L., RUIZ-MÉNDEZ, M. V., GRACIANI-CONSTANTE, M.; GRACIANI-CONSTANTE, E. Kinetics of the cis-trans isomerization of linoleic acid in the deodorization and/or physical refining of edible oils. Prediction of trans Polyunsaturated Fatty Acid Content. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, [s. l.], v.103, p. 85-92, 2001.

CANFIELD, F., JENKINS, O. **Parastillation process in operations**. Houston, USA: Proceedings from the eighth anual industrial energy technology conference, p. 404-406, 1986.

CANFIELD, F. B. Computer simulation of the parastillation process. **Chemical Engineering Progress**, [s. l.], v. 80, n. 2, p. 58–62, 1984.

CARLSON, K. F. Deodorization. In: HUI, Y.H. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, 5 ed., v.4, New York: John Wiley & Sons, p. 339-391, 1996.

CARLSON, K. M. et al. Carbon emissions from forest conversion by Kalimantan oil palm plantations. **Nature Climate Change**, [s. l.], v. 3, n. 3, p. 283-287, 2012.

CARRASCO, L. R. et al. A double-edged sword for tropical forests. **Science**, [s. l.], v. 346, n. 6205, p. 38-40, 2014.

CEDEÑO, F. A., PRIETO, M. M., XIBERTA, J. Measurements and estimate heat capacity for some pure fatty acids and their binary and ternary mixtures. **J.Chem. Eng. Data**, [s. l.], v. 45, p. 64-69, 2000.

CERIANI, R.; MEIRELLES, A. J. A.. Simulation of batch physical refining and deodorization processes. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, [s. l.], v. 81, n. 3, p. 305-312, 2004a.

CERIANI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Predicting vapor–liquid equilibria of fatty systems. **Fluid Phase Equilibria**, [s. l.], v. 215, n. 2, p. 227-236, 2004b.

CERIANI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Simulation of continuous deodorizers: effects on product streams. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, [s. l.], v. 81, n. 11, p. 1059-1069, 2004c.

CERIANI, R. **Simulação computacional de processos de desodorização e desacidificação de óleos vegetais**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

CERIANI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Simulation of continuous physical refiners for edible oil deacidification. **Journal of food engineering**, [s. l.], v. 76, n. 3, p. 261-271, 2006.

CERIANI, R.; MEIRELLES, A. J. A.. Formation of trans PUFA during deodorization of canola oil: a study through computational simulation. **Chemical Engineering And Processing: Process Intensification**, [s. l.], v. 46, n. 5, p. 375-385, 2007.

CERIANI, R.; COSTA, A. M.; MEIRELLES, A. J. A. Optimization of the physical refining of sunflower oil concerning the final contents of trans-fatty acids. **Industrial & engineering chemistry research**, [s. l.], v. 47, n. 3, p. 681-692, 2008.

CERIANI, R.; GANI, R.; MEIRELLES, A. J. A.. Prediction of heat capacities and heats of vaporization of organic liquids by group contribution methods. **Fluid Phase Equilibria**, [s. l.], v. 283, n. 1-2, p. 49-55, 2009.

CERIANI, R.; MEIRELLES, A. J. A.; GANI, R. Simulation of thin-film deodorizers in palm oil refining. **Journal Of Food Process Engineering**, [s. l.], v. 33, p. 208-225, 2010.

CERIANI, R.; GANI, R.; LIU, Y. A. Prediction of vapor pressure and heats of vaporization of edible oil/fat compounds by group contribution. **Fluid Phase Equilibria**, [s. l.], v. 337, p. 53-59, 2013.

CHENG et al. Rational screening of deep eutectic solvents for the direct extraction of  $\alpha$ -tocopherol from deodorized distillates. **ACS Sustainable Chem. Eng.**, [s. l.], 2022.

CHEN, L.; JOBSON, M.; SMITH, R. Revamp of heat-integrated crude oil distillation systems for energy reduction and new product demands. In: **The 2008 Spring National Meeting**, 2008.

CLAY, J. **World agriculture and the environment: a commodity-by-commodity guide to impacts and practices**. Island Press, 2013.

CODEX ALIMENTARIUS (1999). Codex standard for named vegetable oils (v. 8, p. 1-16). Codex Stan 210-1999, Rome.

CONSTANTINESCU, D.; GMEHLING, J. Further development of modified UNIFAC (Dortmund): revision and extension 6. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, [s. l.], v. 61, n. 8, p. 2738-2748, 2016.

CORLEY, R. H.; TINKER, P. B. **The oil palm**, 5th ed., Blackwell Science Ltd., Oxford, 2015.

COSIAUX, A.; GARDINER, L. M.; STAUFFER, F. W.; BACHMAN, S. P.; SONKÉ, B.; BAKER, W. J.; COUVREUR, T. L.P. Low extinction risk for an important plant resource: Conservation assessments of continental African palms (Arecaceae/Palmae). **Biological Conservation**, [s. l.], v. 221, p. 323-333, 2018.

CRAFT, B. D. et al. Factors impacting the formation of monochloropropanediol (MCPD) fatty acid diesters during palm (*Elaeis guineensis*) oil production. **Food Additives & Contaminants: Part A**, [s. l.], v. 29, n. 3, p. 354-361, 2011.

CRAFT, B. D.; NAGY, K.; SEEFELDER, W.; DUBOIS, M.; DESTAILLATS, F. Glycidyl esters in refined palm (*Elaeis guineensis*) oil and related fractions. Part II: Practical recommendations for effective mitigation. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 132, n. 1, p. 73-79, 2012.

CUNICO, LARISSA P.; HUKKERIKAR, AMOL S.; CERIANI, ROBERTA; SARUP, BENT; GANI, RAFIQUL. Molecular structure-based methods of property prediction in application to lipids: A review and refinement. **Fluid Phase Equilibria**, [s. l.], p. 2-18, 2013.

CVENGROS, Ján. Physical refining of edible oils. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, [S.L.], v. 72, n. 10, p. 1193-1196, out. 1995. Wiley.

DAMACENO, D. S.; FALLEIRO, R. M. M.; KRÄHENBÜHL, M. A.; MEIRELLES, A. J. A.; CERIANI, R. Boiling points of short-chain partial acylglycerols and tocopherols at low pressures by the differential scanning calorimetry technique. **Journal of Chemical & Engineering Data**, [s. l.], v. 59, n. 5, p. 1515-1520, 2014.

DAMACENO, D. S.; CERIANI, R. Vapor-liquid equilibria of monoacylglycerol + monoacylglycerol or alcohol or fatty acid at subatmospheric pressures. **Fluid Phase Equilibria**, [s. l.], v. 452, p. 135-142, 2017.

DANIELSEN, F. et al. Biofuel plantations on forested lands: double jeopardy for biodiversity and climate. **Conservation Biology**, [s. l.], v. 23, n. 2, p. 348-358, 2009.

DAVE, A.; PATHAK, B.; DAVE, M.; REZVANI, S.; HUANG, Y.; HEWITT, N. Process design of thermal stripper for desorption of dissolved H<sub>2</sub>S from physical solvent Di-Methyl-Ether of poly-Ethylene-Glycol. **Materials Science For Energy Technologies**, [s. l.], v. 3, p. 1-5, 2020.

DE GREYT, W.; KELLENS, M. Deodorization. In: Shahidi, F. **Bailey's Industrial Oil & Fat Products**, New York: John Wiley & Son, 5, p. 341-83, 2005.

DESTAILLATS, F.; CRAFT, B. D.; SANDOZ, L.; NAGY, K. Formation mechanisms of Monochloropropanediol (MCPD) fatty acid diesters in refined palm (*Elaeis guineensis*) oil and related fractions. **Food Additives & Contaminants: Part A**, [s. l.], v. 29, n. 1, p. 29-37, 2012.

DIAN, N. L. H. M. Palm oil and palm kernel oil: versatile ingredients for food applications. **Journal Of Oil Palm Research**, [s. l.], v. 29, n. 4, p. 487-511, 2018.

DIAZ-TOVAR, C. A. et al. Systematic methodology and property prediction of fatty systems for process design/analysis in the oil and fat industry. **Brazilian Journal Of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 27, n. 3, p. 401-412, 2010.

DÍAZ-TOVAR, C.; GANI, R.; SARUP, B. Lipid technology: property prediction and process design/analysis in the edible oil and biodiesel industries. **Fluid Phase Equilibria**, [s. l.], v. 302, n. 1-2, p. 284-293, 2011.

