

Simulação do processo de desterpenação supercrítica do óleo essencial de laranja

Alex Matilha, Lúcio Cardozo Filho* e Fred Wolff

Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil. *Author for correspondence. e-mail: cardozo@deq.uem.br

RESUMO. O objetivo deste trabalho é simular um processo de extração supercrítica com o *Aspen-Plus*. Os equipamentos para a simulação do processo foram selecionados de acordo com a literatura especializada e envolvem dois vasos de extração, dois reservatórios, seis trocadores de calor, dois separadores e uma bomba, bem como as condições de operação sugeridas para o processo especificamente escolhido. A escolha foi motivada pelo crescente interesse na extração supercrítica com dióxido de carbono, um solvente com algumas características altamente desejáveis: não-tóxicidade, não-inflamabilidade, moderada pressão crítica e baixas temperaturas de ponto de bolha. Os altos custos envolvidos com esse tipo de processo, tendo como principal item o consumo de energia, exigem análises econômicas rápidas. O *Aspen-Plus* representa um instrumento rápido e eficiente para o cálculo da energia envolvida, apesar da limitação de modelos disponíveis no simulador. O método pode ser estendido a processos similares envolvendo outros produtos e condições de operação.

Palavras-chave: *Aspen Plus*, extração supercrítica, óleo essencial de laranja.

ABSTRACT. Simulation of supercritical fluid extraction of orange essential oil.

The aim of this work is a supercritical fluid extraction process simulation with *Aspen-Plus*. Equipments used to simulate the process were selected according to the literature and involve two extraction vessels, two tanks, six heat exchangers, two separators and one pump, as well as suggested conditions to work out the selected process. Trial motivation came from the increasing interest in supercritical fluid extraction with carbon dioxide, a solvent with highly desirable features: non-toxicity, non-flammability, moderate critical pressure and low boiling points. The high costs related to this kind of process, with energy consumption representing the most expensive item, demands for rapid economic analysis. *Aspen-Plus* allows for calculating the involved energy amount in a fast and efficient way, despite the simulator models' limitations. The method may be extended to similar processes involving other products and operating conditions.

Key words: *Aspen Plus*, supercritical extraction, orange essential oil.

O Brasil é um grande produtor de matéria-prima utilizada na obtenção de óleos essenciais, fragrâncias, aromas e especiarias de alto valor agregado. Há duas décadas que a tecnologia de extração com fluido supercrítico (EFSC) é empregada na obtenção destes produtos. Essa tecnologia caracteriza-se pela obtenção de produtos de elevada qualidade, sem os inconvenientes da presença de resíduos de solventes e da alteração das propriedades do extrato, associados aos processos de extração convencionais.

A extração de óleos essenciais, utilizando dióxido de carbono como solvente, ocupa um lugar de destaque nas pesquisas nacionais sobre a tecnologia de fluidos supercríticos (I EESPN, 1994; II EESPN, 1997 e III EESPN, 1999). As razões do crescente

aumento de pesquisas nacionais envolvendo a extração de óleos essenciais com fluidos supercríticos são várias, destacando-se a obtenção de novos produtos a partir da flora abundante e diversificada, a crescente demanda por produtos alimentícios e farmacêuticos de alta qualidade, o excesso de produção de dióxido de carbono e a expectativa de implantação de processos em escala industrial, a curto e médio prazos.

O conhecimento de parâmetros, tais como a solubilidade e a seletividade do óleo essencial no dióxido de carbono e os correspondentes coeficientes de transporte de massa, são de importância fundamental para o projeto e otimização

do processo de extração supercrítica, incluída a análise de viabilidade econômica do mesmo.

Óleos essenciais são misturas complexas de vários componentes, sobre os quais há uma grande escassez de informações experimentais, tornando difícil a análise termodinâmica dos processos de EFSC, sobretudo, quando se leva em conta as altas pressões envolvidas. Grande parte das dificuldades na modelagem de processos de EFSC podem ser contornadas através do uso de equações de estado adequadas para o tratamento termodinâmico dos materiais envolvidos (Cardozo-Filho, 1999).

