



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
CENTRO MULTIDISCIPLINAR DE PAU DOS FERROS
CURSO DE BACHARELADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA**

ANDERSON MARCIEL PEREIRA DE SALES

**APLICAÇÃO DA DESTILAÇÃO MOLECULAR PARA A CONCENTRAÇÃO DE
COMPOSTOS EM ÓLEOS VEGETAIS, ESSENCIAIS E DERIVADOS DE
PETRÓLEO:
UMA REVISÃO DA LITERATURA**

**PAU DOS FERROS/RN
2021**

ANDERSON MARCIEL PEREIRA DE SALES

**APLICAÇÃO DA DESTILAÇÃO MOLECULAR PARA A CONCENTRAÇÃO DE
COMPOSTOS EM ÓLEOS VEGETAIS, ESSENCIAIS E DERIVADOS DE
PETRÓLEO:
UMA REVISÃO DA LITERATURA**

Monografia apresentada à Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Bacharel em ciências e tecnologia.

Orientadora: Dra. Tycianne Janyne de Oliveira Cabral

**PAU DOS FERROS/RN
2021**

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

S163a Sales, Anderson Marciel Pereira de.
Aplicação da destilação molecular para a
concentração de compostos em óleos vegetais,
essenciais e derivados de petróleo: uma revisão de
literatura / Anderson Marciel Pereira de Sales. -
2021.
53 f. : il.

Orientadora: Tycianne Janyne de Oliveira
Cabral.
Monografia (graduação) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Curso de Ciência e
Tecnologia, 2021.

1. Destilação molecular . 2. Óleos essenciais.
3. Óleos vegetais. 4. Derivados de petróleo. I.
Cabral, Tycianne Janyne de Oliveira, orient. II.
Título.

ANDERSON MARCIEL PEREIRA DE SALES

**APLICAÇÃO DA DESTILAÇÃO MOLECULAR PARA A CONCENTRAÇÃO
DE COMPOSTOS EM ÓLEOS VEGETAIS, ESSENCIAIS E DERIVADOS DE
PETRÓLEO: UMA REVISÃO DA LITERATURA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado, a Universidade Federal
Rural do Semi-Árido - UFERSA,
Campus Pau dos Ferros, como requisito
para a obtenção do título de Bacharel
Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia.

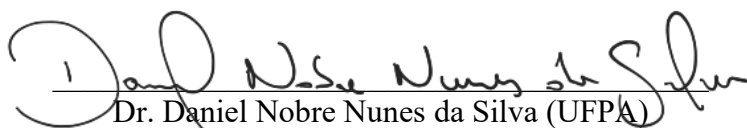
DATA DE APROVAÇÃO 01/06/2021.

BANCA EXAMINADORA

TYCIANNE JANYNNE DE
OLIVEIRA
CABRAL:09381932441

Assinado de forma digital por
TYCIANNE JANYNNE DE OLIVEIRA
CABRAL:09381932441
Dados: 2021.06.02 21:41:47 -03'00'

Prof.^a Dr.^a Tycianne Janynne de Oliveira Cabral (UFERSA)
Presidente



Dr. Daniel Nobre Nunes da Silva (UFPA)

Examinador Externo

ADLLER DE OLIVEIRA
GUIMARAES:07614216458

Assinado de forma digital por ADLLER
DE OLIVEIRA
GUIMARAES:07614216458
Dados: 2021.06.02 21:43:07 -03'00'

Prof. Dr. Ádller de Oliveira Guimarães (UFERSA)
Membro Examinador

AGRADECIMENTOS

Eu agradeço a minha mãe, meu maior exemplo de força e determinação, Alzenate Pereira, por sempre estar ao meu lado, por se dedicar tanto por mim e por sempre se preocupar tanto comigo quando nem mesmo eu estava preocupado.

Ao meu irmão, Abimael Marciel, por ser um dos melhores amigos que eu poderia ter na vida.

Ao meu Pai, Marciel Antônio, por saber que posso contar com ele sempre que possível.

A meus amigos, João Marcos e Pedro Guilherme, por me aguentarem e me ajudarem a rir mesmo quando estou tão cansado e frustrado.

A meus amigos, Mellissa Nogueira e Marcos Roberto, por serem meus grandes companheiros desde o início do curso, sem vocês não teria ido tão longe.

A professora Dra. Shirlene Kelly por todo o conhecimento repassado e por ser uma grande inspiração.

A minha professora e orientadora Dra. Tycianne Janyne por ter aceitado me orientar neste trabalho, pela paciência e acima de tudo, pelo conhecimento.

Resumo

Óleos essenciais, óleos vegetais e derivados de petróleo são substâncias com alto valor agregado e grande número de aplicações, contudo, para que ocorra melhor aproveitamento das substâncias contidas nos mesmos, é necessário que seja alcançada a qualidade desejada. Dessa forma, processos de refino e concentração são usados para obter substâncias de maior pureza e remover componentes indesejados. No entanto, alguns compostos apresentam sensibilidade térmica e correm o risco de sofrerem decomposição ao serem expostos a altas temperaturas. Neste sentido, a destilação molecular se destaca perante outras técnicas, pois possui um processo rápido que utiliza de baixas pressões e baixas temperaturas. O trabalho tem como objetivo realizar um levantamento bibliográfico sobre a aplicação deste método a óleos essenciais, óleos vegetais e derivados de petróleo, visando observar a eficiência de concentração de compostos importantes presentes nos mesmos. Entre os trabalhos estudados a maior parte foi publicado entre os anos de 2005 e 2012. A maioria dos trabalhos tomou como matéria-prima óleos vegetais. Muitas pesquisas analisaram a influência dos parâmetros de temperatura do evaporador e a vazão de alimentação nos processos. Com isso, pode-se perceber que a destilação molecular é eficiente na separação e refinamento de compostos e que pode ser utilizada por suas grandes vantagens, como utilização de alto vácuo e temperatura reduzidas, em relação a outros métodos de separação. Além disso, tendo em vista o menor número de trabalhos voltados a óleos essenciais, um maior estudo voltado a esta área é recomendável.

Palavras-chave: Destilação molecular, Óleos essenciais, Óleos vegetais, Derivados de petróleo.

Abstract

Essential oils, vegetable oils and petroleum derivatives are substances with high value and innumerable applications, however, for the better use of these substances to occur, it is necessary that the desired quality is achieved, so, refining and concentration processes are used to obtain higher purity substances and remove unwanted components. However, some compounds are thermally sensitive and present a risk of decomposition when exposed to high temperatures. In this sense, molecular distillation stands out from other techniques, because it is a fast process that uses low pressures and low temperatures. This work aims to carry out a bibliographic survey on the application of this method to essential oils, vegetable oils and petroleum derivatives, in order to observe the efficiency of concentration of important compounds present in them. Among the works studied, most were published between 2005 and 2012. Most works used vegetable oils as raw material. Many researchers have analyzed the influence of the evaporator temperature parameters and the feed flow in the processes. Thus, it can be seen that molecular distillation is an efficient process in the separation and refinement of compounds and that it can be used for its great advantages, such as the use of high vacuum and reduced temperature, in relation to other separation methods. Other than that, based on the smaller number of works focused on essential oils, a larger study focused on this area is recommended.

Keywords: Molecular distillation, Essential oils, Vegetable oils, Petroleum derivatives.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Formação de uma molécula terpenóide	13
Figura 2 - Exemplos de monoterpenos e sesquiterpenos: acíclico, monocíclico e bicíclico....	14
Figura 3 - Formação de uma molécula de fenilpropanóide	14
Figura 4 - Produção anual de biodiesel em m ³	18
Figura 5 - Esquema simplificado de uma refinaria de petróleo.....	21
Figura 6 - Curva PEV convencional de um tipo de petróleo estabelecida pelos métodos ASTM D 2892 (2001) e ASTM D 5236 (2002)	23
Figura 7 - Esquema simplificado de um destilador molecular de filme descendente.	25
Figura 8 - Ilustração simplificada de um destilador molecular centrífugo.....	26
Figura 9 - Fluxograma metodológico	27
Figura 10 - Quantidades de trabalhos publicados encontrados por ano	36
Figura 11- Percentual em relação ao local de publicação dos trabalhos voltados para a destilação molecular.	37
Figura 12 - Percentual dos tipos de equipamentos de destilação molecular usados nos trabalhos analisados.....	38
Figura 13 - Quantidade de trabalhos de cada substância estudada na destilação molecular. ...	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Capacidade Instalada da Indústria Brasileira de Óleos Vegetais (ton/dia)	17
Tabela 2 - Dados obtidos por meio do levantamento bibliográfico de trabalhos voltados à aplicação da destilação molecular a óleos vegetais, óleos essenciais e derivados de petróleo.	48

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

A	Alimentação
AGL	Ácidos graxos livres
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CENPES	Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
DAG	Diacilgliceróis
DOV	Desodorizado de óleo vegetal
DDOS	Desodorizado de óleo de soja
DMCR	Destilação molecular centrífuga relativa
FAO	Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i>
MAG	Monoacilglicerídeos
MSR	Metodologia de superfície de resposta
P	Pressão
PEV	Ponto de ebulição verdadeiro
RN	Rio Grande do norte