DÍAZ, O. C.; SCHOEGGL, F.; YARRANTON, H. W.; SATYRO, M.; LVESTED, T.; BRUNO, T. J. Modeling the vapor pressure of biodiesel fuels. **Proceedings of the International Conference of Chemical Engineering and Technology**, Tokyo, Japan, 2012.

DIMIAN, A. C.; IANCU, P.; PLESU, V.; BONET-RUIZ, A.; BONET-RUIZ, J. Castor oil biorefinery: Conceptual process design, simulation and economic analysis. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], v. 141, p. 198-219, 2019.

DREXLER, H.; SPIEKERMANN, P.; MEYER, A.; DOMERGUE, F.; ZANK, T.; SPERLING, P.; ABBADI, A.; HEINZ, E. Metabolic engineering of fatty acids for breeding of new oilseed crops: strategies, problems and first results. **Journal Of Plant Physiology**, [s. l.], v. 160, n. 7, p. 779-802, 2003.

FARIA, S. H. B.; ZEMP, R. J. Using exergy loss profiles and enthalpy-temperature profiles for the evaluation of thermodynamic efficiency in distillation columns. **Revista de Engenharia Térmica**, [s. l.], v. 4, n. 1, 2005.

FARR, W. E. Physical refining of vegetable oils. **Green Vegetable Oil Processing**, [s. l.], p. 159-169, 2014.

FOSTER, W. A.; SNADDON, J. L.; TURNER, E. C.; FAYLE, T. M.; COCKERILL, T. D.; ELLWOOD, M. D. F.; BROAD, G. R.; CHUNG, A. Y. C.; EGGLETON, P.; KHEN, C. V. Establishing the evidence base for maintaining biodiversity and ecosystem function in the oil palm landscapes of South East Asia. **Philosophical Transactions Of The Royal Society B: Biological Sciences**, [s. l.], v. 366, n. 1582, p. 3277-3291, 2011.

FINE, F.; BROCHET, C.; GAUD, M.; CARRE, P.; SIMO, N.; RAMLI, F.; JOFFRE, F. Micronutrients in vegetable oils: the impact of crushing and refining processes on vitamins and antioxidants in sunflower, rapeseed, and soybean oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, [s. l.], v. 118, p. 680-697, 2015.

FITZHERBERT, E; STRUEBIG, M; A MOREL.; DANIELSEN, F; BRUHL, C; DONALD, P; PHALAN, B. How will oil palm expansion affect biodiversity? **Trends In Ecology & Evolution**, [s. l.], v. 23, n. 10, p. 538-545, 2008.

FORNARI, T., BOTTINI, S., BRIGNOLE, E.A. Applications of UNIFAC to vegetable oils – alkanes mixtures. **J. Am.Oil.Chem.Soc.**, [s. l.], v. 71, n. 4, p.391-395, 1994.

FRANKE, K. et al. Influence of chemical refining process and oil type on bound 3-chloro-1,2-propanediol contents in palm oil and rapeseed oil. *Lwt - Food Science And Technology*, [s. l.], v. 42, n. 10, p. 1751-1754, 2009.

FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. **Vapor-Liquid equilibria using UNIFAC: a group contribution method**. New York, Elsevier Scientific, 380 p. 1977.

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. **AIChE Journal**, [s. l.], v. 21, n. 6, p. 1086-1099, 1975.

FREUDENSTEIN, A.; WEKING, J.; MATTHÄUS, B. Influence of precursors on the formation of 3-MCPD and glycidyl esters in a model oil under simulated deodorization conditions. **European Journal Of Lipid Science And Technology**, [s. l.], v. 115, n. 3, p. 286-294, 2012.

GANI, R. Group contribution-based property estimation methods: advances and perspectives. **Current Opinion In Chemical Engineering**, [s. l.], v. 23, p. 184-196, 2019.

GANI, R.; PISTIKOPOULOS, E. Property modelling and simulation for product and process design. **Fluid Phase Equilibria**, [s. l.],v. 194-197, p. 43-59, 2002.

GALLEZOT, P. Conversion of biomass to selected chemical products. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 41, n. 4, p. 1538-1558, 2012.

GARCÍA, J.; FRAILE, J.; HERRERÍAS, C.; PIRES, E. Synthetic transformations for the valorization of fatty acid derivatives. **Synthesis**, [s. l.], v. 49, n. 07, p. 1444-1460, 2017.

GERMER, J.; SAUERBORN, J. Estimation of the impact of oil palm plantation establishment on greenhouse gas balance. **Environment, Development And Sustainability**, [s. l.], v. 10, n. 6, p. 697-716, 2007.

GIMÉNEZ, T. et al. Lipase catalyzed deacidification of tocopherol-rich distillates obtained from natural Vitamin E sources. **Process Biochemistry**, [s. l.], 2019.

GOGGIN, K. A.; MURPHY, D. J. Monitoring the traceability, safety and authenticity of imported palm oils in Europe. **OCL**, v. 25, n. 6, 2018.

GOH, S. H.; CHOO, Y. M.; ONG, S. H. Minor constituents of palm oil. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, [s. l.], v. 62, n. 2, p. 237-240, 1985.

GOUVÊA, P. E. M. **Simulação e análise de configurações alternativas de colunas de destilação: meta e para-destilação**. 137 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

GMEHLING, J.; LI, J.; SCHILLER, M. A modified UNIFAC model. 2. present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. **Ind. Eng. Chem. Res.**, [s. l.], v.32, p.178-193, 1993.

GMEHLING, J. **Chemical Thermodynamics for Process Simulation**, Weinheim: Wiley-VCH, 2012.

GRANJO, J. F. O.; DUARTE, BELMIRO, P. M.; OLIVEIRA, N. M. C. Integrated production of biodiesel in a soybean biorefinery: Modeling, simulation and economical assessment. **Energy**, [s. l.], v. 129, p. 273-291, 2017.

GUNSTONE, F. D.; **Bailey's industrial oil and fat products**, v. 6, 2005.

GURR, M. I.; HARWOOD, J. L.; FRAYN, K. N. **Lipid Biochemistry**: an introduction – fatty acid structure and metabolism. Malden: Blackwell Science, p. 13-92, 2002.

HEWITT, G; QUARINI, J; MORRELL, M. **More efficient distillation**. United Kingdom: N. p., 1999.

HÉNON, G., KEMÉNY, Zs., RECSEG, K., ZWOBADA, F., KOVARI, K. Deodorization of vegetable oils. part i: modelling the geometrical isomerization of polyunsaturated fatty acids. **J. Am.Oil.Chem.Soc.**, v. 76, n.1, p.73-81, 1999.

HÉNON, G., KEMÉNY, Zs., RECSEG, K., ZWOBADA, F., KOVARI, K. Degradation of  $\alpha$ -linolenic acid during heating. **J. Am.Oil.Chem.Soc.**, v. 74, n. 12, p.1615-1617, 1997.

HART, W. E.; LAIRD, C.; WATSON, J.-P.; WOODRUFF, D. L. **Pyomo - Optimization Modeling in Python**. [s.l.] Springer, 2012.

KETENOGLU, O.; TEKIN, A. Computer simulation and experimental molecular distillation of olive pomace oil deodorizer distillate – A comparative study. **LWT**, 2018.

HEUCKE, C. Vorteile von parallelen strömen bei rektifikation, absorption und extraktion. **Chem.-Ing.-Tech.**, [s. l.], v. 59, n. 2, p. 107–111, 1987.

HEW, K. S.; ASIS, A. J.; TAN, T. B.; YUSOFF, M. M.; LAI, O. M.; NEHDI, I. A.; TAN, C. P. Revising degumming and bleaching processes of palm oil refining for the mitigation of 3-monochloropropane-1,2-diol esters (3-MCPDE) and glycidyl esters (GE) contents in refined palm oil. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 307, p. 2-8, 2020.

HRNCIRIK, K.; VAN DUIJN, G. An initial study on the formation of 3-MCPD esters during oil refining. **European Journal Of Lipid Science And Technology**, [s. l.], v. 113, n. 3, p. 374-379, 2011.

INDEX MUNDI, 2022. Disponível em:  
<<https://www.indexmundi.com/agriculture/?commodity=palm-oil&graph=production>>.  
Acesso em: 01 maio 2022.