Dentre as equações de estado disponíveis, as equações cúbicas são atualmente as mais importantes, em virtude da sua forma simples e da variedade de problemas, que podem ser tratados através do seu uso. As equações cúbicas de estado (ECE) de Peng-Robinson e de Soave-Redlich-Kwong têm sido exaustivamente empregadas na modelagem de problemas de equilíbrio de fases. É admirável que, apesar de sua simplicidade, as ECE possam ser usadas para prever o equilíbrio de fases para amplas faixas de temperatura e pressões e para uma grande diversidade de sistemas (Sandler, 1993). As razões expostas são justificativas para o uso corrente das ECE na modelagem termodinâmica de processos de EFSC.

Devido à revolução pela qual a informática passou nas últimas duas décadas, o custo dos computadores está muito mais acessível, permitindo o desenvolvimento de uma série de pacotes computacionais, dentre os quais o *Aspen Plus*, os quais simulam, com eficiência e rapidez, vários processos químicos.

O *Aspen Plus* tem sido muito utilizado na implementação de processos químicos à baixa pressão, mas são poucas as publicações envolvendo a sua aplicação a processos químicos envolvendo altas pressões e mais especificamente a processos de extração supercrítica, usando o dióxido de carbono como solvente.

O presente trabalho objetiva simular, através do *Aspen Plus*, um processo de extração de produtos naturais utilizando como solvente o dióxido de carbono supercrítico ou próximo ao ponto crítico. Será avaliada a capacidade do *Aspen Plus* para simular processos químicos a altas pressões em relação à disponibilidade de propriedades termodinâmicas para espécies químicas puras e misturas, de modelos equações de estado para o cálculo de equilíbrio de fases a altas pressões e de modelos de equipamentos usados em processos de extração supercrítica bem como em relação à robustez dos modelos matemáticos que representam esses equipamentos.

Material e métodos

O processo de extração analisado tem por base o trabalho de Cardozo-Filho (1999) e envolve basicamente a integração de dois vasos de extração, dois reservatórios, seis trocadores de calor, dois separadores e uma bomba, bem como a especificação das correspondentes condições de operação para os produtos naturais selecionados.

Em uma primeira etapa foi concebido o fluxograma do processo de extração supercrítica e especificados os equipamentos necessários. Em seguida, o fluxograma foi implementado no *Aspen Plus*, sofrendo ajustes impostos por limitações de uso do simulador. Finalmente, foram especificadas as condições operacionais de temperatura, pressão, tipo de fase de agregação, correntes de alimentação, modelos termodinâmicos e propriedades termodinâmicas.

Face à complexidade da mistura que constitui o óleo essencial de laranja, uma primeira simulação do processo foi realizada considerando que o óleo é composto apenas por R-limoneno, seu principal componente. Para tanto, foram utilizadas como modelo termodinâmico as ECE de Peng-Robinson e de Soave-Redlich-Kwong com as regras de mistura de vdW1. O uso desse tipo de regra de mistura deveu-se à limitação do simulador em relação aos modelos termodinâmicos disponíveis. Inicialmente, os valores dos parâmetros de interação binária são considerados nulos e posteriormente são usados os valores calculados por Cardozo-Filho (1999), perfazendo um total de quatro simulações.

Em seguida, foram realizadas cinco simulações, considerando a mistura pseudo-binária óleo de laranja/dióxido de carbono, na qual o óleo de laranja é considerado um pseudo-componente com parâmetros que representam aproximadamente a complexidade de sua composição química. Os valores dos parâmetros termodinâmicos do óleo essencial de laranja e dos parâmetros de interação binária usados nas equações de Peng-Robinson e de Soave-Redlich-Kwong para a mistura dióxido de carbono/óleo de laranja são aqueles determinados por Cardozo-Filho (1999) e Stuart et al. (2000). Para cada caso estudado, foi usado o conjunto de propriedades do óleo de laranja e parâmetros de interação binária correspondente ao autor respectivo (Tabelas 1 e 2). Também foram incluídas simulações em que os parâmetros de interação binária são considerados nulos, perfazendo um total de cinco simulações.