RNA	Redes neurais artificiais
SAP	Saturados, aromáticos e polares
SARA	Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos
SC	Santa Catarina
SP	São Paulo
TC	Temperatura do condensador
TE	Temperatura do evaporador
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	10
2 OBJETIVOS.....	11
2.1 GERAIS	11
2.2 ESPECÍFICOS	11
3 REVISÃO TEÓRICA.....	12
3.1 ÓLEOS ESSENCIAIS	12
3.1.1 Extração de óleos essenciais	12
3.1.2 Constituintes dos óleos essenciais	13
3.1.3 Mercado de óleos essenciais	15
3.2 ÓLEOS VEGETAIS	15
3.2.1 Extração de óleo vegetal bruto.....	15
3.2.2 Refino do óleo vegetal bruto.....	16
3.2.3 Mercado de óleos vegetais	16
3.3 PETRÓLEO	18
3.3.1 Extração do petróleo.....	19
3.3.2 Refino do petróleo	20
3.3.3 Curva PEV.....	21
3.4 DESTILAÇÃO MOLECULAR.....	24
3.4.1 Equipamentos de destilação molecular	25
4 METODOLOGIA.....	26
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
5.1 APLICAÇÃO DA DESTILAÇÃO MOLECULAR	28
5.1.1 Destilação molecular aplicada em óleos essenciais	28
5.1.2 Destilação molecular aplicada em óleos vegetais	29
5.1.3 Destilação molecular aplicada em derivados de petróleo.....	33
5.2 DISCUSSÕES.....	35
5.2.1 Ano de publicação das pesquisas voltadas a destilação molecular	36
5.2.2 Locais das pesquisas realizadas sobre destilação molecular	36
5.2.3 Tipos de destiladores moleculares utilizados.....	37
5.2.4 Matéria-prima utilizada na destilação molecular	38
5.2.5 Principais variáveis estudadas no processo de destilação molecular	39
5.2.6 Comparação entre os resultados obtidos nos trabalhos	40
6 CONCLUSÃO	41
7 REFERÊNCIAS	42
APÊNDICE A.....	48

1 INTRODUÇÃO

A qualidade de uma substância está associada à concentração da mesma em uma mistura, a qual deve ser mantida em valores consideráveis para sua devida aplicação e estudo. No entanto, muitas misturas apresentam concentrações da substância necessária abaixo do desejado, podendo ser necessário o uso de métodos de refino e concentração, contudo, vale ressaltar que não é todo o método que poderá ser aplicado quando se busca obter altos teores de compostos desejáveis.

A destilação é um processo comumente utilizado para realizar a separação compostos em uma mistura, geralmente homogênea, por meio da diferença dos pontos de ebulição das substâncias que a compõem. A mistura é aquecida até uma certa temperatura e os componentes mais voláteis evaporam, em seguida tais compostos passam por um processo de condensação para que retornem ao estado líquido.

No entanto, muitas substâncias são sensíveis às altas temperaturas usadas neste método, acarretando na degradação térmica de compostos durante o processo (BATISTELLA, 1996). Nessas situações, a destilação molecular, também conhecida como destilação de percurso curto, surge como uma método potencial para que se possa separar os compostos evitando a presença de altas temperaturas.

A destilação molecular caracteriza-se como um processo usado para lidar com substâncias termicamente sensíveis, com alto peso molecular e baixa volatilidade. O processo ocorre a alto vácuo, onde a mistura homogênea é posta sobre o evaporador quente para que os componentes mais voláteis (destilado) sejam evaporados e condensados, permitindo sua retirada separada dos menos voláteis (resíduo) (MARTINS, 2005).

Steven (2007 apud, Lopes, 2008) declara que se trata de um poderoso processo de separação, onde as baixas pressões garantem baixas temperaturas o que torna efetivo a separação de certos componentes, como ácidos graxos. Fora isso, este processo ainda possui aplicações em diversas áreas, como farmacêutica, alimentícia, cosmética, petrolífera e entre outras.

Um destilador molecular é caracterizado pela presença de um evaporador, onde a mistura é espalhada com o intuito de constituir uma finíssima camada que facilita a transferência de energia, fazendo com que compostos mais voláteis passem para a fase vapor, retornando rapidamente para a fase líquida, por meio do contato com um condensador. Já nas

periferias do sistema bombas dosadoras e succionadoras são responsáveis pelo alto vácuo e pelo fluxo de material no sistema (SBAITE, 2005).

Tendo em vista o crescente interesse em substâncias de origem vegetal com altas aplicabilidade e ricas em compostos de alto valor agregado como óleos vegetais, obtidos de certas partes das plantas; também se destacam óleos essenciais, compostos voláteis que se destacam tanto por seu alto valor agregado como pelas suas propriedades terapêuticas. Neste conceito, o estudo da destilação molecular se torna viável já que muitos compostos destas substâncias apresentam sensibilidade térmica.

Outro ponto a ser mencionado é o refino de petróleo, pois sendo um composto proveniente de uma fonte não renovável, que possui alto valor agregado e amplo destaque na sociedade atual faz-se necessário um melhor aproveitamento dos compostos presentes no mesmo, para a concentração de compostos desejados no petróleo, podem ser utilizadas baixas pressões e temperatura, como ocorre nos destiladores a vácuo das refinarias.

Diante disso, esse trabalho busca realizar um levantamento de pesquisas realizadas sobre a aplicação da destilação molecular em substâncias com alto valor agregado, com destaque em óleos vegetais, essenciais e compostos derivados de petróleo, uma vez que esse processo opera à alto vácuo e com temperaturas reduzidas, evitando a degradação térmica dos componentes envolvidos.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAIS

Realizar um levantamento bibliográfico sobre o processo de destilação molecular aplicada a óleos essenciais, óleos vegetais e derivados de petróleo.

2.2 ESPECÍFICOS

- Realizar uma pesquisa literária acerca da purificação dos compostos presentes nos óleos vegetais, óleos essenciais e derivados de petróleo utilizando a destilação molecular;

- Realizar uma avaliação dos resultados obtidos por meio da aplicação da destilação molecular, constatando se esse processo demonstra eficiência na purificação dos compostos avaliados.

3 REVISÃO TEÓRICA

A seguir é realizada uma descrição breve sobre conceitos relacionados ao tema do trabalho, possibilitando uma melhor compreensão do assunto e visando reunir informações de outros trabalhos relacionados a este tema.

3.1 ÓLEOS ESSENCIAIS

Morais (2009) define óleos essenciais como misturas complexas de substâncias que apresentam baixo peso molecular e baixa volatilidade que comumente são odoríferas e líquidas. Craveiro e Queiroz (1992) ainda destacam que estes óleos são de alta importância na produção de bens comuns em nosso dia-a-dia, como perfumes, alimentos, cosméticos e até mesmo, remédios.

Também chamados de óleos voláteis, óleos etéreos e essências, são encontrados em bolsas secretoras de plantas e tem a importante função de defendê-las de microrganismos e predadores, garantindo sua sobrevivência. Mais precisamente, estas substâncias se encontram nas folhas, raízes, cascas e entre outros, que varia de grupo para grupo de plantas (HUET, 1991). Moraes (2009) acrescenta que a composição destes óleos é determinada com base na genética da planta de onde eles são extraídos, mas que pode ocorrer biossíntese de compostos diferentes por influências externas, como outras plantas, insetos, microrganismos e outros.

Vale-se dar atenção a capacidade dos óleos essenciais de produzir compostos naturais puros que podem ser empregados na síntese de substâncias de alto valor agregado tornando a produção e estudo em óleos essenciais muito mais relevantes (CRAVEIRO & QUEIROZ, 1992).

3.1.1 Extração de óleos essenciais

A extração de óleos essenciais pode ser realizada por meio de diferentes técnicas, entre as mais comuns destaca-se a hidrodestilação, arraste a vapor, extração por fluido supercrítico e a adição de solventes orgânicos.

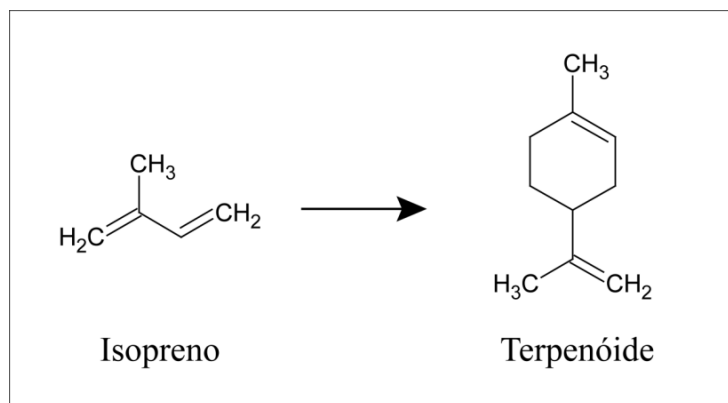
Na hidrodestilação os compostos são submersos em água e aquecidos, o vapor de água arrasta os óleos que com auxílio de um cleverger podem ser obtidos com 1% a 2% de rendimento de óleo essencial (Gomes, 2003). Já no arraste a vapor, o vapor proveniente do aquecimento da água é adicionado a um destilador, onde é colocado a matéria orgânica, após condensação os materiais são separados por diferença de densidade (WATANABE et al., 2006).

A extração supercrítica utiliza fluidos acima dos níveis críticos de pressão e temperatura, este fluido faz com que os componentes presentes na matéria prima sejam solubilizados, além disso, é usada uma válvula de pressão para a descompressão da mistura formada; já adicionando solventes orgânicos é utilizado compostos como hexano, benzeno e outros para extração dos óleos, no entanto a retirada destes posteriormente pode ser difícil (FILIPPIS, 2001; PEREIRA, 2009).

3.1.2 Constituintes dos óleos essenciais

Óleos essenciais são constituídos de uma grande mistura de diversos componentes, havendo predominância de fenilpropanóides e compostos terpênicos, em especial os monoterpenos e os sesquiterpenos (MORAIS, 2009). Donelian (2004) define que terpenóides são produtos da fusão de dois ou mais isoprenos (C_5H_8). Na Figura 1 é apresentada a formação de terpenóides.