INDEX MUNDI, 2022. Disponível em:  
<<https://www.indexmundi.com/agriculture/?commodity=palm-oil&graph=imports>>. Acesso  
em: 01 maio 2022.

INTERNATIONAL INSTITUTE FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT. **IISD**, 2022.  
Disponível em: <<https://www.iisd.org/ssi/commodities/palm-oil-coverage/>>. Acesso em: 01  
ago. 2022.

IPOPT, 2022. Disponível em: < <https://github.com/coin-or/Ipopt#readme> >. Acesso em: 01  
jun. 2022.

IPOPT, 2022. Disponível em: < <https://coin-or.github.io/Ipopt/OUTPUT.html> >. Acesso em:  
01 jun. 2022.

ISOMAA, B.; ALMGREN, P.; TUOMI, T.; FORSEN, B.; LAHTI, K.; NISSEN, M.;  
TASKINEN, M.-R.; GROOP, L. Cardiovascular morbidity and mortality associated with the  
metabolic syndrome. **Diabetes Care**, [s. l.], v. 24, n. 4, p. 683-689, 2001.

JENKINS, A. E. O. The design of distillation column “for the times”. **ICHEME Symposium  
Series**, [s. l.], n. 61, 73 p., 1981.

JENKINS, A. E. O. **Mass transfer apparatus**, Patent US 4.496.430, 1985.

JOBACK, K. G.; REID, R. C.. Estimation of pure-component properties from group-  
contributions. **Chemical Engineering Communications**, [s. l.], v. 57, n. 1-6, p. 233-243,  
1987.

JOBSON, M. **Chapter 6 - Energy considerations in distillation**, p. 225-270, 2014.

KADANDALE S, M. R.; SMITH, R. The palm oil industry and noncommunicable diseases.  
**Bull World Health Organ**, [s. l.], v. 97, n. 2, p. 118-28, 2019.

KAZEMI, A.; HOSSEINI, M.; MEHRABANI-ZEINABAD, A.; FAIZI, V. Evaluation of  
different vapor recompression distillation configurations based on energy requirements and  
associated costs. **Applied Thermal Engineering**, [s. l.], v. 94, p. 305-313, 2016.

KATAN, M. B.; ZOCK, P. L.; MENSINK, R. P. Trans fatty acids and their effects on  
lipoproteins in humans. **Annual Review Of Nutrition**, [s. l.], v. 15, n. 1, p. 473-493, 1995.

KELLENS, M.; GREYT, W. Deodorization. In: O'BRIEN, R. D.; FARR, W.; WAN, P. J.  
**Introduction to Fats and Oils Technology**, Illinois: AOCS Press, p. 235-268, 2000.

KISTER, H. Z. **Distillation design**, Nova York: McGraw-Hill, p. 710, 1992.

KIKIC, I.; ALESSI, P.; RASMUSSEN, P.; REDENSLUND, A. On the combinatorial part of

the UNIFAC and UNIQUAC models, **Can. J. Chem. Eng.**, [s. l.], v. 58, p. 253-258, 1980.

KOLSKÁ, Z.; KUKAL, J.; ZÁBRANSKÝ, M.; RŮŽIČKA, V. Estimation of the heat capacity of organic liquids as a function of temperature by a three-level group contribution method. **Industrial & engineering chemistry research**, [s. l.], v. 47, n. 6, p. 2075-2085, 2008.

KLÜPPEL, M.; SCHULZ, S.; ULBIG, P. UNIVAP – A Group-contribution method for prediction of enthalpy of vaporization of pure substances. **Fluid Phase Equilib.**, [s. l.], v. 102, n.1, p. 1-15, 1994.

KONTOGEORGIS, G. M.; FOLAS, G. K. **Thermodynamic models for industrial applications: from classical and advanced mixing rules to association theories**. John Wiley & Sons, 2010.

LANDUCCI, G., P. G.; PELAGAGGE, L.; NICOLELLA, C. Analysis and simulation of an industrial vegetable oil refining process. **Journal of Food Engineering**, [s. l.], v. 116, p. 840-851, 2013.

LAORETANI, D. S.; IRIBARREN, O A. Enhancing the productivity of batch deodorizers for edible oils. **Journal of Food Engineering**, [s. l.], v. 192, p. 72-78, 2017.

LEITES, I. L.; SAMA, D. A.; LIOR, N. The theory and practice of energy saving in the chemical industry: some methods for reducing thermodynamic irreversibility in chemical technology processes. **Energy**, [s. l.], v. 28, n. 1, p. 55-97, 2003.

LE, S. N. T.; NGUYEN, K. V.; MAHADZIR, S. B.; CHEN, C.-L. Applying exergy analysis for simulation and optimization of the iso-butane recovery process from liquefied petroleum gas. **Chemical Engineering Transactions**, [s. l.], v. 45, p. 619-624, 2015.

LEWIS, W.K. Rectification of binary mixtures: Plate Efficiency of Bubble Cap Columns. **Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 28, n. 4, p. 399-402, 1936.

LIU, X. et al. Optimization of deodorization design for four different kinds of vegetable oil in industrial trial to reduce thermal deterioration of product. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [s. l.], v. 98, n. 4, p. 475-483, 2020.

LIU, P.; LI, C.; HUANG, K.; LIU, C.; CHEN, H.; LEE, C.; CHIOU, Y.; CHEN, R. 3-MCPD and glycidol coexposure induces systemic toxicity and synergistic nephrotoxicity via NLRP3 inflammasome activation, necroptosis, and autophagic cell death. **Journal Of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 405, 2021.

MARRERO, J.; GANI, R. Group-contribution based estimation of pure component properties. **Fluid Phase Equilibria**, [s. l.], v. 183, p. 183-208, 2001.

MARTINI, G.; NERLI, B. B.; MALPIEDI, L. P. A novel method based on saponification coupled to micelle-extraction for recovering valuable bioactive compounds from soybean oil deodorizer distillate. **Food Chemistry**, [s. l.], 2022.

MAYAMOL, P. N.; BALACHANDRAN, C.; SAMUEL, T.; SUNDARESAN, A.; ARUMUGHAN, C. Process technology for the production of micronutrient rich red

palmolein. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [s. l.], v. 84, n. 6, p. 587–596, 2007.

MAZA, A.; ORMSBEE, R.A.; STRECKER, L.R. Effects of deodorization and steam refining parameters on finished oil quality, **J. Am. Oil Chem. Soc.**, [s. l.], v. 69, p. 1003–1008, 1992.

MATEOS, L. E.; TONETTO, G. M.; CRAPISTE, G. H. Isomerization of fatty acids in sunflower oil during heat treatment. **Latin American applied research**, [s. l.], v. 40, n. 3, p. 213-217, 2010.

MATTHÄUS, B. et al. Strategies for the reduction of 3-MCPD esters and related compounds in vegetable oils. **European journal of lipid science and technology**, [s. l.], v. 113, n. 3, p. 380-386, 2011.

MBA, O. I. et al. Palm oil: processing, characterization and utilization in the food industry: a review. **Food Bioscience**, [s. l.], v. 10, p. 26-41, 2015.

MEIJAARD, E. et al. The environmental impacts of palm oil in context. **Nature Plants**, [s. l.], v. 6, n. 12, p. 1418-1426, 2020.

MENGARELLI, A. C.; BRIGNOLE, E. A.; BOTTINI, S. B. Activity coefficients of associating mixtures by group contribution. **Fluid Phase Equilibria**, [s. l.], v. 163, n. 2, p. 195-207, 1999.

MEIRELLES, A. J. A.; BIASI, L. C. K.; BATISTA, F. R. M.; BATISTA, E. A. C. A simplified and general approach to distillation with parallel streams: the cases of para- and metastillation. **Separation And Purification Technology**, [s. l.], v. 177, p. 313-326, 2017.

MEIRELLES, A. J. A. et al. A simplified and general approach to absorption and stripping with parallel streams. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 203, p. 93-110, 2018.

MESZÁROS, I.; FONYO, Z., Computer evaluation of Parastillation Process, **Chemical Engineering Communications**, [s. l.], v. 97, p.75, 1990.

MORAD, N. A.; KAMAL, A. A. M.; PANAU, F.; YEM, T.W. Liquid specific heat capacity for fatty acids, triacylglycerols, and vegetable oils based on their fatty acids composition. **J. Am.Oil.Chem.Soc.**, [s. l.], v.77, n. 9, p.1001-1005, 2000.

