



# **SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA EXTRAÇÃO POR SOLVENTE COMO ALTERNATIVA NA DESODORIZAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS**

**Palavras-Chave:** Compostos odoríferos, Equilíbrio Líquido-Líquido, Aspen Plus

**Autores(as):**

**Paula Nogueira Penedo dos Santos, FEQ – Unicamp**

**Prof<sup>(a)</sup>. Dr<sup>(a)</sup>. Roberta Ceriani, FEQ – Unicamp**

---

## **INTRODUÇÃO:**

O refino de óleos vegetais desempenha um papel muito importante na indústria alimentícia, cosmética e de biocombustíveis, sendo essencial para garantir a qualidade e a aceitação do produto pelo consumidor. Como parte deste processo, tem-se a etapa de desodorização realizada por esgotamento com vapor sob elevadas temperaturas e alto vácuo para remover principalmente odores, ácidos graxos livres e pesticidas. Embora eficiente, a desodorização é responsável sozinha por 56,3% da energia consumida no refino de óleos vegetais, além de ocasionar perdas de micronutrientes como fitoesteróis e vitamina E e a formação de novas substâncias nocivas, como o 3-MCPD (3-monocloropropano-1,2-diol) (LV et al., 2024).

Nesse contexto, muitas soluções são propostas para substituir o processo de desodorização, sendo a extração por solvente uma opção, pois permite a remoção de solutos indesejáveis em condições mais brandas. Trabalhos prévios investigaram experimentalmente a remoção de compostos odoríferos pela extração com solventes (HOMRICH e CERIANI, 2016; MAY et al., 2016; HOMRICH et al., 2019).

Contudo, o sucesso dessa técnica depende do entendimento detalhado do equilíbrio líquido-líquido (ELL), que rege a distribuição dos compostos entre as fases envolvidas no sistema, de modo a ser possível extrapolar a análise de sistemas para além dos cenários medidos por dados experimentais. Nesse sentido, ferramentas de simulação computacional, como o software Aspen Plus V10, podem oferecer uma abordagem poderosa para a previsão do comportamento de sistemas multicomponentes, desde que os modelos matemáticos empregados sejam validados por dados experimentais confiáveis.

## **METODOLOGIA:**

Inicialmente, a pesquisa dedicou-se à coleta de dados experimentais em trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Propriedades Termodinâmicas (LPT) da Unicamp (HOMRICH e CERIANI, 2016; MAY

et al., 2016; HOMRICH et al., 2019). Os valores reportados foram medidos a 298,15 K e 0,94 MPa para sistemas ternários contendo:

- 1) Óleo de girassol ou soja, representados pelo triglicerídeo (TAG) chamado de LiLiO;
- 2) Aldeídos ou ácidos carboxílicos, sendo estes componentes odoríferos que se deseja extrair;
- 3) Etanol anidro ou dimetilsulfóxido (DMSO), sendo os solventes utilizados para a extração.

O banco de dados gerado foi dividido em 4 categorias a depender do óleo vegetal, do solvente utilizado e do grupo orgânico do soluto, para cada artigo selecionado e os dados selecionados foram: os parâmetros binários de interação do modelo termodinâmico NRTL, para os coeficientes de atividade dos componentes e os valores de composição da mistura inicial e das fases líquidas em equilíbrio. A Tabela 1 lista as 4 categorias consideradas neste trabalho e cada sistema ternário pertencente a cada categoria.

Para a simulação, foi escolhido o bloco “Decanter” do Aspen Plus V10, sendo utilizado para simular processos de separação baseados no equilíbrio líquido-líquido (ELL). No simulador, os parâmetros binários de interação do modelo NRTL de cada sistema foram adicionados para prever a separação das fases. A composição inicial do sistema em mistura foi utilizada como dado de entrada e após a simulação foram obtidos dados de composição para as fases extrato (rica em solvente) e refinado (rica em óleo), em equilíbrio. Estes dados foram comparados analiticamente com os dados de composição das fases em equilíbrio experimentais através do cálculo do desvio médio quadrático (RMSD), também chamado de desvio global como mostra na Equação 1 abaixo:

$$RMSD = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N \sum_{l=1}^P [(w_{i,n}^{I,exp} - w_{i,n}^{I,calc})^2 + (w_{i,n}^{II,exp} - w_{i,n}^{II,calc})^2]}{2NP}} \quad (1)$$

Onde:  $w_i$  é a fração mássica e  $N$  é o número de linhas de ligação em cada sistema,  $P$  é o número de componentes em cada sistema, e os sobrescritos *exp* e *calc* referem-se às composições experimentais e calculadas, respectivamente. Os sistemas que apresentaram valores adequados de RMSD, indicando boa aproximação ou ausência de erros significativos, foram selecionados para a simulação multiestágio.