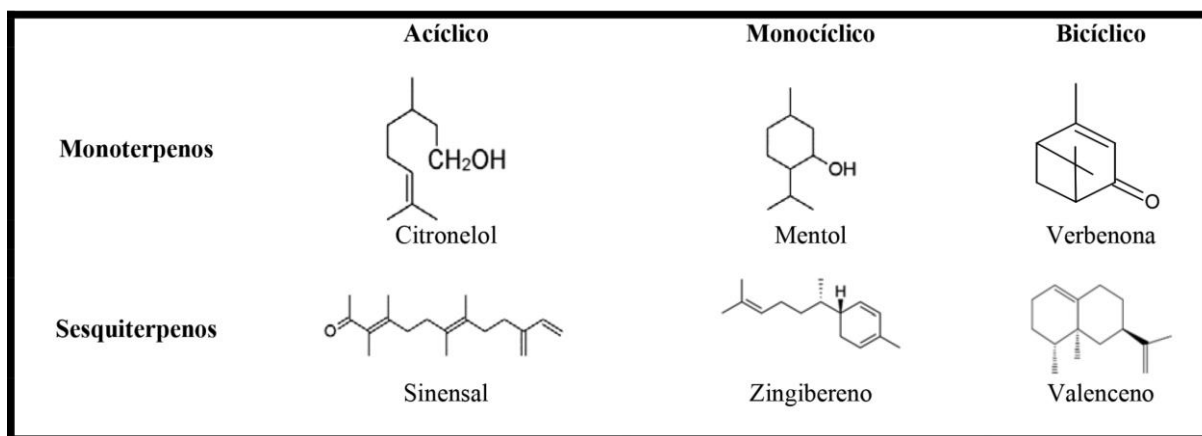
Figura 1- Formação de uma molécula terpenóide



Fonte: Cabral, 2020

Felipe & Bicas (2017) ressaltam que além de ser possível classificar os terpenóides conforme o número de isoprenos que os geram, monoterpênos e sesquiterpênos podem ser subclassificados de acordo com a ciclização da molécula, sendo divididos em acíclicos (com cadeias abertas), monocíclicos e bicíclicos, alguns exemplos destes são apresentados na Figura 2.

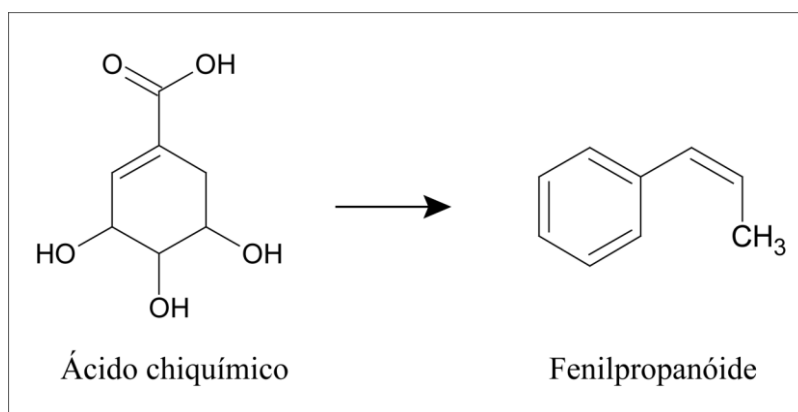
Figura 2 - Exemplos de monoterpênos e sesquiterpênos: acíclico, monocíclico e bicíclico.



Fonte: Felipe & Bicas, 2017

Embora terpênicos estejam em grande presença em óleos essenciais não são eles os principais responsáveis pelo odor e sabor destes. Esta característica está muito mais relacionada à presença dos fenilpropanóides no óleo (SANGWAN et al., 2001), essas substâncias são geradas a partir do ácido chiquímico como mostra a Figura 3.

Figura 3 - Formação de uma molécula de fenilpropanóide



Fonte: Cabral, 2020.

3.1.3 Mercado de óleos essenciais

Bizzo, Hovell & Rezende (2009) descrevem que o Brasil tem lugar de destaque na produção de óleos essenciais, em especial os de origens cítricas, obtidos como subproduto da indústria de sucos. Craveiro & Queiroz (1992) detalham que outros países adquirem esses produtos de forma barata e usando de artifícios como purificação, destilação, preparação de derivados, isolamento de constituintes e modificações químicas melhoram seu preço de mercado. Amaral & Pereira (2019) destacam, com base em dados provenientes do ministério da indústria, comércio exterior e serviços (MDIC), o superávit do mercado de óleos essenciais de mais de US \$300 milhões entre os anos de 2005 e 2015.

3.2 ÓLEOS VEGETAIS

Óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água e ricas em triglicerídeos que são obtidos a partir de vegetais, animais e microrganismos, estes compostos podem ser distinguidos por algumas de suas propriedades, por exemplo, na temperatura ambiente os óleos são encontrados no estado líquido e gorduras no estado sólido (SOLOMONS & FRYHLE, 2012). Além dos triglicerídeos, esses compostos podem conter outras substâncias, como Mono e diglicerídeos, ácidos graxos livres (AGL), fosfolipídeos, esteróis, tocoferóis e vitaminas de gorduras solúveis (FARIA et al., 2002); essas substâncias podem causar alterações em características sensíveis dos mesmos (CABRAL, 2016).

3.2.1 Extração de óleo vegetal bruto

Martins (2005) destaca que "matérias primas como a soja, o algodão e o girassol, após a colheita, podem passar pelos processos de extração e refino a fim de originar um óleo apropriado para o consumo". Jorge (2009) complementa ao falar que pode-se realizar a retirada dos óleos vegetais de diferentes formas, mas as que ganham maior destaque são a extração por prensagem mecânica, que usa de prensas em formas de parafuso que giram sobre um cesto de barras de aço espaçadas permitindo a saída do óleo; e a extração por solvente, que garante, no final, baixo percentual de óleo no farelo, mas que exige a escolha do melhor solvente possível, que posteriormente é retirado e devolvido ao circuito de extração.

Após a extração ser realizada é adquirido um óleo bruto com muitas substâncias indesejáveis que reduzem a qualidade do óleo, que deve ser submetido a processos de refinamento (MARTINS, 2005).

3.2.2 Refino do óleo vegetal bruto

Jorge (2009) define a refinação como um conjunto de etapas que buscam remover componentes indesejados do óleo bruto sem que ocorram grandes perdas de óleo e danos aos tocoferóis, transformando os óleos brutos em óleos comestíveis sem odor ou sabor, os processos de refino que se destacam são a degomagem, neutralização, clarificação e a desodorização.

A degomagem é uma etapa que visa remover do óleo as gomas, substâncias com alta presença de fosfolipídios que causariam um aumento das perdas durante o processo de neutralização (Jorge, 2009), para isso é adicionado água ou certos ácidos ao óleo bruto, buscando formar compostos insolúveis no óleo (MARTINS, 2005).

A neutralização é uma etapa cuja função principal é a remoção de ácidos graxos livres que podem gerar uma série de efeitos desagradáveis aos óleos como a formação de fumaça e espuma no óleo ao ser esquentado (JORGE, 2009). A neutralização ocorre a partir do uso de soda cáustica, carbonato de sódio ou de outros processos (GUNSTONE; PADLEY, 1997). Já na clarificação, é utilizado argilas ativadas constituídas por óxidos para realizar a remoção de corantes naturais presentes nos óleos (JORGE, 2009).

Por fim, na etapa de desodorização busca remover substâncias que causam odor e sabor pouco agradável nos óleos como aldeídos, cetonas, ácidos graxos oxidados e entre outros compostos. Para realização deste processo é utilizado um destilador a vácuo, operando a baixas pressões e temperaturas consideráveis (JORGE, 2009), desta forma, o óleo refinado é retirado pela corrente de fundo e os compostos mais voláteis saem pela corrente de topo, estes constituem um material orgânico chamado de desodorizado de óleo vegetal (DDOV) (MARTINS, 2005).

Martins (2005) ainda destaca que durante o processo de destilação a vapor alguns compostos de alto interesse e valor agregado, como tocoferóis e fitoesteróis, são vaporizados junto a outras substâncias, o que aumenta o interesse na obtenção destes a partir do DDOV.

3.2.3 Mercado de óleos vegetais

Geraldes (2021) aborda que de acordo com a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO) os preços dos dez óleos vegetais mais comercializados mundialmente alcançaram um aumento de 78,3% entre junho de 2020 até janeiro de 2021. Esse aumento se demonstra um ponto muito positivo para países como o Brasil, já que como mostrado na Tabela 1, o Brasil tem alta capacidade instalada para processamento, refino e envase de óleos vegetais em unidades ativas e inativas. Outro ponto a se dar destaque é o crescimento da produção anual de biodiesel, substância que comumente é produzida a partir de óleos vegetais, do início de 2005 até janeiro de 2021 conforme tratado na Figura 4.