Por fim, foi realizada uma simulação com a equação de Peng-Robinson, considerando o óleo essencial de laranja um sistema multicomponente

formado por etanol, terpinol, hexanal, octanal, nonanal, decanal, dodecanal, pineno e R-limoneno. Nesse último caso, tendo em vista os dados disponíveis, apenas três parâmetros de interação binária foram considerados não nulos, a saber: $ka_{ij} = 0,09048$ ($\text{CO}_2/\text{Etanol}$), $ka_{ij} = 0,09482$ ($\text{CO}_2/\text{Pineno}$) e $ka_{ij} = 0,1015$ ($\text{CO}_2/\text{Limoneno}$), todos determinados por Cardozo-Filho (1999).

Tabela 1. Propriedades de componentes puros

Componente	P_c (bar)	T_c (K)	ω	Referência
CO_2	73,82	304,19	0,2276	Cardozo-Filho (1999)
Etanol	61,48	513,92	0,6452	Cardozo-Filho (1999)
α -Terpinol	29,50	635,99	0,7133	Cardozo-Filho (1999)
trans-2,Hexenal	35,94	615,15	0,4199	Cardozo-Filho (1999)
Octanal	27,35	620,10	0,5558	Cardozo-Filho (1999)
Nonanal	24,80	637,67	0,6052	Cardozo-Filho (1999)
Decanal	22,59	651,94	0,6536	Cardozo-Filho (1999)
Dodecanal	18,97	675,98	0,7585	Cardozo-Filho (1999)
α -Pineno	28,90	630,87	0,3242	Cardozo-Filho (1999)
R-Limoneno	27,56	661,11	0,3170	Cardozo-Filho (1999)
Óleo de laranja ^(*)	32,72	699,51	0,3771	Cardozo-Filho (1999)
Óleo de laranja ^(*)	27,49	650,38	0,3918	Stuart et al. (2000)

(*) - pseudo-componente

Tabela 2. Parâmetros de interação binária

Mistura	PR	SRK	Referência
	$ka_{ij} \times 10^2$	$ka_{ij} \times 10^2$	
$\text{CO}_2/\text{Etanol}$	9,048	8,543	Cardozo-Filho (1999)
$\text{CO}_2/\text{Pineno}$	9,482	10,28	Cardozo-Filho (1999)
$\text{CO}_2/\text{d-Limoneno}$	10,15	9,921	Cardozo-Filho (1999)
$\text{CO}_2/\text{Óleo de Laranja}$	10,15	9,921	Cardozo-Filho (1999)
$\text{CO}_2/\text{Óleo de Laranja}$	7,895	n.d	Stuart et al. (2000)

n.d.- não disponível

Na Figura 1, encontra-se representado o fluxograma do processo de extração supercrítica implementado no simulador *Aspen Plus*, e a nomenclatura usada refere-se a:

B - bomba;

V_i ($i=1$ a 7) - válvulas de expansão;

TC_i ($i=1$ a 6) - trocadores de calor casco-tubo;

S_1 e S_2 - separadores;

M_1 e M_2 - misturadores;

Óleo - alimentação do óleo de laranja;

CO_2 - alimentação de dióxido de carbono;

A_1 , A_2 e A_3 - mistura óleo de laranja/ CO_2 sujeita a expansão e aquecimento;

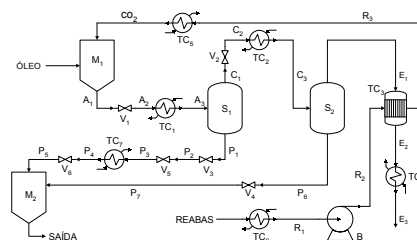
C_1 , C_2 e C_3 - produto leve do separador S_1 sujeito a expansão e aquecimento;