MOSSOBA, M. E.; MAPA, M. S. T.; ARAUJO, M.; ZHAO, Y.; FLANNERY, B.; FLYNN, T.; SPRANDO, J.; WIESENFELD, P.; SPRANDO, R. L. In vitro toxicological assessment of free 3-MCPD and select 3-MCPD esters on human proximal tubule HK-2 cells. **Cell Biology And Toxicology**, [s. l.], v. 36, n. 3, p. 209-221, 2019.

MURPHY, D. Oil palm value chain management. In: ALLAN T, BROMWICH B, KEULERTZ M, COLMAN A. **The oxford handbook of food, water and society**. Oxford: Oxford University Press, p. 630–51, 2019.

MURPHY, D. J.; GOGGIN, K.; PATERSON, R. R. M. Oil palm in the 2020s and beyond: challenges and solutions. **CABI Agriculture and Bioscience**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 1-22, 2021.

NAGRIMANOV, R. N.; SAMATOV, A. A.; SOLOMONOV, B. N. Non-additivity in the solvation enthalpies of substituted phenols and estimation of their enthalpies of vaporization/sublimation at 298.15K. **Journal Of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 221, p. 914-918, 2016.

NAGY, K.; SANDOZ, L.; CRAFT, B. D.; DESTAILLATS, F. Mass-defect filtering of isotope signatures to reveal the source of chlorinated palm oil contaminants. **Food Additives & Contaminants: Part A**, [s. l.], v. 28, n. 11, p. 1492-1500, 2011.

NAPHTALI, L. M.; SANDHOLM, D. P. Multicomponent separation calculations by linearization. **AIChE Journal**, [s. l.], v. 17, n. 1, p. 148–153, 1971.

NWAOHA, C. et al. Heat duty, heat of absorption, sensible heat and heat of vaporization of 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol (AMP), Piperazine (PZ) and Monoethanolamine (MEA) tri-solvent blend for carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) capture. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 170, p. 26-35, 2017.

O'BRIEN, R. D. Fats and oils processing. In: **Fats and Oil**: CRC Press, [s. l.], p. 73-196, 2008.

O'KEEFE, S. F.; WILEY, V. A.; WRIGHT, D. Effect of temperature on linolenic acid loss and 18:3  $\delta$ 9-cis,  $\delta$ 12-cis,  $\delta$ 15-trans formation in soybean oil. **J.Am.Oil.Chem.Soc.**, [s. l.], v. 70, n. 9, p. 915-917, 1993.

OYENEKAN, B. A.; ROCHELLE, G. T. Energy performance of stripper configurations for CO<sub>2</sub> capture by aqueous amines. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 45, n. 8, p. 2457-2464, 2006.

OYENEKAN, B. A.; ROCHELLE, G. T. Alternative stripper configurations for CO<sub>2</sub> capture by aqueous amines. **Aiche Journal**, [s. l.], v. 53, n. 12, p. 3144-3154, 2007.

ÖZDIKICIERLER, O.; YEMIŞÇIOĞLU, F.; BAŞARAN, N.; ÖNEN, F. Multi-factor optimization of canola oil deodorization parameters and evaluation of linolenic acid isomerization kinetics during pilot-scale deodorization. **Journal Of Food Measurement And Characterization**, [s. l.], v. 15, n. 1, p. 604-619, 2020.

PARZIALE, A.; OOMS, G. The global fight against trans-fat: the potential role of international trade and law. **Globalization And Health**, [s. l.], v. 15, n. 1, 2019.

PEREDERIC, O. A. et al. Design and analysis of edible oil processes containing lipids. In: **Computer Aided Chemical Engineering**, p. 737-742, 2018.

PETRAUSKAITĖ, V.; DE GREYT, W. F.; KELLEN, M. J. Physical refining of coconut oil: effect of crude oil quality and deodorization conditions on neutral oil loss. **J.Am.Oil.Chem.Soc.**, [s. l.], v. 77, n. 6, p. 581-586, 2000.

PRAUSNITZ, J. M.; ANDERSON, T. F.; GRENS, E. A.; ECKERT, C. A.; HSIEH, R.; O'CONNELL, J. P. **Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria**, Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall, Inc, p. 1-89, 1980.

PUDEL, F. et al. On the necessity of edible oil refining and possible sources of 3-MCPD and glycidyl esters. **European journal of lipid science and technology**, [s. l.], v. 113, n. 3, p. 368-373, 2011.

PUDEL, F. et al. 3-MCPD- and glycidyl esters can be mitigated in vegetable oils by use of short path distillation. **European Journal Of Lipid Science And Technology**, [s. l.], v. 118, n. 3, p. 396-405, 2015.

PURNOMO, H.; OKARDA, B.; DERMAWAN, A.; ILHAM, Q. P.; PACHECO, P.; NURFATRIANI, F.; SUHENDANG, E. Reconciling oil palm economic development and environmental conservation in Indonesia: a value chain dynamic approach. **Forest Policy And Economics**, [s. l.], v. 111, 2020.

RAMLI, M. R. et al. Effects of degumming and bleaching on 3-MCPD esters formation during physical refining. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [s. l.], v. 88, n. 11, p. 1839-1844, 2011.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The properties of gases & liquids**, 4<sup>o</sup> ed., United States: McGraw-Hill, Inc, p. 741, 1987.

REIJNDERS, L. et al. Palm oil and the emission of carbon-based greenhouse gases. **Journal Of Cleaner Production**, [s. l.], v. 16, n. 4, p. 477-482, 2008.

ŘEZANKA, T.; ŘEZANKOVÁ, H. Characterization of fatty acids and triacylglycerols in vegetable oils by gas chromatography and statistical analysis. **Analytica chimica acta**, [s. l.], v. 398, n. 2-3, p. 253-261, 1999.

ROWLEY, R. L.; WILDING, W. V.; OSCARSON, J. L.; YANG, Y.; ZUNDEL, N. A.; DAUBERT, T. E.; DANNER, R. P. **DIPPR® Data Compilation of Pure Chemical Properties**, Design Institute for Physical Properties, AIChE, New York, 2007.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia sequencial de planejamentos**, 2005.

ROSSI, M., GIANAZZA, M., ALMPRESE, C., STANGA, F. The effect of bleaching and physical refining on color and minor components of palm oil. **J. Am.Oil.Chem.Soc.**, [s. l.], v. 78, n. 10, p. 1051-1055, 2001.

ROUNDTABLE ON SUSTAINABLE PALM OIL. **RSPO**, 2022. Disponível em: <<https://www.rspo.org/about>>. Acesso em: 01 ago. 2022.

SAMPAIO, Kl. A. et al. Steam deacidification of palm oil. **Food and Bioproducts Processing**, [s. l.], v. 89, n. 4, p. 383-390, 2011.

SAMPAIO, K. A.; AYALA, J. V.; SILVA, S. M.; CERIANI, R.; VERHÉ, R.; MEIRELLES, A. J. A. Thermal degradation kinetics of carotenoids in palm oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [s. l.], v. 90, p. 191-198, 2012.

SANDLER, S. I. **Chemical and engineering thermodynamics**, 3<sup>a</sup>. ed. Nova York, USA: John Wiley & Sons, 1999.

SCHWARZ, W. Trans unsaturated fatty acids in european nutrition. **Eur. J. LipidSci. Technol.**, [s. l.], v. 102, p. 633-635, 2000a.

SCHWARZ, W. Formation of trans polyalkenoic fatty acids during vegetable oil refining. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, [s. l.], v. 102, p. 648-649, 2000b.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J., ROPER, D. K. **Separation process principles: chemical and biochemical operations**, 3<sup>a</sup>. ed. Hoboken, USA: John Wiley & Sons, 2011.

SHERAZI, S. T. H.; MAHESAR, S. A.; SIRAJUDDIN. Vegetable oil deodorizer distillate: a rich source of the natural bioactive components. **Journal Of Oleo Science**, [s. l.], v. 65, n. 12, p. 957-966, 2016.

SHIGETOMI, Y. et al. Trends in global dependency on the Indonesian palm oil and resultant environmental impacts. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 2-8, 2020.

SLAVIN, M.; YU, L. L. A single extraction and HPLC procedure for simultaneous analysis of phytosterols, tocopherols and lutein in soybeans. **Food Chemistry**, [s. l.], 2012.

SOARES, R. P.; GERBER, R. P. Functional-segment activity coefficient model. 1. model formulation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 52, p. 11159-11171, 2013.