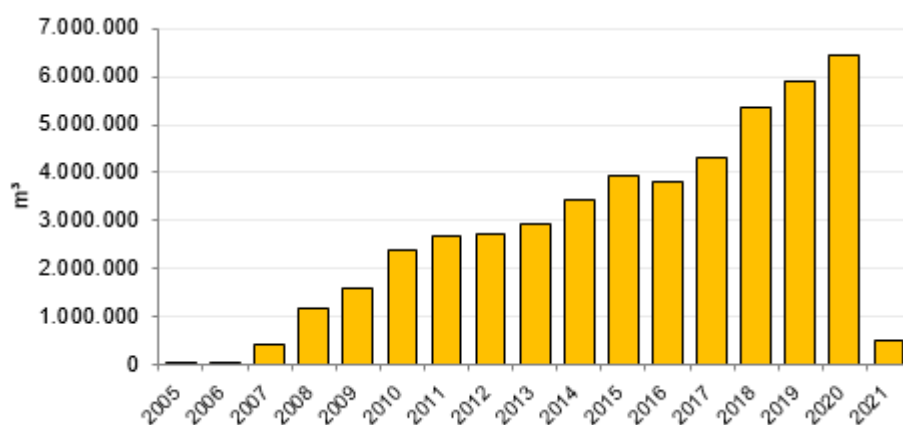
Tabela 1 - Capacidade Instalada da Indústria Brasileira de Óleos Vegetais (ton/dia)

Estado/UF	Processamento (Ton/dia)	Refino (Ton/dia)	Envase (Ton/dia)
Mato Grosso/MT	42.501	3.489	3.108
Paraná/PR	35.940	3.280	2.119
Rio Grande do Sul/RS	30.489	1.020	930
Goiás/GO	26.968	3.093	2.562
São Paulo/SP	14.031	5.060	2.130
Mato Grosso do sul/MS	12.250	408	365
Minas Gerais/MG	9.328	2.206	1.023
Bahia/BA	7.323	1.096	1.018
Piauí/PI	3.050	120	180
Tocantins/TO	2.900	-	-
Santa Catarina/SC	2.200	600	199
Amazonas/AM	2.000	-	-

Maranhão/MA	1.500	300	340
Ceará/CE	1.000	200	-
Rondônia/RO	350	-	-
Pernambuco/PE	-	763	132

Fonte: Adaptada de ABIOVE | Gerência de Economia e Estatística

Figura 4 - Produção anual de biodiesel em m³



Fonte: ANP/ABIOVE - Coordenadoria de Economia e Estatística (2021)

3.3 PETRÓLEO

O petróleo consiste em uma mistura complexa de substâncias orgânicas e inorgânicas com predominância de hidrocarbonetos, porém também apresentam moléculas com heteroátomos em sua estrutura como oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais (LOPES, 2008). Geralmente é retirado da natureza em estado líquido e pode estar acompanhado por água, materiais orgânicos e gases (WINTER, 2007). Ele não se enquadra como uma substância homogênea e uniforme e suas características variam conforme o local que ele é retirado e a quanto tempo ele está ali (MALLMANN, 2010).

Farah (2003 apud Lopes, 2008) destaca que esta substância é constituída por séries de hidrocarbonetos homólogos e mesmo que a composição centesimal varie pouco pode-se apresentar diferentes características físicas, como óleos fluidos e claros com abundância de

frações leves ou óleos escuros e viscosos com abundância de frações pesadas. Pode-se ainda detalhar que quanto maior a presença de carbonos nas moléculas, maior será a viscosidade do petróleo (LOPES, 2008).

Além disso, devido à alta predominância de hidrocarbonetos na composição do petróleo, a classificação dos óleos ocorre de acordo com a presença destes grupos na sua composição (MALLMANN, 2010). Em geral, estes óleos possuem composição em termos de hidrocarbonetos aromáticos e hidrocarbonetos saturados, que se dividem entre parafinas (alcanos) e naftênicos (cicloalcanos) (TISSOT & WELTE, 1978).

3.3.1 Extração do petróleo

O óleo cru ao qual é obtido o petróleo é formado a partir de um acúmulo de matéria orgânica durante milhares de anos em rochas sedimentares submetidos a altas temperaturas e pressões, sem que houvesse oxigênio para que a decomposição rápida da matéria ocorresse.

Para que seja realizada a extração do composto são necessários três processos, o primeiro é a prospecção que se resume a determinar e localizar reservatórios por meio de uma análise do solo; em seguida é feita a perfuração dos poços nas coordenadas devidas, com profundidades que podem alcançar até 6000 metros; por fim, é realizada a extração do óleo cru.

Em terra é encontrado uma camada vapor de alta pressão sobre o óleo, esta pressão faz com que o petróleo seja empurrado com facilidade para fora, mas quando a pressão fica menor são utilizadas bombas de vareta de sucção (bombas cavalo de pau) para realizar a retirada do fluido, porém, no caso do material apresentar alta viscosidade, é injetado vapor d'água aquecido por meio de outro poço cavado; já em mar, a extração é mais complicada necessitando de equipamentos específicos para realizar.

Usando propano é possível separar os asfaltenos e resinas do petróleo cru, em seguida, usa-se a precipitação de parafínicos leves para retirar as resinas dos asfaltenos, já que o primeiro é solúvel nelas e o segundo, não é. Também pode ser realizado primeiro a retirada dos asfaltenos do óleo cru junto a n-hexano e n-heptano e as resinas retiradas posteriormente com a cromatografia líquida em alumina (TISSOT & WELTE, 1978).

O petróleo, extraído diretamente do óleo cru, serve basicamente como óleo combustível, então, para garantir melhor uso desta substância é necessário derivá-la, para tal, o petróleo é submetido ao processo de refino, fazendo-o passar por diversas transformações físico-químicas (MARIANO, 2001; TAVARES, 2005).

3.3.2 Refino do petróleo

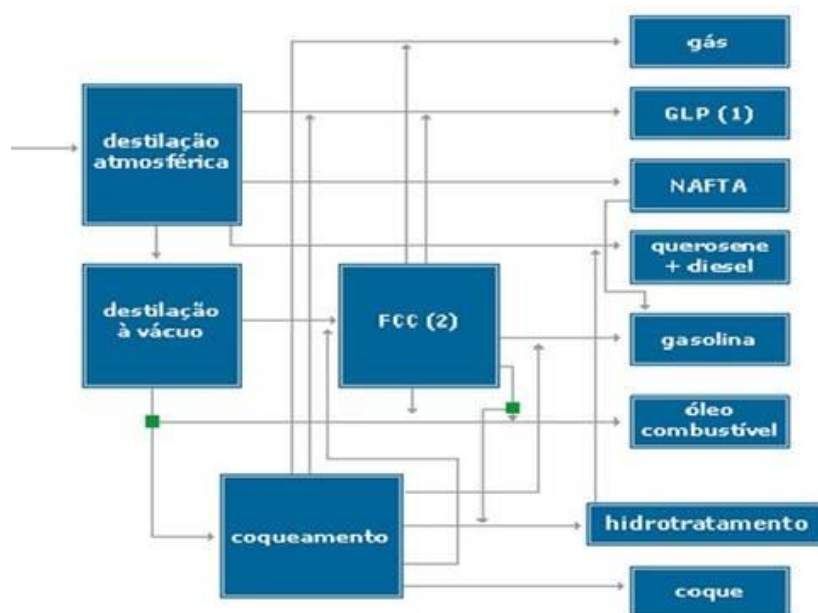
Se torna importante ressaltar que apesar de ser rico em hidrocarbonetos, o óleo cru também contém substâncias denominadas não hidrocarbonetos, destacados pela presença de heteroátomo nas moléculas, dá se destaque aos asfaltenos e resinas, comumente presente nos óleos combustíveis pesados e no asfalto, além disso, também há os compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e metálicos (WINTER, 2007). Lopes (2008) diz que estes não hidrocarbonetos são em geral substâncias contaminantes, que podem vir a atrapalhar no uso dos derivados do petróleo, no entanto, esclarece que mesmo as resinas e asfaltenos possuindo heteroátomos na sua composição, não são considerados contaminantes. Mesmo assim, Tissot & Welte (1978) descrevem que a presença de altas quantidades desses dois podem causar mudanças nas propriedades físico-químicas dos óleos.

Em resumo, o processo de refinamento do petróleo se trata do isolamento de compostos desejados a partir de uma série de benefícios aplicados aos mesmos para que por fim possam ser transformados em produtos importantes para a venda (WINTER, 2007; LOPES, 2008).

Mallmann (2010) descreve que o isolamento de componentes puros é consideravelmente complicado já que outras substâncias apresentam características semelhantes como ponto de ebulição relativamente próximos. Desta forma, se torna essencial o estudo nestas substâncias, suas composições e suas propriedades.

Rocha (2008) ainda acrescenta que a composição do óleo cru varia conforme o local que é encontrado e o tempo de vida da jazida, eles podem ser submetidos a diferentes tipos de processos de refino para conseguir diversos produtos derivados de petróleo, comumente chamados frações de petróleo que podem estar presentes no mesmo processo de refino, assim, existem muitos destes processos para obtenção de diferentes produtos. A Figura 5 apresenta um esquema simplificado da refinaria de petróleo, destacando a destilação atmosférica, destilação a vácuo, o coqueamento e o *Fluid Catalytic Cracking* (FCC), sendo estes dois últimos tipos de craqueamento.

Figura 5 - Esquema simplificado de uma refinaria de petróleo



Fonte: Sítio da ANP, 2009

A destilação atmosférica é um processo primário da refinaria, onde é realizado a separação de diferentes frações de petróleo por meio do ponto de ebulição destas, quanto menor o ponto de ebulição das frações mais próximas do topo da coluna de destilação elas são extraídas para que depois sejam condensados, no entanto, na base da coluna é obtido o óleo pesado com substâncias de alto ponto de ebulição, este material é denominado de resíduo de petróleo atmosférica (MALLMANN, 2010).

Mallmann (2010) descreve que, após a destilação atmosférica, o resíduo de petróleo a vácuo é levado para o processo de destilação a vácuo, nesse processo se utiliza-se baixas pressões e consequentemente baixas temperaturas, pois o resíduo obtido no processo anterior tem maior chance de sofrer degradação térmicas. No fundo da unidade de destilação é obtido o resíduo de petróleo a vácuo que podem ser empregados como combustíveis pesados, asfaltos ou submetidos a um processo de craqueamento.