E_1 , E_2 e E_3 - produto leve do separador S_2 sujeito a resfriamento e aquecimento;

REABAS, R_1 , R_2 e R_3 - reabastecimento de dióxido de carbono sujeito a aquecimento;

SAÍDA - retirada do produto da separação em S_1 e S_2 ;

P_i ($i=1$ a 7) - produtos pesados dos separadores sujeitos a expansões e aquecimentos;


Figura 1. Fluxograma do Processo de Extração Supercrítica Implementado no Simulador *Aspen Plus*

Face a problemas não solucionados de convergência, a coluna de extração supercrítica é o único modelo de equipamento não utilizado diretamente da biblioteca do *Aspen Plus*. Para contornar esses problemas, o valor da solubilidade do óleo de laranja em dióxido de carbono, para as condições de operação da coluna de extração, foi calculado usando a metodologia de Cardozo-Filho (1999) para ambas as ECE testadas. A partir de dados sobre a temperatura e a pressão de operação para a coluna de extração, obtém-se a quantidade de CO_2 necessária para solubilizar uma massa de óleo de laranja predeterminada.

Cabe ressaltar que o valor da alimentação do óleo essencial de laranja foi mantido constante, uma vez que a sua variação não influencia os fenômenos físico e químicos do processo de extração supercrítica.

Resultados e discussão

Foram realizadas dez simulações referentes aos casos supracitados. Para visualizar o tipo de resultados obtidos, selecionou-se aleatoriamente um dos casos, evitando com isso a apresentação de um número excessivo de tabelas. Na Tabela 3, encontram-se as condições de operação (fase líquido/vapor, temperatura, pressão e quantidade), especificadas e calculadas para cada corrente indicada no fluxograma da Figura 1.

A partir dos resultados obtidos observa-se que os modelos termodinâmicos selecionados apresentaram desempenho semelhante. Esse resultado já era esperado, uma vez que as duas equações de estado utilizadas costumam apresentar desempenho similar na representação do equilíbrio líquido-vapor. Nota-se também que os resultados para as temperaturas e pressões das correntes são similares, com diferenças mais significativas apenas para as correntes de saída do R-limoneno extraído, para o caso em que são fornecidos os valores dos coeficientes. Isso se deve à

maior precisão que estes proporcionam aos modelos, quando comparados aos resultados calculados sem fornecer os valores dos parâmetros.

Tabela 3. Resultados da simulação referente à mistura R-limoneno/CO₂, usando a equação de Peng-Robinson com o parâmetro $ka_{i,j} = 0,1015$

Corrente	Fase	P (bar)	T (°C)	Massa de óleo (kg)	Massa de CO ₂ (kg)
A ₁	V	150	40	100	11765
A ₂	V	75	28	100	11765
A ₃	V	75	40	100	11765
C ₁	V	75	40	73	11743
C ₂	V	30	-20	73	11743
C ₃	V	30	40	73	11743
E ₁	V	30	40	18	11736
E ₂	L+V	30	-3	18	11736
E ₃	L	30	-13	18	11736
R ₁	L	30	-13	0	11765
R ₂	L	150	-3	0	11765
R ₃	L	150	19	0	11765
P ₁	L	75	40	27	21
P ₂	L	50	25	27	21
P ₃	L	25	3	27	21
P ₄	L	25	30	27	21
P ₅	L	10	19	27	21
P ₆	L	30	40	60	7,5
P ₇	L	10	31	60	7,5
ÓLEO	L	150	40	100	0
CO ₂	V	150	40	0	11765
SAÍDA	L	1	20	82	28,8
REABAS	V	150	40	0	11765

Na Tabela 4, encontra-se um sumário dos resultados obtidos via simulação para todos os casos estudados.