SOAVE, G.; FELIU, J. A. Saving energy in distillation towers by feed splitting. **Applied Thermal Engineering**, [s. l.], v. 22, n. 8, p. 889-896, 2002.

STATISA, 2022. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/263933/production-of-vegetable-oils-worldwide-since-2000/>>. Acesso em: 01 maio 2022.

SUPHANIT, B; A BISCHERT,; NARATARUKSA, P. Exergy loss analysis of heat transfer across the wall of the dividing-wall distillation column. **Energy**, [s. l.], v. 32, n. 11, p. 2121-2134, 2007.

SWERN, D. Composition and characteristics of individual fats and oils. In: MATTIL, K.F.; NORRIS, F.A.; STIRTON, A.J. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 3 ed., New York: **John Wiley & Sons**, [s. l.], p.165-247, 1964.

TAHERI, M.; DAI, C.; LEI, Z. CO<sub>2</sub> capture by methanol, ionic liquid, and their binary mixtures: experiments, modeling, and process simulation. **Aiche Journal**, [s. l.], v. 64, n. 6, p. 2168-2180, 2018.

TAPIA, J. F. D.; DOLIENTE, S. S.; SAMSATLI, S. How much land is available for sustainable palm oil? **Land Use Policy**, [s. l.], v. 102, 2021.

TU, C. H., LIU, C. P. Group-contribution estimation of the enthalpy of vaporization of organic compounds. **Fluid Phase Equilib.**, [s. l.], v. 121, n. 1-2, p. 45-65, 1996.

TREYBAL, R. E. **Mass transfer operations**, New York, 1980.

USDA - UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. **Foreign agricultural service. office of global analysis**. Oilseeds: World Markets and Trade, 2022.

USSEGLIO, M. et al. Advanced modeling of vegetable oils steam stripping with structured packing columns. **Computers & Chemical Engineering**, [s. l.], v. 121, p. 654-669, 2019.

VALENTI, G.; BONALUMI, D.; MACCHI, E. A parametric investigation of the chilled ammonia process from energy and economic perspectives. **Fuel**, [s. l.], v. 101, p. 74-83, 2012.

VELIČKOVIĆ, A. V. et al. Application of the full factorial design to optimization of base-catalyzed sunflower oil ethanolysis. **Fuel**, [s. l.], v. 104, p. 433-442, 2013.

VERLEYEN, T.; VERHE, R.; GARCIA, L.; DEWETTINCK, K.; HUYGHEBAERT, A.; DE GREYT, W. Gas chromatographic characterization of vegetable oil deodorization distillate. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 921, p. 277-285, 2001.

VIRIATO, R. L. S.; QUEIRÓS, M. S.; MACEDO, G. A.; RIBEIRO, A. P. B.; GIGANTE, M. L. Design of new lipids from bovine milk fat for baby nutrition. **Critical Reviews In Food Science And Nutrition**, [s. l.], p. 1-15, 2020.

WALLEK, T. et al. Estimation of pure-component properties of biodiesel-related components: fatty acid methyl esters, fatty acids, and triglycerides. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 52, n. 47, p. 16966-16978, 2013.

WEIßHAAR, R. 3-MCPD-esters in edible fats and oils - a new and worldwide problem. **European Journal Of Lipid Science And Technology**, [s. l.], v. 110, n. 8, p. 671-672, 2008.

WOLFF, R. L. Heat-induced geometrical isomerization of  $\alpha$ -linolenic acid: Effect of temperature and heating time on the appearance of individual isomers. **J. Am. Oil. Chem. Soc.**, [s. l.], v. 70, n. 4, p. 425-430, 1993.

XIE, D.; ZHOU, H.; JIANG, X. Effect of chemical refining on the levels of bioactive components and hazardous substances in soybean oil. **Journal of Food Measurement and Characterization**, [s. l.], v. 13, n. 2, p. 1423-1430, 2019.

ZAHID, U. Techno-economic evaluation and design development of sour water stripping system in the refineries. **Journal Of Cleaner Production**, [s. l.], v. 236, p. 2-8, 2019.

ZELINKOVÁ, Z. et al. Fatty acid esters of 3-chloropropane-1,2-diol in edible oils. **Food Additives And Contaminants**, [s. l.], v. 23, n. 12, p. 1290-1298, 2006.

ZEMP, R. J.; FARIA, S. H. B.; MAIA, M. L. O. Driving force distribution and exergy loss in the thermodynamic analysis of distillation columns. **Computers & Chemical Engineering**, [s. l.], v. 21, p. 523-528, 1997.

ZHU, M.; WEN, X.; ZHAO, J.; LIU, F.; NI, Y.; MA, L.; LI, J. Effect of industrial chemical refining on the physicochemical properties and the bioactive minor components of peanut oil. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, [s. l.], v. 93, n. 2, p. 285-294, 2015.

## APÊNDICE

Parâmetros para cálculos de propriedades físicas.

Pressão de Vapor e entalpia de vaporização - Equações 5 e 11

|            | A       | B [K]  | C       |
|------------|---------|--------|---------|
| PPP        | 212,018 | -32387 | -24,173 |
| POP        | 218,007 | -33348 | -24,902 |
| POS        | 223,86  | -34428 | -25,59  |
| PLiP       | 218,143 | -33240 | -24,937 |
| POO        | 223,997 | -34320 | -25,626 |
| POLi       | 224,133 | -34212 | -25,662 |
| PP         | 159,481 | -24565 | -17,489 |
| PO         | 161,288 | -25088 | -17,689 |
| PLi        | 161,748 | -25009 | -17,768 |
| P          | 183,456 | -23716 | -20,928 |
| O          | 181,081 | -23802 | -20,597 |
| Li         | 181,864 | -23752 | -20,72  |
| P (C16:0)  | 160,624 | -19779 | -18,215 |
| O (C18:1)  | 171,761 | -21299 | -19,627 |
| Li (C18:2) | 171,574 | -21177 | -19,615 |

Calor específico do líquido - Equação 14

|     | A <sub>k</sub><br>[J/mol·K] | B <sub>k</sub><br>[J/mol] |
|-----|-----------------------------|---------------------------|
| PPP | 1124,96                     | 1,75984                   |

|            |         |         |
|------------|---------|---------|
| POP        | 1385,8  | 2,85446 |
| POS        | 1424,88 | 2,93088 |
| PLiP       | 1607,56 | 3,87266 |
| POO        | 1646,64 | 3,94908 |
| POLi       | 1868,4  | 4,96728 |
| PP         | 604,805 | 1,94384 |
| PO         | 865,645 | 3,03846 |
| PLi        | 1087,41 | 4,05666 |
| P          | 84,6474 | 2,12783 |
| O          | 345,487 | 3,22245 |
| Li         | 567,249 | 4,24065 |
| P (C16:0)  | 238,337 | 1,01016 |
| O (C18:1)  | 499,177 | 2,10478 |
| Li (C18:2) | 720,939 | 3,12298 |