O processo de craqueamento realiza a quebra de grandes moléculas de hidrocarbonetos em hidrocarbonetos menores com maior valor comercial, existem dois processos de craqueamento: o térmico que utiliza pressões e temperaturas altas e o catalítico que usa catalisadores para romper as moléculas em baixas pressões (MALLMANN 2010).

3.3.3 Curva PEV

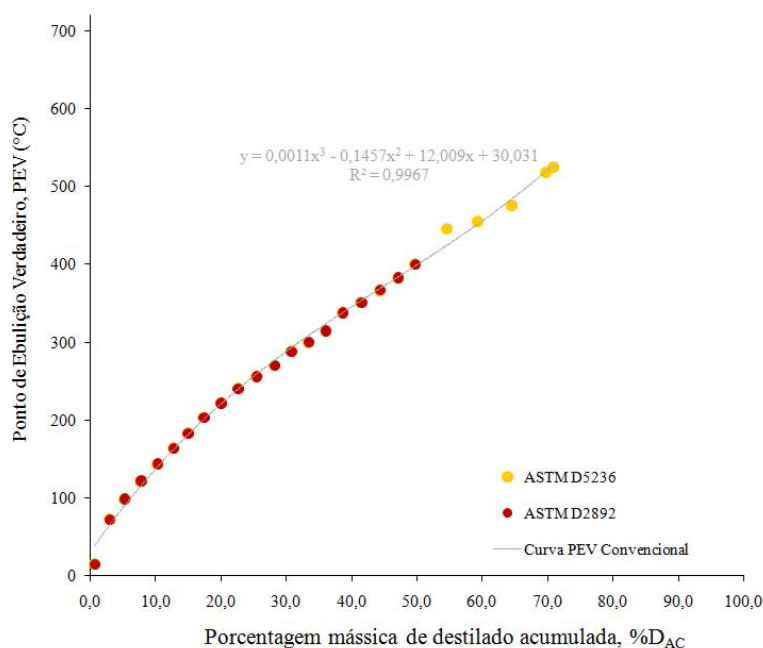
Ponto de ebulição verdadeiro (PEV) se refere a temperatura equivalente, na pressão atmosférica, à temperatura real usada na unidade de destilação, já que devido a degradação térmica do petróleo, estas operam a pressões e temperaturas menores (ROCHA, 2008).

A curva do ponto de ebulição verdadeiro define o rendimento do petróleo submetido ao refino, está relacionado ao percentual mássico de destilado acumulado com determinada temperatura (LOPES, 2008). Rocha (2008) detalha que determinar a curva PEV do petróleo auxilia nas decisões de controle de processos na refinaria e na qualidade dos produtos obtidos, além disso, aborda que até mesmo alterações pequenas na PEV podem afetar o rendimento do óleo usado.

Por meio de dois métodos da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) encontra-se uma boa definição da curva PEV para até 565 °C. O primeiro, ASTM D2892 (2001), é utilizado para que se possa obter destilados com PEV de até 400 °C, neste são usadas pressões de 760 mmHG, 100 mmHG e 2 mmHG; já no segundo método, o ASTM D5236 (2002), utiliza o resíduo de petróleo obtido do método anterior, com PEV maiores que 400°C, e utilizado de pressões reduzidas entre 50 e 0,1 mmHg consegue evitar o craqueamento térmico das substâncias e estender a PEV até 565 °C (ROCHA, 2008; WINTER, 2007).

Com base a estas metodologias é constituída a curva PEV que relaciona determinado PEV com determinado percentual de massa acumulado no destilado, isto quer dizer que para um certo PEV pode-se obter uma quantidade percentual de destilado do petróleo utilizado (ROCHA, 2008). Este fator pode ser observado na Figura 6 que apresenta a curva PEV convencional obtida a partir dos métodos descritos pela ASTM.

Figura 6 - Curva PEV convencional de um tipo de petróleo estabelecida pelos métodos ASTM D 2892 (2001) e ASTM D 5236 (2002)



Fonte: Rocha, 2008

Com base a Figura 6 é possível perceber que a partir do método ASTM D 2892 obtêm-se, como já apresentado, valores de PEV por volta de 400 °C, estes valores são responsáveis por gerar cerca de 50% de destilado acumulado, ou seja, 50% sai no resíduo, já para ASTM D 5236 chega-se a valores de 565 °C de PEV com 70% de destilado acumulado, restando assim 30% de resto que sai pelo resíduo, que correspondem a frações pesadas de petróleo.

Batistella et al. (2005) estudaram cinco tipos de petróleos e buscaram por meio da destilação molecular obter um teor maior de destilado e assim estender a curva PEV, com isso, obteve resultados bastante satisfatórios, estendendo a curva até PEV de 700 °C com boa continuidade dos pontos determinados pelas metodologias da ASTM, valor ao qual extrapolou uma obtenção de cerca de 100% de destilado acumulado. Com isso, Batistella et al. (2005) desenvolveu uma correlação pela qual é possível obter o PEV por meio da temperatura usada no destilador molecular.

$$PEV = 456,4 + 0,1677 \cdot T_{DM} + 1,64 \cdot 10^{-4} \cdot T_{DM}^2 + 4,13 \cdot 10^{-6} \cdot T_{DM}^3(I)$$

Onde, **PEV** corresponde ao ponto de ebulição equivalente e **T_{DM}** equivale a temperatura utilizada no destilador molecular.

3.4 DESTILAÇÃO MOLECULAR

A destilação molecular ou destilação de passo curto se trata de um processo de refino e concentração que ocorre a alto vácuo com baixas pressões e baixas temperaturas, além disso, a taxa e fator de separação não sofrem efeito da fase vapor, fato que ocorre devido ao evaporador e condensador estão separados a uma distância equivalente ao percurso livre médio das moléculas, assim, grande parte das mesmas alcançam o condensador na primeira tentativa, ou seja, não há quase retorno a fase líquida, se tratado de um processo de não equilíbrio (HICKMAN, 1943 apud BATISTELLA, 1996).

Esses equipamentos necessitam que o destilando constitua uma fina camada sobre um evaporador, de forma que facilite a evaporação, fora isso, ainda há a necessidade de fluxo de material no sistema e da formação de alto vácuo, gerado a partir de bombas succionadoras e dosadoras que ocupam a periferia do sistema, enquanto no interior é mantida uma pressão com ordem de 0,001 a 0,0001 mbar (SBAITE, 2005). Desta forma, o processo garante baixas temperaturas por causa da baixa pressão, sendo eficaz para a purificação de moléculas com sensibilidade térmica e que apresentam alto peso molecular (ERCIYES et al., 1987 apud BATISTELLA, 1996).

No entanto, destaca-se que os produtos destilados são arrastados para o sistema de vácuo podendo causar problemas como corrosão e contaminação do meio ambiente, desta forma, muitos destiladores trabalham com ejetores de vapor, garantido a retirada destes gases junto ao vapor, possibilitando a condensação e o tratamento destes na forma líquida (BATISTELLA, 1996)

Perry e Chilton (1980 Apud Batistella, 1996) detalham que o fluxo do destilando no processo é extremamente comportado e que não há convecção por evaporação no processo, outro ponto é a difusão dificultada por causa do alto peso molecular e viscosidade dos materiais envolvidos, tornando-se necessário a renovação mecânica do filme onde há a evaporação, além disso, Para garantir uma alta taxa de transição de calor e pouco contato entre fluido e evaporador é necessário que a área superficial por volume do destilando seja a máxima possível (BATISTELLA, 1996).

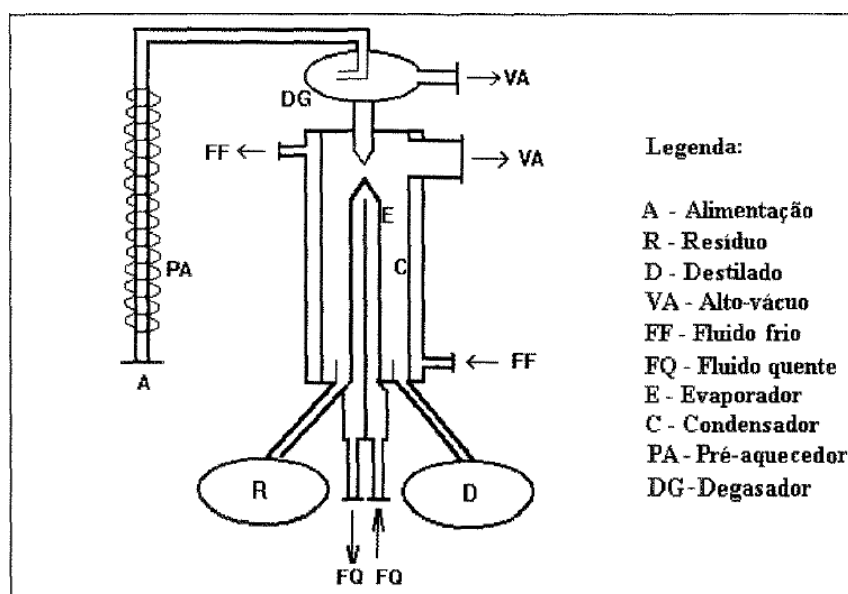
Esse espalhamento do líquido garante que ele forme uma finíssima película sobre o evaporador, na escala de cem micrómetros (CABRAL, 2020), e pode ser realizado de três formas: pela agitação vigorosa do líquido, geralmente por meio de raspadores deslizantes entre o evaporador e o condensador; pelo fluxo gravitacional em cascata ou filme descendente,

usando o apoio da força gravitacional (BATISTELLA, 1996); ou ainda, com apoio da força centrífuga, por espalhamento mecânico do líquido (PERRY e CHILTON, 1980 apud BATISTELLA, 1996).