Nos resultados da simulação, considerando o óleo como um pseudo-componente, este foi que apresentou os melhores resultados, maior quantidade de óleo extraído e menor quantidade de gasto energético. Os resultados do gasto energético envolvido desse trabalho são inferiores aos resultados obtidos por Cardozo-Filho (1999). Esse fato deve-se aos métodos aproximados utilizados por

Cardozo-Filho (1999), que, por serem rápidos, são imprecisos.

Conclusão

Quanto aos critérios propostos, os resultados revelam que o pacote computacional *Aspen Plus* é adequado para a simulação da maioria dos equipamentos do processo analisado. A dificuldade encontrada foi em especificar um equipamento disponível em sua biblioteca que simulasse adequadamente a coluna de desterpenação do R-limoneno. Essa mesma conclusão foi apresentada por Takeshi (1999). No entanto, essa limitação pode ser eliminada através da implantação de uma subrotina computacional que permita a simulação adequada da coluna de extração para altas pressões.

A estratégia de simular o processo de extração utilizando apenas o R-limoneno, principal componente do óleo de laranja como soluto, mostrou-se satisfatória, considerando que os produtos naturais são misturas complexas de substâncias químicas e que o *Aspen Plus* não possui uma biblioteca de propriedades termodinâmicas que contemple a maioria dos produtos naturais.

As equações de Peng-Robinson e de Soave-Redlich-Kwong apresentaram o mesmo desempenho na simulação dos equipamentos do presente trabalho. A expectativa do seu uso para outros óleos essenciais é de que o desempenho seja similar.

Apesar de os procedimentos desenvolvidos terem sido aplicados ao óleo essencial de laranja, os mesmos poderão ser usados em processos similares para a extração de outros óleos essenciais.

Tabela 4. Porcentagens do soluto extraído e do CO₂ perdido e energia envolvida nas condições simuladas

Sistema	PR				SRK			
	$ka_{i,j} \times 10^2$	% Soluto Extraído	% CO ₂ Perdido	Q ^(*) (kw)	$ka_{i,j} \times 10^2$	% Soluto Extraído	% CO ₂ Perdido	Q ^(*) (kw)
CO ₂ /d-Li-moneno	0,00	84,0	1,04	3130	0,0	86,38	1,73	3142
CO ₂ /d-Li-moneno	10,15	82,3	0,24	3146	9,921	84,84	0,36	3159
CO ₂ /Óleo de Laranja (pseudo-componente)	0,00	82,2	1,62	2256	0,0	86,53	1,78	2272
CO ₂ /Óleo de Laranja (pseudo-componente)	10,15	93,8	0,29	2274	9,921	94,80	0,34	2293
CO ₂ /Óleo de Laranja (pseudo-componente)	7,90	82,6	0,41	2280	n.d	--	--	--
CO ₂ /Óleo de Laranja	9,05	81,4	0,25	2282	--	--	--	--
(multicomponente.)	9,48	81,4	0,25	2282	--	--	--	--
	10,15	81,4	0,25	2282	--	--	--	--

n.d: -não disponível; (*) -energia envolvida no processo

Referências

- CARDOZO-FILHO, L. *Modelagem da extração supercrítica de óleos essenciais*. 1999. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- SANDLER, S. I. *Models for thermodynamic and phase equilibria calculations*. New York: Marcel Dekker, 1993.
- STUART, G. R. *et al.* High-pressure vapor-liquid equilibrium data for CO₂-Orange Peel Oil. *Braz. J. Chem. Eng.*, São Paulo, v. 7 n. 1, p. 181-189, 2000.
- I EESPN-I ENCONTRO SOBRE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE PRODUTOS NATURAIS, 1, Campinas. *Anais...* Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.
- I EESPN-I ENCONTRO SOBRE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE PRODUTOS NATURAIS, 1, Campinas. *Anais...* Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.
- I EESPN-I ENCONTRO SOBRE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE PRODUTOS NATURAIS, 1, Campinas. *Anais...* Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- TAKESHI, P. M. *Dimensionamento e análise de processos de extração usando fluidos supercríticos*. 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.

Received on September 28, 2001.

Accepted on November 20, 2001.