Calor específico do gás ideal - Equação 17

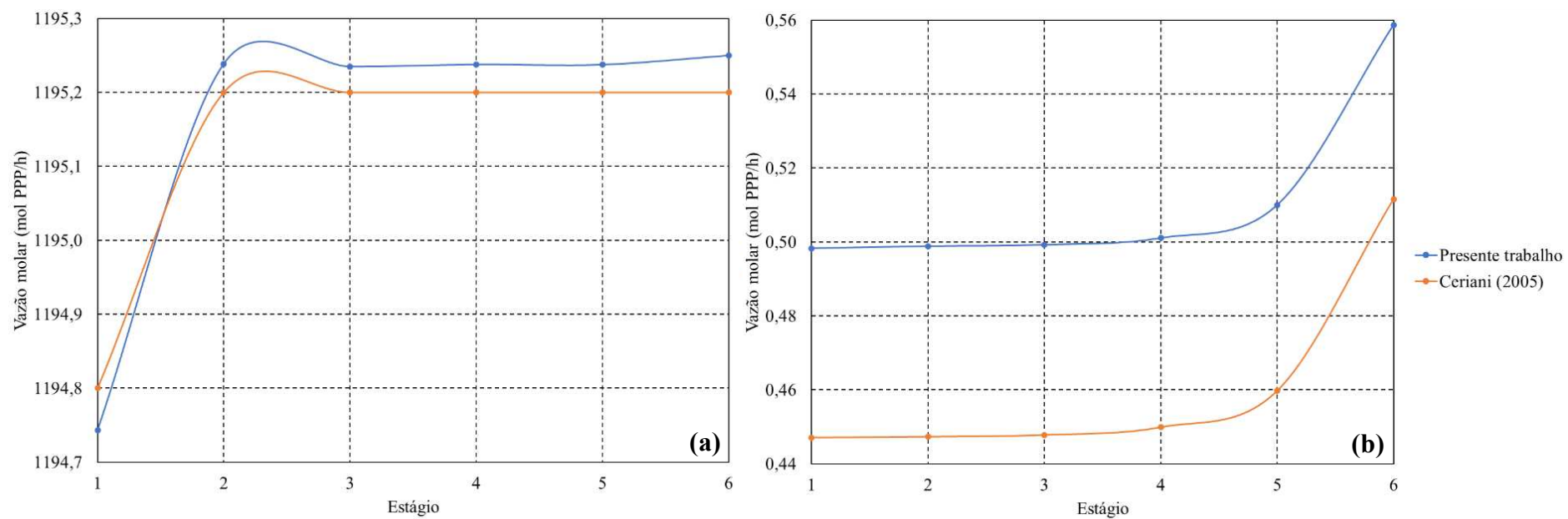
|      | $\Sigma a$<br>[J/mol·K] | $\Sigma b$<br>[J/mol·K <sup>2</sup> ] | $\Sigma c$<br>[J/mol·K <sup>3</sup> ] | $\Sigma d$<br>[J/mol·K <sup>4</sup> ] |
|------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| PPP  | 69,004                  | 4,48036                               | -0,0021                               | 2,179E-07                             |
| POP  | 53,004                  | 4,69036                               | -0,0023                               | 2,891E-07                             |
| POS  | 51,186                  | 4,88036                               | -0,0024                               | 3,129E-07                             |
| PLiP | 38,822                  | 4,71036                               | -0,0024                               | 3,365E-07                             |
| POO  | 37,004                  | 4,90036                               | -0,0025                               | 3,603E-07                             |
| POLi | 22,822                  | 4,92036                               | -0,0025                               | 4,077E-07                             |
| PP   | 63,43                   | 3,05634                               | -0,0013                               | 9,44E-08                              |
| PO   | 47,43                   | 3,26634                               | -0,0015                               | 1,656E-07                             |
| PLi  | 33,248                  | 3,28634                               | -0,0016                               | 2,13E-07                              |
| P    | 57,856                  | 1,63232                               | -0,0006                               | -2,91E-08                             |

|            |         |         |         |           |
|------------|---------|---------|---------|-----------|
| O          | 41,856  | 1,84232 | -0,0008 | 4,21E-08  |
| Li         | 27,674  | 1,86232 | -0,0009 | 8,95E-08  |
| P (C16:0)  | 30,874  | 1,36462 | -0,0005 | 1,2E-09   |
| O (C18:1)  | 14,874  | 1,57462 | -0,0007 | 7,24E-08  |
| Li (C18:2) | 0,692   | 1,59462 | -0,0008 | 1,198E-07 |
| Tocoferol  | -42,789 | 2,60212 | -0,0017 | 4,457E-07 |

## UNIFAC - Equações 19-28

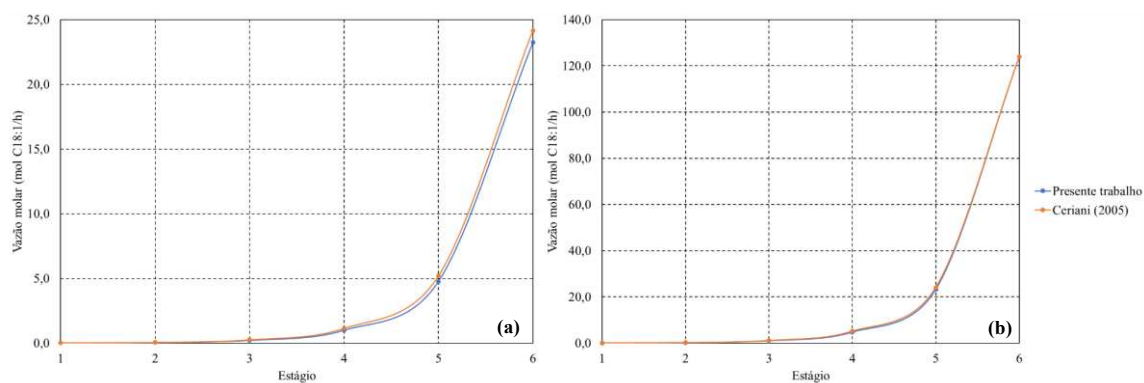
|            | r <sub>i</sub> | q <sub>i</sub> |
|------------|----------------|----------------|
| PPP        | 35,8298        | 29,172         |
| POP        | 36,9465        | 30,039         |
| POS        | 38,2953        | 31,119         |
| PLiP       | 36,7144        | 29,826         |
| POO        | 38,0632        | 30,906         |
| POLi       | 37,8311        | 30,693         |
| PP         | 25,4851        | 21,084         |
| PO         | 26,6018        | 21,951         |
| PLi        | 26,3697        | 21,738         |
| P          | 15,1404        | 12,996         |
| O          | 16,2571        | 13,863         |
| Li         | 16,025         | 13,65          |
| P (C16:0)  | 11,644         | 9,632          |
| O (C18:1)  | 12,7607        | 10,499         |
| Li (C18:2) | 12,5286        | 10,286         |
| Tocoferol  | 18,6648        | 14,732         |
| Água       | 0,92           | 1,4            |

Apêndice 1 - Comparação entre os perfis de vazão molar da tripalmitina, em (a) fase líquida e (b) fase vapor



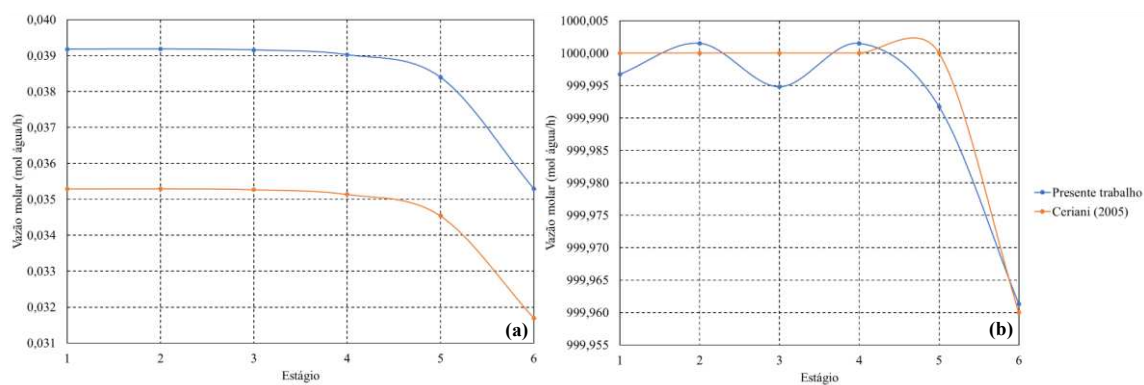
Fonte: elaborada pela autora (2022).

Apêndice 2 - Comparação entre os perfis de vazão molar do ácido oléico, em (a) fase líquida e (b) fase vapor



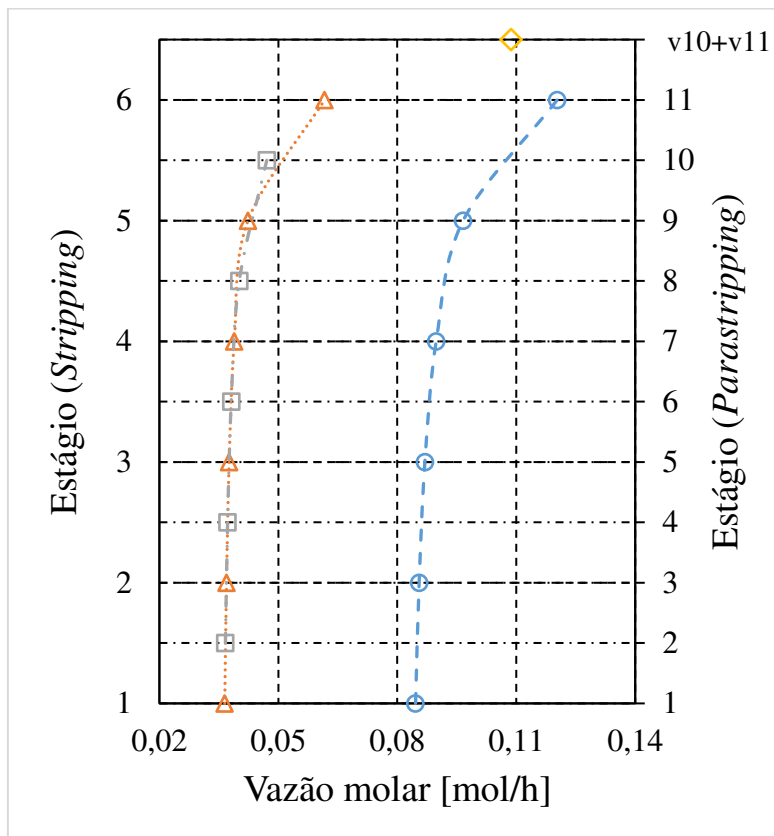
Fonte: elaborada pela autora (2022).