3.4.1 Equipamentos de destilação molecular

Dois equipamentos de destilação molecular podem ser utilizados, o destilador de filme descendente ou de fluxo em cascata e o destilador molecular centrífugo. A Figura 7 apresenta o equipamento de um destilador molecular de filme descendente. Este destilador utiliza da força gravitacional para realizar o espalhamento do fluido, sendo que em alguns equipamentos são utilizados raspadores para auxiliar neste processo, neste caso, muitos autores se referem a eles como destiladores moleculares de filme agitado (MARTINS, 2005). O fluido destilando é submetido a um aquecido prévio e uma etapa de desgaseificação para que possa ser alimentado ao destilador, ao ser adicionado o fluido escorre pelas paredes do evaporador, que pode ser aquecido eletricamente ou com auxílio de fluido quente, fazendo com que as moléculas mais voláteis sejam evaporadas e vão em direção ao condensador que comumente utiliza a passagem de um fluido frio para realizar condensação, por fim, os fluxos são obtidos na base do destilador por meio das correntes de resíduo (com substâncias menos voláteis) e de destilado (com substâncias mais voláteis) (BATISTELLA, 1996).

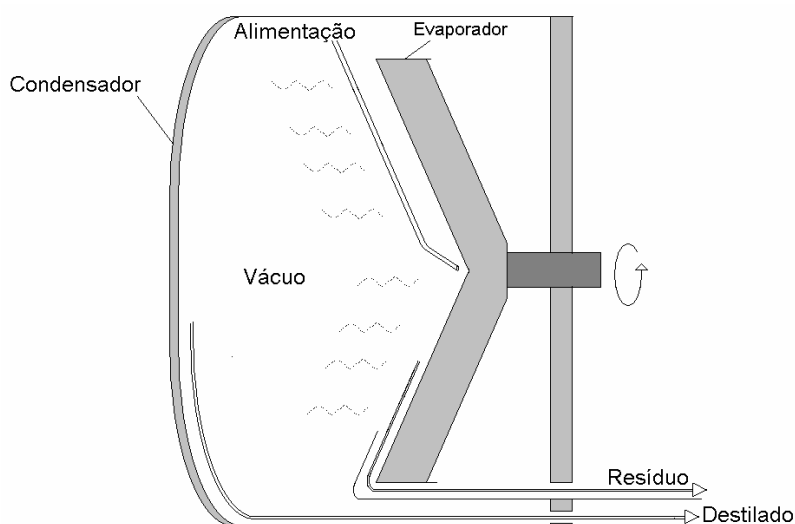
Figura 7 - Esquema simplificado de um destilador molecular de filme descendente.



Fonte: Kawala e Stephan, 1989 apud Batistella, 1996.

A Figura 8 apresenta uma ilustração, de forma simplificada, de um destilador molecular centrífugo. O destilador centrífugo usa a força centrífuga para a distribuição do fluido sobre o evaporador, o condensador do equipamento possui a forma de disco por onde ocorre a passagem de um fluido frio por meio de um chicana, já o evaporador tem a forma de disco cônico movido por um motor elétrico e aquecido por meio de um calefator elétrico. O fluido como no processo anterior é aquecido previamente e desgaseificado antes de entrar na unidade de destilação, em seguida é levado por um tubo até o centro do evaporador onde é espalhado com auxílio da força centrífuga. As moléculas mais voláteis evaporam e as que restam no evaporador são levadas até a ponta do disco por onde são retiradas a partir de calhas, já as que encontram o condensador são carregadas até embaixo do destilador por onde é retirado o destilado (BATISTELLA, 1996).

Figura 8 - Ilustração simplificada de um destilador molecular centrífugo



Fonte: Fregolente, 2006

4 METODOLOGIA

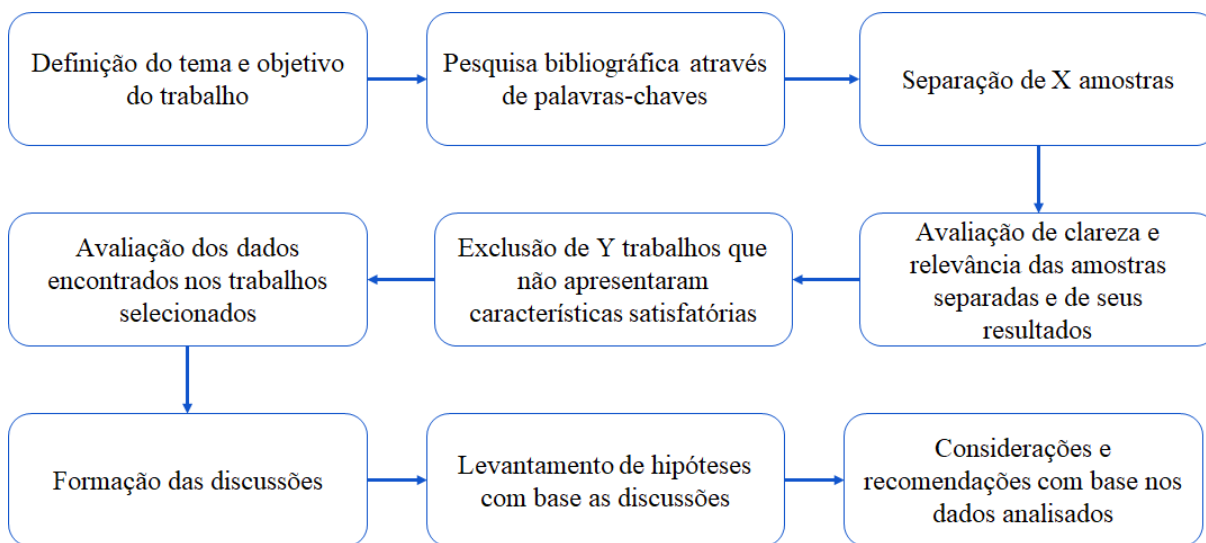
A pesquisa realizada apresenta um caráter do tipo exploratório e descritivo, realizando um levantamento bibliográfico de trabalhos relacionados ao tema abordado com o intuito de estudá-los e verificar os resultados obtidos.

Para realizar a revisão bibliográfica foi utilizada como fonte de pesquisa a ferramenta Google acadêmico utilizando as seguintes palavras-chave na busca: “Destilação molecular”, “Destilação molecular de filme descendente”, “Destilação molecular centrífuga” “Óleos

essenciais”, “Óleos vegetais”, “Petróleo”, “Derivados de petróleo”, “Frações pesadas de petróleo” e “Temperatura de degradação”.

Para o desenvolvimento da pesquisa foi realizado uma sequência gradativa de procedimentos, sendo estes: a definição do tema e objetivo do trabalho, a realização da pesquisa bibliográfica, seleção de trabalhos a serem estudados, uma avaliação de relevância das amostras separadas, junto a uma eliminação de trabalhos que não apresentaram características satisfatórias, seguindo de uma análise dos dados apresentados pelas amostras selecionadas, a elaboração de discussões, o levantamento de hipóteses com base a estas e por fim, a elaboração das considerações finais do trabalho. Este processo é descrito através de um fluxograma na Figura 9.

Figura 9 - Fluxograma metodológico



Fonte: Autoria própria, 2021

A busca por amostras teve interesse em abranger artigos, monografias, dissertações de mestrado, teses de doutorado e livros que abordassem sobre a aplicação da destilação molecular para concentração, refino e separação de substâncias relacionadas a óleos essenciais, óleos vegetais e petróleo. Na avaliação de relevância buscou-se desconsiderar trabalhos que não apresentavam relação às substâncias e ao processo desejado ou que não apresentassem objetivos e resultados pertinentes e claros aos desejados para este trabalho.

A partir da pesquisa foram encontrados um total de 34 trabalhos relacionados a destilação molecular, no entanto após ser realizada análise sobre estes, foram descartados 9 das amostras encontradas, restando 25 trabalhos com dados relevantes e claros para o levantamento bibliográfico realizado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 APLICAÇÃO DA DESTILAÇÃO MOLECULAR

Os trabalhos analisados foram divididos em três categorias conforme a aplicação da destilação molecular: óleos essenciais, óleos vegetais e derivados de petróleo.

5.1.1 Destilação molecular aplicada em óleos essenciais

Cabral (2020) buscou a concentração de patchoulol no óleo essencial de patchouli com o auxílio do destilador molecular de filme descendente de modelo KDL-1 e utilizou-se um planejamento experimental do tipo composto central utilizando a metodologia de superfície de resposta (MSR) e de redes neurais artificiais (RNA). No final, foram obtidos resultados positivos de 74,22% de recuperação de patchoulol pela corrente de resíduo, as condições ótimas obtidas foram: temperaturas de 85 °C e 10 °C no evaporador e condensador, respectivamente e uma velocidade de rotação de 600 RPM.

Galucio (2016) realizou a destilação molecular aplicada ao óleo-resina de copaíba com objetivo de concentração de sesquiterpenos e diterpenos. Utilizou-se para isso duas amostras de óleo de resina de fornecedores distintos e um destilador molecular de filme descendente do modelo KDL 5. Utilizou-se o planejamento experimental para avaliar as variáveis que influenciam na destilação, obtendo como ponto ótimo de operação 100°C no evaporador, 15mL/min de vazão na entrada e $1,0 \times 10^{-3}$ mbar na pressão; a partir destas condições de operações ótimas foram obtidos sesquiterpenos com 98,12% de pureza na corrente de destilado e diterpenos com 99,25% de pureza na corrente de resíduo.