A simulação multiestágio foi realizada em uma coluna de extração com múltiplos estágios e como variáveis manipuladas no processo, foram investigados o impacto do número de estágios da coluna e da razão solvente/alimentação (S/F) na remoção de compostos odoríferos.

Contudo, antes de serem feitas as simulações, foram analisados os valores de coeficiente de partição ( $K_i$ ) dos sistemas selecionados, que indica a distribuição de um soluto entre duas fases líquidas imiscíveis em equilíbrio. Ele é descrito pela Equação 2 abaixo (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011):

$$K_i = x_i^E / x_i^R \quad (2)$$

Onde  $x_i$  representa a fração molar de soluto presente na fase determinada (extrato ou refinado). Dessa forma, quanto maior o valor de  $K_i$ , mais o soluto prefere a fase extrato, indicando uma maior afinidade dele com o solvente em relação ao diluente. Para os sistemas com o menor e o maior valor de  $K_i$ , foi analisada a influência do número de estágios no processo de extração, permitindo estabelecer uma faixa de valores mínimos e máximos para o número de estágios dentro do conjunto de sistemas

estudados desse trabalho. A simulação foi realizada utilizando o bloco de simulação “Extractor” do Aspen Plus V10, configurado para operações multiestágio contracorrente. Antes da desodorização, os níveis de odores em óleos geralmente são inferiores a 1000 ppm (mg/kg) e podem ser reduzidos para cerca de 200 ppm com processos adequados (MARANGONI, 2020). Dessa forma, a simulação buscou determinar as condições ótimas para atingir esse nível de concentração residual.

A partir dos sistemas ternários simulados em uma coluna de extração, como última etapa dessa pesquisa, para uma representação mais realista do processo, seria simular sistemas multicomponentes, nos quais múltiplos compostos odoríferos coexistem, junto com pesticidas. Para isso, como não há dados experimentais sobre as interações entre os odoríferos e o pesticida, o método UNIFAC baseado no conceito de distribuição de grupos poderia ser utilizado na estimativa dos parâmetros de interação entre os componentes faltantes, permitindo prever o equilíbrio de fases de um sistema com múltiplos solutos e assim, analisar a eficiência do processo de extração de múltiplos solutos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A Tabela 1 abaixo lista as quatro principais categorias consideradas neste trabalho, os resultados obtidos para cada sistema, conforme descrito na seção de metodologia.

*Tabela 1 — Categorias e subcategorias de sistemas e seus desvios globais*

| <b>Categoria de Componentes</b>                              | <b>RMSD reportado<br/>no artigo</b> | <b>RMSD<br/>calculado</b> | <b>K<sub>i</sub>,<br/>médio</b> | <b>Autor</b>                  |
|--|-------------------------------------|---------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| <b>1 Óleo de Girassol + Etanol Anidro + Aldeídos</b>         |                                     |                           |                                 |                               |
| 1.1 LiLiO + Etanol Anidro + n-Hexanal                        | 0,72                                | 0,73                      | 0,52                            | Homrich e<br>Ceriani,<br>2016 |
| 1.2 LiLiO + Etanol Anidro + 2-Nonenal                        | 0,29                                | —                         | —                               |                               |
| 1.3 LiLiO + Etanol Anidro + 2,4-Decadienal                   | 0,23                                | 0,26                      | 0,29                            |                               |
| <b>2 Óleo de Girassol + Etanol Anidro + Ác. Carboxílicos</b> |                                     |                           |                                 |                               |
| 2.1 LiLiO + Etanol Anidro + Ácido Butírico                   | 0,58                                | 0,50                      | 0,86                            | May et al.,<br>2016           |
| 2.2 LiLiO + Etanol Anidro + Ácido Valérico                   | 0,28                                | —                         | —                               |                               |
| 2.3 LiLiO + Etanol Anidro + Ácido Caprílico                  | 0,28                                | 0,39                      | 0,62                            |                               |
| <b>3 Óleo de Soja + DMSO + Aldeídos</b>                      |                                     |                           |                                 |                               |
| 3.1 LiLiO + DMSO + Hexanal                                   | 0,36                                | 0,38                      | 0,19                            | Homrich et<br>al., 2019       |
| 3.2 LiLiO + DMSO + Heptanal                                  | 0,54                                | 0,54                      | 0,07                            |                               |
| <b>4 Óleo de Soja + DMSO + Ác. Carboxílicos</b>              |                                     |                           |                                 |                               |
| 4.1 LiLiO + DMSO + Ácido Butírico                            | 0,29                                | 0,58                      | 1,72                            | Homrich et<br>al., 2019       |
| 4.2 LiLiO + DMSO + Ácido Valérico                            | 0,23                                | 0,23                      | 1,19                            |                               |
| 4.3 LiLiO + DMSO + Ácido Caprílico                           | 0,55                                | 0,64                      | 1,05                            |                               |
| 4.4 LiLiO + DMSO + Ácido Caprílico                           | 0,33                                | 0,46                      | 0,65                            |                               |