Apêndice 3 - Comparação entre os perfis de vazão molar da água, em (a) fase líquida e (b) fase vapor



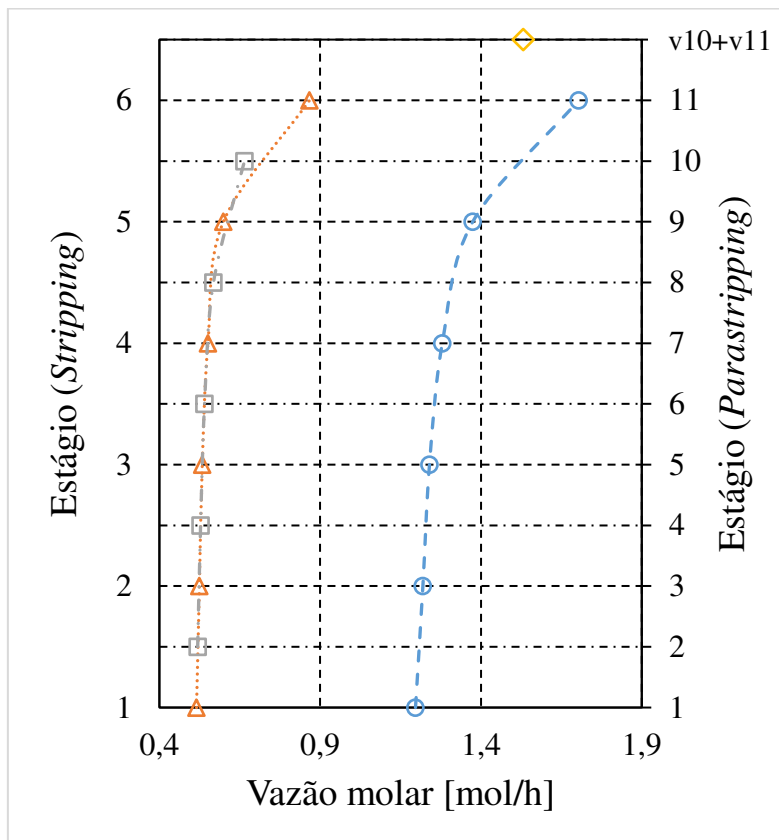
Fonte: elaborada pela autora (2022).

Apêndice 4 - Perfis de vazão molar da classe de triacilgliceróis nas colunas de *stripping* ( $\circ$ ), *parastripping* (estágios ímpares) ( $\Delta$ ), *parastripping* (estágios pares) ( $\square$ ) e produto de topo da coluna de *parastripping* ( $\diamond$ )



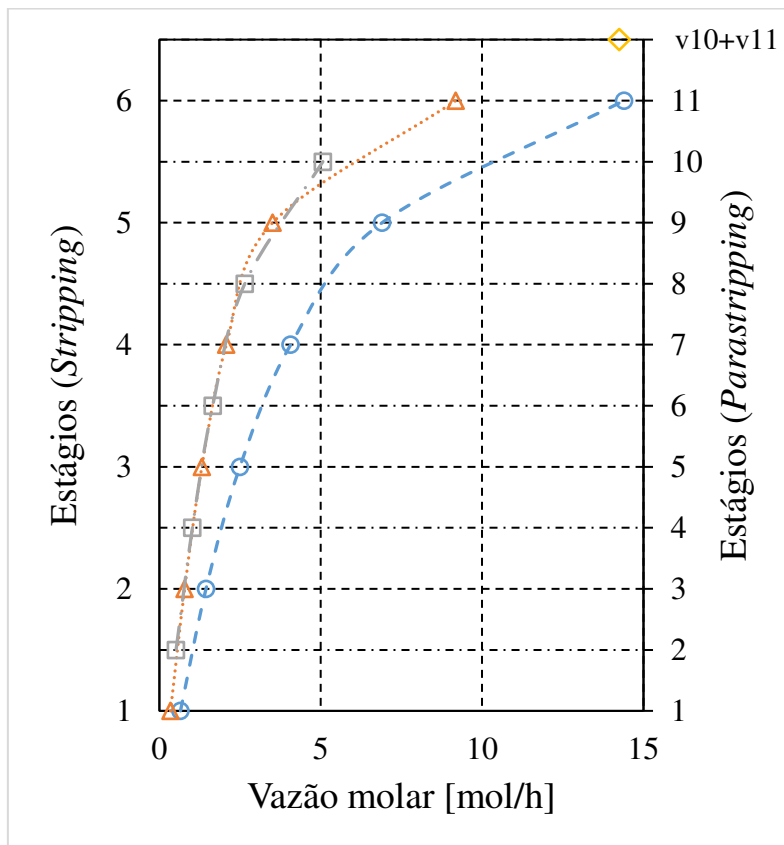
Fonte: elaborada pela autora (2022).

Apêndice 5 - Perfis de vazão molar da classe de diacilgliceróis nas colunas de *stripping* ( $\circ$ ), *parastripping* (estágios ímpares) ( $\Delta$ ), *parastripping* (estágios pares) ( $\square$ ) e produto de topo da coluna de *parastripping* ( $\diamond$ )



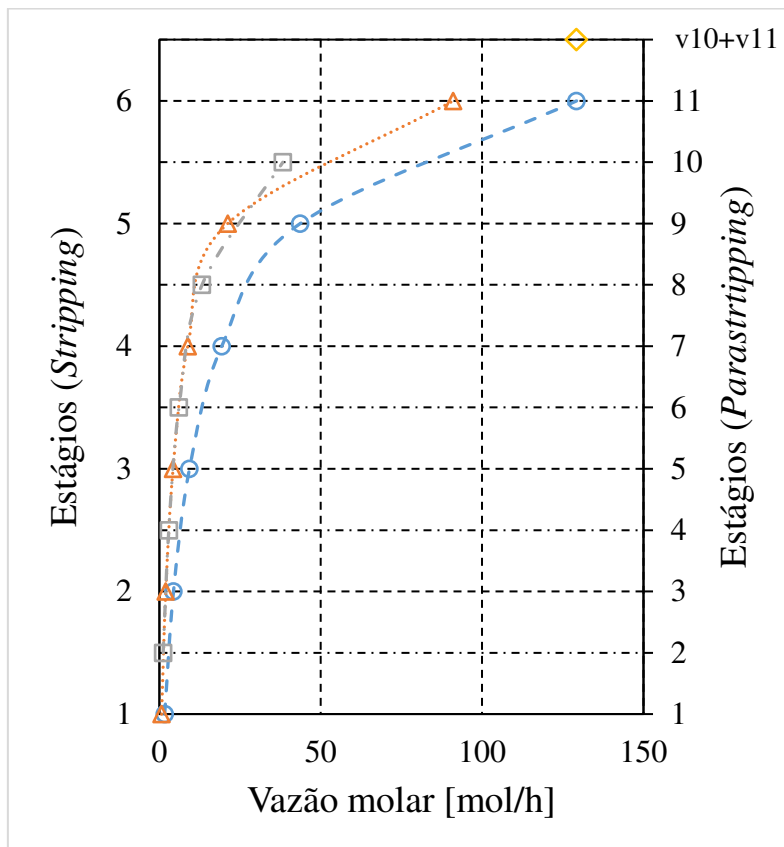
Fonte: elaborada pela autora (2022).