Tovar (2008) buscou realizar a concentração e purificação do citral do óleo do capim-limão usando quatro destilações moleculares sucessivas com o destilador centrífugo da Myers Vacuum Inc.; sendo realizado o planejamento experimental do tipo fatorial completo. Os resultados alcançados mostraram que uma razão D/R de 2,3 obteve-se a melhor concentração do produto desejado. Para uma etapa de destilação foi concentrada duas vezes a concentração inicial de citral, já para três passos de destilação obteve-se concentrações entre 0,9908 g Citral/g amostra até 1,024 g Citral/g amostra; percebeu-se também que para etapas sucessivas de

destilação foram obtidas maiores concentrações de citral com qualidade superior e mais atraente para as indústrias.

Galúcio et. al (2016) utilizou a destilação molecular para realizar a purificação de sesquiterpenos a partir do óleo-resina de copaíba, para isso, foi usado o destilador de filme descendente do modelo KDL 5, UIC-GmbH (Alzenau-hörstein Germany). Como resultado, adquiriu-se, na corrente de destilado, sesquiterpenos com pureza de 98,12% com as seguintes condições de operação: temperatura do evaporador de 100 °C, vazão na alimentação de 15 mL/min e pressão de $1,0 \times 10^{-3}$ mbar. Destaca-se o teor de β -cariofileno, um sesquiterpeno comum do óleo-resina de copaíba que aumentou de 26,32% presente na mistura inicial para 40,15%.

5.1.2 Destilação molecular aplicada em óleos vegetais

Cabral (2016) utilizou um destilador molecular de filme descendente do modelo KDL-1 para a concentração de compostos insaturados no óleo de girassol, utilizando o planejamento experimental do tipo fatorial comum para análise dos dados. Ao fim, foi obtido como melhor como melhor resultado deste processo uma concentração de 82,21% destes compostos na corrente de resíduo por meio de uma temperatura de 90° C no evaporador.

Martins (2005) aplicou a destilação molecular a destilados desodorizados de óleos vegetais (DDOV) provindos da canola e girassol, com intuito de concentrar tocoferóis e fitoesteróis sendo necessário a retirada de outros compostos como ácidos graxos livres (AGL), glicerol e entre outros. Para isso, utilizou-se um destilador molecular de filme agitado, modelo KDL 5, e realizou análise das substâncias que constituíam as amostras do DDOV antes da destilação e das corrente provenientes da destilação a partir da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Foi obtido como resultado para o DDOV proveniente do óleo de girassol uma concentração máxima de tocoferóis de 23,7% na corrente de resíduo com taxa de recuperação de 99,8% utilizando uma temperatura de 120°C e 140°C e vazões superiores a 5 g/min na alimentação; e para o DDOV proveniente do óleo de canola uma recuperação máxima de 99,6% a temperatura de 120°C no condensador e altos valores de vazão na alimentação, no entanto, essas condições de operação não resultam na maior concentração de tocoferóis possível de 14,8%, pois tentar alcançar esta concentração resulta em uma perda de 17,1% de tocoferóis.

Martins (2006) buscou realizar a recuperação e concentração de tocoferóis e fitoesteróis de destilados desodorizados de óleos de soja (DDOS) com auxílio de um destilador molecular

de filme agitado produzido por UIC GmbH do modelo KDL 5, onde foram avaliados a retirada ácidos graxos livres com apenas uma destilação e com destilação sucessiva em cinco estágios de destilação (como alternativa de diminuir as perdas de tocoferóis), onde o resíduo foi submetido novamente a destilação molecular e o destilado foi descartado. A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) foi utilizada para analisar as amostras iniciais de DDOS e das correntes advindas da destilação molecular. Os resultados obtidos mostraram que para a razão D/R de 1,0 foi obtido remoção de 90% dos AGL e para D/R de 1,8 concentram-se 90% dos tocoferóis, desta forma, foi estimado como melhor ponto de equilíbrio entre concentração de tocoferóis e remoção de AGL a razão D/R de 1,3. Já para destilação sucessivas, foram obtidas concentrações maiores de tocoferóis, no entanto, as perdas do mesmo aumentam levemente conforme se aumenta o número de etapas de destilação.

Ito (2007) traz um complemento ao trabalho de Martins (2005; 2006) buscando, como este, realizar uma análise da destilação molecular aplicada aos destilados desodorizados de óleos vegetais (DDOV) de soja, canola e girassol com o intuito de concentrar tocoferóis e fitoesteróis, utilizando um destilador centrífugo e um destilador de filme agitado; como também o uso de uma etapa de destilação e da destilações moleculares sucessivas. Para fazer a análise das amostras dos DDOVs e das correntes de saída dos destiladores moleculares usou-se a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Como resultado percebeu-se que os três tipos de desodorizados apresentaram características semelhantes se tratando da retirada de AGL e da concentração das substâncias desejadas, encontrando-se o ponto ótimo da razão D/R igual a 0,96 com recuperação de 73% dos tocoferóis totais e dos AGL nas correntes de resíduo e destilado, respectivamente. Outros resultados encontrados por este trabalho estão em concordância aos obtidos por Martins (2006).

Fregolente (2006) estudou a obtenção de monoglicerídeos de alta concentração por meio do óleo de soja utilizando um destilador molecular centrífugo. Utilizou-se a CLAE para realizar análise das amostras. Como resultado obteve-se que para uma passo de destilação, adquiriu-se, a partir de uma mistura com 43,6% de monoglicerídeos, teores maiores que 80%, com recuperação por volta de 60%; já para quatro passos, obtiveram teores acima de 96%.

Já Fregolente (2010) buscou desenvolver um processo integrado para a obtenção de monoglicerídeos e diglicerídeos unindo o processo de glicerólise enzimática de óleo de soja e destilação molecular. Para isso foi utilizado um destilador centrífugo de escala laboratorial e um protótipo nacional de destilador molecular centrífugo (processo FAPESP 01/10092-2) (BATISTELLA, 2008). Tanto para o destilador centrífugo de escala laboratorial quanto para o de escala piloto foram obtidas recuperações máximas de 58% de MAG (Monoacilglicerídeos).

No destilador de escala laboratorial foi utilizada uma mistura contendo 22% de MAG e obteve-se uma concentração final de 80% pela corrente de destilado; já para o protótipo nacional obteve-se concentração de 66% de MAG de uma mistura com originariamente 23%.

Perez (2012) buscou realizar a purificação de biolubrificantes, sintetizados a partir da transesterificação do óleo de mamona, com auxílio de um destilador molecular de filme descendente do modelo KDL 5. Duas metodologias de destilações moleculares sucessivas foram usadas, tendo como etapa inicial comum a retirada do álcool em excesso da reação por meio de uma destilação a vácuo realizada no destilador molecular. Esse processo obteve recuperação de 94,86% de álcool na corrente do destilado com a condição de operação de 90 °C na temperatura do evaporador (TE), 20 °C na temperatura do condensador (TC), 10 mL/min de vazão na alimentação (A) e 0,05 mbar de pressão (P). A primeira metodologia, após o processo de retirada do álcool, realizou mais duas destilações, a primeira para retirada do glicerol e a segunda para a extração do éster. Como resultado destas destilações foi obtido 94,86% de recuperação de glicerol na corrente de destilado com condições de operação de TE = 110 °C, TC = 50 °C, A = 10 mL/min e P = 0,05 mbar; e 62,77% de rendimento de biolubrificantes no destilado com pureza de 97,74%, usando TE = 160 °C, TC = 50 °C, A = 10 mL/min e o máximo vácuo no sistema de destilação. Já a segunda metodologia realizou mais uma etapa de destilação, onde foi separada uma mistura de glicerol e biolubrificantes (separados posteriormente por diferença de densidade) de compostos mais pesados. A partir desta chegou-se a 92% de rendimento de éster no destilado com 96,83% de pureza ao final, usando TE = 185 °C, TC = 60 °C, A = 10,8 mL/min e P = 1 µbar.

Rincon (2011) investigou com um destilador molecular centrífugo da Myers Vacuum Inc. o fracionamento do óleo de café e utilizou análises térmicas e reológicas para avaliar as propriedades do óleo. Foi encontrado como ponto de operação ótimo 210°C na temperatura do evaporador e 6 mL/min de vazão na alimentação, obtendo um teor de ésteres diterpênicos de ácidos graxos de 42,8% para uma etapa de destilação e de 38,4% para duas etapas de destilação.

Torres (2004) estudou a aplicação da destilação molecular para a obtenção de tocoferóis a partir do óleo de soja e palma e comparou aos resultados obtidos pela extração supercrítica. Para isso, realizaram-se sucessivas destilações com um destilador molecular de filme descendente e um de centrífugo. Partindo de uma mistura inicial com 8% de concentração de tocoferóis foi percebido a partir do destilador de filme descendente, que para diferentes temperaturas do evaporador, a concentração máxima tendia a 39% ao reduzir a vazão, o mesmo ocorre para o destilador centrífugo onde a concentração converge para 41%. Assim, para ambos foi possível concentrar os tocoferóis cerca de 4x mais, sendo preferido o primeiro por separar

melhor as substâncias desejadas. Por fim, a destilação molecular se provou mais viável que a extração supercrítica pois não utiliza solvente, nem compressores e trocadores de calor; mas a destilação supercrítica ganhou destaque ao se tratar da concentração obtida ao final.