A simulação em estágio único demonstrou boa concordância com os dados experimentais para algumas categorias de sistemas, especialmente aqueles com aldeídos, pelas proximidades entre os valores de RMSD encontrados. Contudo, desvios importantes foram observados em outras categorias, como os sistemas com ácidos carboxílicos. Em casos específicos, a simulação não conseguiu reproduzir a formação de fases, indicando possíveis incoerências nos parâmetros reportados nos artigos.

Ainda pela Tabela 1, a análise dos coeficientes de partição mostrou que o DMSO apresentou melhor desempenho na extração de ácidos carboxílicos ( $K_{\text{soluto}} > 1$ ) na comparação com os aldeídos ( $K_{\text{soluto}} < 1$ ). Já o etanol mostrou valores de  $K_{\text{soluto}}$  mais equilibrados entre as classes químicas, embora inferiores a 1. Desse modo, para a simulação da coluna, considerando os sistemas mais e menos difíceis de ocorrer a extração do soluto do óleo, a análise de extração foi conduzida separadamente para os dois solventes, utilizando os sistemas mais representativos: 3.2 (heptanal) e 4.1 (ácido butírico) para DMSO, e 1.3 (2,4-decadienal) e 2.1 (ácido butírico) para etanol, conforme a Tabela 1. Para esses sistemas, foi variado o número de estágios da coluna (N), partindo de 2 estágios, e a razão solvente/alimentação (S/F), partindo de 1.

Os resultados foram analisados em termos da eficiência de remoção de compostos odoríferos, utilizando como métrica a fração mássica de odor na fase refinado (óleo desodorizado).

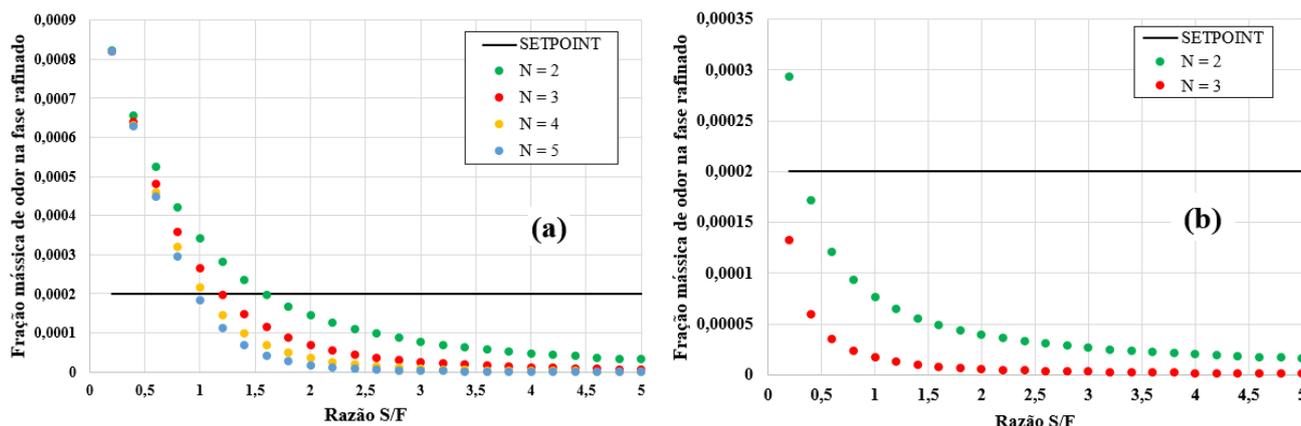


Figura 1 — Resultados da simulação de extração com Etanol Anidro contendo (a) 2,4 Decadienal e (b) Ácido Butírico.