Apêndice 6 - Perfis de vazão molar da classe de monoacilgliceróis nas colunas de *stripping* ( $\circ$ ), *parastripping* (estágios ímpares) ( $\Delta$ ), *parastripping* (estágios pares) ( $\square$ ) e produto de topo da coluna de *parastripping* ( $\diamond$ )



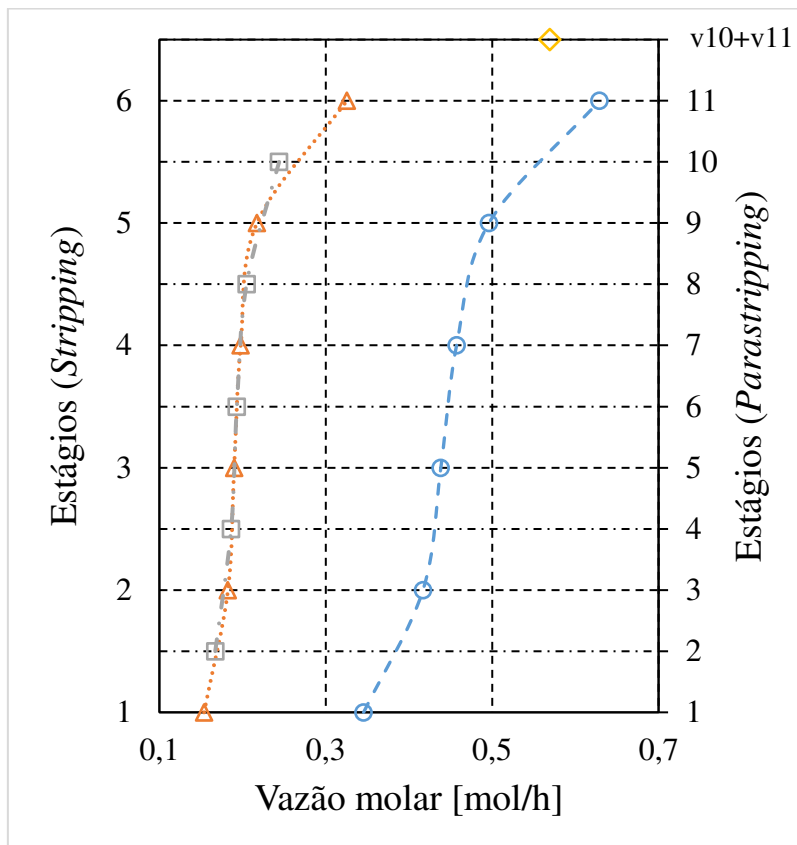
Fonte: elaborada pela autora (2022).

Apêndice 7 - Perfis de vazão molar da classe de ácidos graxos livres nas colunas de *stripping* ( $\circ$ ), *parastripping* (estágios ímpares) ( $\Delta$ ), *parastripping* (estágios pares) ( $\square$ ) e produto de topo da coluna de *parastripping* ( $\diamond$ )



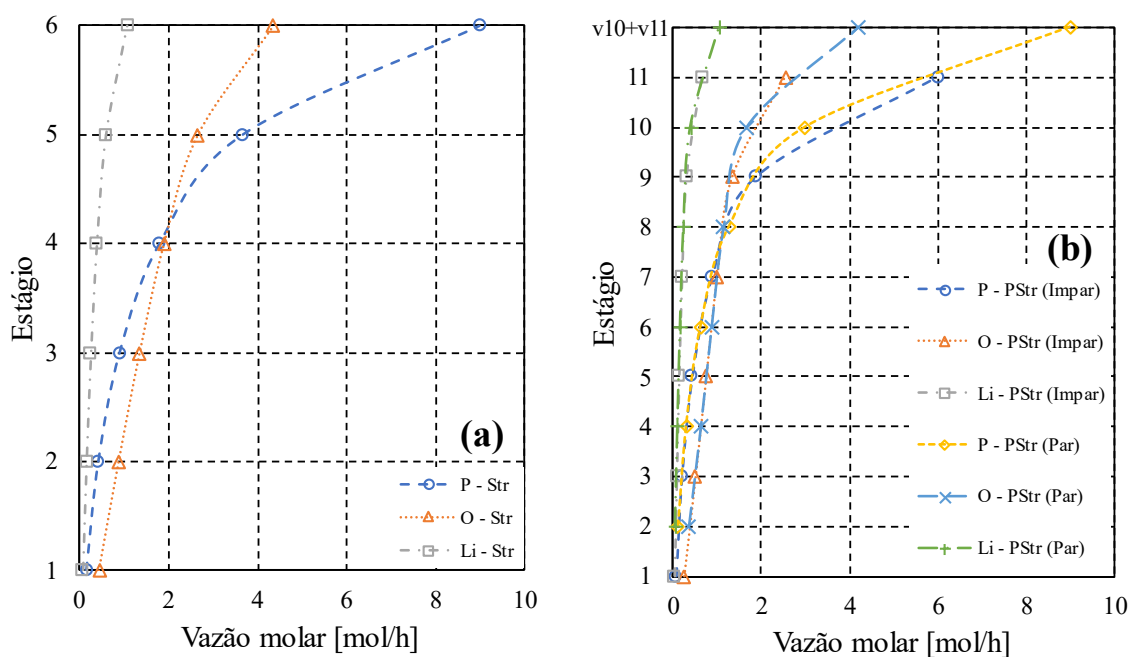
Fonte: elaborada pela autora (2022).

Apêndice 8 - Perfis de vazão molar de tocoferol nas colunas de *stripping* ( $\circ$ ), *parastripping* (estágios ímpares) ( $\Delta$ ), *parastripping* (estágios pares) ( $\square$ ) e produto de topo da coluna de *parastripping* ( $\diamond$ )



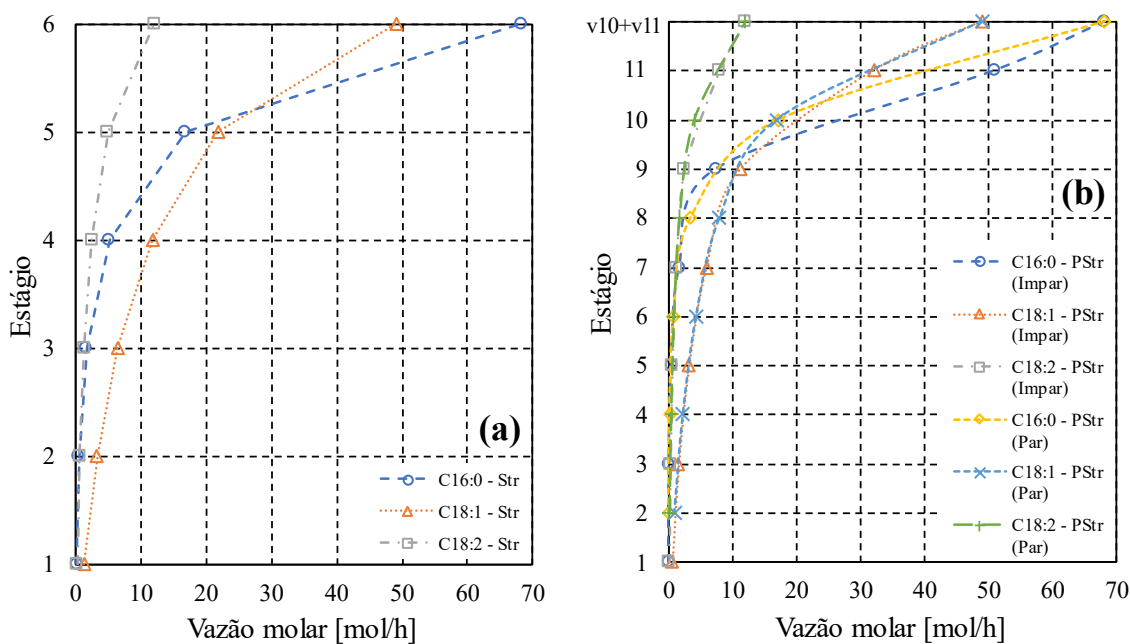
Fonte: elaborada pela autora (2022).

Apêndice 9 - Comparação entre os perfis de cada MAG nas colunas de (a) *stripping* (Str) e (b) *parastripping* (PStr)



Fonte: elaborada pela autora (2022).

Apêndice 10 - Comparação entre os perfis de cada AGL nas colunas de (a) *stripping* (Str) e (b) *parastripping* (PStr)



Fonte: elaborada pela autora (2022).