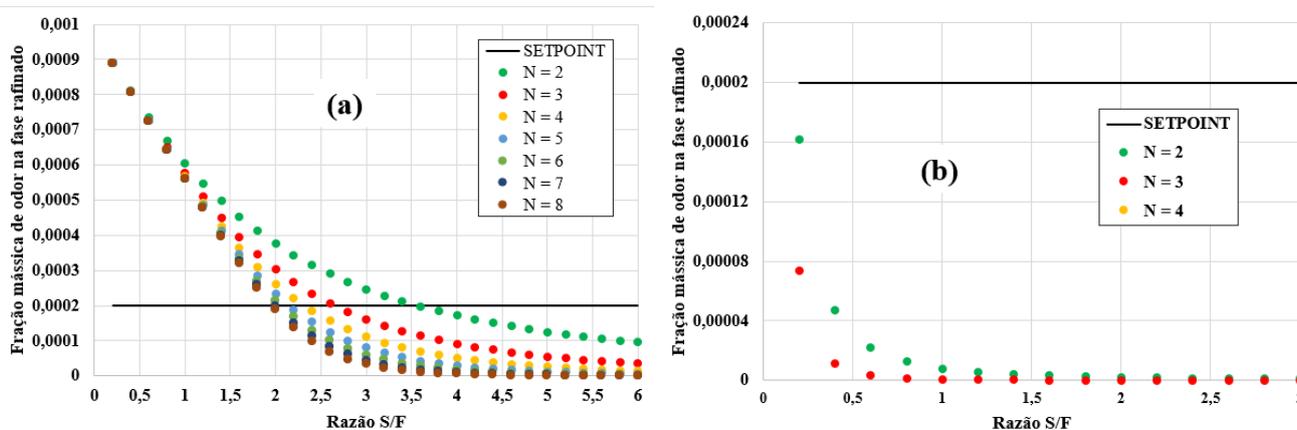


Figura 2 — Resultados da simulação de extração com DMSO contendo (a) Heptanal e (b) Ácido Butírico.

Conforme mostrado na Figura 1(a), o etanol atinge a concentração residual desejada de 2,4-decadienal a partir de 5 estágios com  $S/F = 1$ , enquanto para o ácido butírico, pela Figura 1(b), a meta

é alcançada com apenas 2 estágios e  $S/F > 0,4$ , ou com 3 estágios e  $S/F$  mínimo de 0,2. Já com o DMSO, a Figura 2(a) mostra que a remoção de heptanal requer um maior número de estágios e  $S/F = 2$ , enquanto a Figura 3(b) indica que para o ácido butírico apenas 2 estágios e  $S/F = 0,2$  são suficientes para atingir baixas concentrações residuais. Percebe-se que a maior ou menor remoção dos odores é influenciada tanto pela classe química como pelo tamanho da cadeia do componente odorífero.

Na última etapa do trabalho, buscou-se utilizar métodos preditivos, como o UNIFAC, para estimar parâmetros de interação e simular o equilíbrio de fases em sistemas multicomponentes com odores e pesticidas. Contudo, a complexidade estrutural dos pesticidas mais presentes em óleos vegetais – como o fenantrion – excedeu as capacidades do UNIFAC (nas versões disponíveis no software), que não contemplava certos grupos funcionais, e as tentativas de substituição por grupos similares geraram inconsistências nos balanços atômicos o que inviabilizou as simulações multicomponentes.

## CONCLUSÕES:

Este trabalho investigou por simulação computacional a extração para a remoção de compostos odoríferos em óleos vegetais, validando o uso de modelos termodinâmicos como o NRTL no Aspen Plus. A simulação confirmou a maior afinidade do etanol por aldeídos e do DMSO por ácidos carboxílicos, em concordância com os coeficientes de partição, ressaltando que a eficácia do processo deve considerar também concentração dos compostos voláteis no óleo. Por fim, a tentativa de utilizar métodos preditivos como o UNIFAC para obter parâmetros de interação binária de pesticidas e odoríferos não teve sucesso, evidenciando a necessidade de outras abordagens para dar continuidade à pesquisa para sistemas multicomponentes, uma vez que não há dados experimentais na literatura envolvendo estes compostos.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e ao Centro Paulista de Estudos da Transição Energética (Processos 2021/11380-5 e 2024/03169-0).

---

## BIBLIOGRAFIA

- HOMRICH, P. O. B.; CERIANI, R. Liquid-Liquid Equilibrium Data for the Pseudoternary Model System of Refined Sunflower Seed Oil + (n-Hexanal, or 2-Nonenal, or 2,4-Decadienal) + Anhydrous Ethanol at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, [S. I.], v. 61, n. 8, p. 3069-3076, 2016.
- HOMRICH, P. O. B et al. Liquid-liquid equilibria and density data for pseudoternary systems of refined soybean oil + (hexanal, or heptanal, or butyric acid, or valeric acid, or caproic acid, or caprylic acid) + dimethyl sulfoxide at 298.15 K. *J. Chem. Thermodynamics*, [S. I.], v. 131, p. 149-158, 2019.
- LV, Y.; et al. Removal strategies for the undesirable components from the crude vegetable oils: a review. *Journal of Cleaner Production*, v. 478, 2024.
- MARANGONI, A. G. *Physical Properties of Lipids*. Research Gate, 2020, p. 393.
- MAY, C. P. et al. Pseudoternary liquid-liquid equilibria for refined sunflower seed oil + carboxylic acids + anhydrous ethanol at 298.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, [S. I.], v. 427, p. 297-302, 2016.