Pinto (2010) buscou extrair carotenos (vitamina A) do óleo de palma por meio da destilação molecular, para isso, utilizou-se três destiladores: o destilador molecular centrífugo Myers-Vacuum, o destilador molecular de filme descendente UIC e o protótipo Nacional de destilador molecular centrífugo. A partir dos experimentos, verificou-se o destilador molecular centrífugo não apresenta bons resultados, enquanto que pelos outros equipamentos foi obtido concentração de carotenos de 25900 ppm e 33037 ppm, pela corrente de resíduo, para o destilador molecular de filme descendente e para o protótipo centrífugo nacional, respectivamente, enquanto que, na corrente de destilado obteve-se concentração de carotenos de 60 ppm para o destilador de filme descendente e 15 ppm para o protótipo nacional. Com os dados experimentais e simulados percebeu-se que as melhores concentrações de carotenóides são obtidas na escala laboratorial com uma temperatura do evaporador de 180 °C e 220 °C e vazões de alimentação entre 0,5 e 0,7 kg/h, já para a escala industrial a vazão de 2 kg/h na escala industrial.

Moraes (1999) buscou estudar a modelagem realizada por Batistella (1996), para isso analisou a simulação por meio do software DISMOL e experimentos realizados com destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo aplicados a óleo de palma, com o intuito de concentrar carotenos (Vitamina A) até cerca de 30000 ppm, e a álcoois de lanolina, buscando purificá-los. Com base a estes experimentos foi analisado que para o óleo de palma a concentração desejada é obtida, partindo de uma mistura com 600 ppm de carotenos, com faixa de temperatura no evaporador de 150 a 180°C e para vazões na alimentação, que variam conforme as temperaturas usadas, entre 0,3 a 1,8 kg/h para o destilador molecular de filme descendente; e com faixa de temperatura no evaporador de 180 a 230°C e para vazões na alimentação, que variam conforme as temperaturas usadas, entre 0,2 a 0,6 kg/h para o destilador centrífugo. Já para álcoois de lanolina obteve-se 80% de recuperação com 220 °C na temperatura do evaporador.

Silva, Oliveira, Caetano (2014) objetivaram o fracionamento de ésteres e outros produtos provindos da destilação molecular do óleo básico de mamona para seu uso como biolubrificante. Para isso utilizou uma unidade piloto de destilador molecular de filme descendente de operação contínua. Com base a este estudo, foi obtido 70% de rendimento mássico para o óleo básico purificado com as condições ótimas de operação de pressão de 0,001 mmHg, temperatura do evaporador de 240 °C e vazão na alimentação de 1 kg/h.

Fregolente et. al (2009) estudaram a destilação molecular aplicada aos produtos da glicerólise enzimática do óleo de soja buscando obter monoacilgliceróis (MAG) destilados e óleo rico em diacilgliceróis (DAG). O equipamento usado foi um destilador molecular centrífugo da marca Myers Vacuum Inc.. O resultado obtido na corrente de resíduo foi o óleo com concentração de 54,03% de DAG e 14,19% de MAG, já na corrente de destilado a maior concentração de MAG obtida foi de 80% a partir de uma mistura com 13,2% de DAG.

5.1.3 Destilação molecular aplicada em derivados de petróleo

Winter (2007) visou realizar um melhor aproveitamento e obter maior qualidade final de resíduos do petróleo nacional por meio da destilação molecular, para isto, foi utilizado o destilador molecular de filme descendente do modelo KDL 5 e dois tipos de resíduos de petróleo com Ponto de ebulição verdadeiro (PEV) de 460°C+ e 540°C+. Foi realizada uma análise das variáveis do destilador a partir da destilação de óleos lubrificantes e do planejamento experimental fatorial estrela completa para os resultados da destilação dos derivados de petróleo. Por meio das correntes obtidas realizou-se a extensão da curva do ponto de ebulição verdadeiro (PEV) das substâncias estudadas, determinou-se o peso molecular e a densidade; e o fracionamento de resíduos por meio dos métodos SARA (para determinar a quantidade de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos de uma amostra) e SAP (Que separa uma amostra em compostos saturados, aromáticos e polares). Obteve-se como resultado que a destilação molecular é uma alternativa favorável na separação dos resíduos de petróleo 460°C+ e 540°C+, adquirindo 27% e 19%, respectivamente, a mais de concentração das substâncias desejadas.

Rocha (2008) buscou expandir a curva PEV de dois resíduos de petróleo (PEV 400°C+ e PEV 550°C+) e refinar óleos lubrificantes a partir do uso de um destilador molecular de filme descendente do modelo KDL 5 UIC-GmbH e de um destilador molecular centrífugo pertencente a LPDS/LOPCA/FEQ/UNICAMP. Utilizou como planejamento experimental o planejamento fatorial completo e o planejamento fatorial de configuração axial para compreender as variáveis atreladas ao processo. Foram utilizados métodos para caracterizar os resíduos de petróleo, como método SARA. Também se realizou a determinação da densidade, a análise elementar, o índice de penetração, o ponto de amolecimento e a destilação simulada (SIMDIS); e uma avaliação da viscosidade cinemática para analisar a valoração dos óleos lubrificantes. Como resultado, mostrou-se que a destilação molecular é um bom método para realizar a extensão da curva PEV e fracionamento de óleos lubrificantes. Os dois derivados de

petróleo usados obtiveram um ganho de porcentagem mássica de hidrocarbonetos pesados de 14,9% e 9,5%.

Santos (2005) realizou um trabalho com o objetivo de empregar a destilação molecular para que seja realizada a extensão da curva PEV. Foi utilizado um destilador molecular de filme descendente do modelo KDL da UIC GmbH (Alemanha) para destilar cinco lubrificantes distintos, quatro resíduos de petróleo 440 °C+ e outros resíduos à vácuo 540 °C+ /565 °C+. Com os resultados obtidos conseguiu-se estender a curva PEV dos derivados de petróleo obtendo 10% a 20% de aproveitamento de óleo cru do qual foram obtidos os resíduos usados.

Celis (2011) utilizou um destilador molecular de filme descendente pertencente ao LOPCA/LDPS/FEQ/UNICAMP como primeiro passo para agregar valor a produtos provindos do resíduo da destilação a vácuo do petróleo (420 °C+, 545 °C+, 560 °C+, 565 °C+). Como metodologia, utilizou-se vazão de alimentação de 500mL/h, pressão de 0,001 mmHg e diferentes temperaturas no evaporador (TE) para retirada de diferentes amostras provenientes das correntes de saída da destilação molecular. Na corrente de resíduo focou-se na obtenção de asfaltenos e na corrente de destilado a obtenção de um óleo com escassez de asfaltenos. As amostras de resíduo estudadas apresentaram teor de 11,047% com TE = 340 °C e de 7,87% e 10,379% com TE = 280 °C (Embora mesma temperatura, mudou-se estratégia de obtenção); já para as amostras provenientes da corrente de destilado, usou-se diferentes derivados de petróleo foi adquirido um teor de asfaltenos menor que 1% para o método de análise SARA.

Tovar (2012) buscou desenvolver o simulador DESTMOL-R com base na destilação molecular centrífuga reativa (DMCR), um processo híbrido e intensificado onde a destilação molecular foi aplicada junto a reação química de craqueamento, visando auxiliar o processamento do óleo cru e frações pesadas para formar produtos de mais fácil manuseio e análise. Por fim, foi obtido como resultado, a partir de resultados simulados e experimentais, que com as condições de operação de 473,15 °C a 483,15 °C no evaporador, 3% m/m de catalisador e 1,473 kg/h de vazão na alimentação atingiu-se uma conversão de compostos mais pesados em substâncias mais leves de óleo na corrente de resíduo entre 15,2% e 41,6% e na corrente de destilado entre 58,4% e 84,9%.

Liñan (2009) visou a caracterização de derivados de petróleo nacional, especificamente duas amostras de resíduos atmosféricos 400 °C+, aplicados a um destilador molecular de filme descendente de série KDL 5, da UIC- GmbH Company. Foi demonstrado que a destilação molecular apresenta vantagem em relação ao aproveitamento dos resíduos atmosféricos em relação a técnicas de separação convencionais, obtendo para a primeira amostra 42% massa e

37% massa para a segunda, enquanto a destilação convencional adquire somente 37% massa e 29% massa para a primeira e segunda amostra de resíduos 400 °C+, respectivamente.

Hernández (2009) teve como objetivo a caracterização de frações pesadas de petróleo nacional utilizando, para isso, um destilador molecular de filme descendente modelo KDL 5 da UIC-GmbH e um destilador centrífugo da Myers vacuum inc.. Foram usados óleos lubrificantes para familiarização com o processo de destilação molecular e com base no resultado deste processo estudou-se as variáveis que influenciam na destilação a partir do planejamento experimental fatorial axial e fatorial completo. Por fim, por meio da destilação foram obtidos ganhos de 17,6% e 17,3% para o resíduo de petróleo 400 °C+ e 565 °C+, respectivamente.

Watanabe (2013) realizou estudo sobre os produtos obtidos da destilação molecular de três resíduos de petróleo com ponto de ebulição equivalente (PEV) de 400 °C+ obtidos da destilação atmosférica e um resíduo com PEV 550 °C+ obtido da destilação a vácuo. O equipamento usado foi um protótipo nacional de destilador de filme descendente (LOPCA/LDPS/VALPET/UNICAMP), o qual teve suas condições operacionais estudadas por meio do planejamento experimental com configuração axial ou estrela. Com a destilação molecular adquiriu-se um maior aproveitamento dos resíduos comparado a destilações convencionais, com ganhos entre 9,7% a 11,6% para os compostos utilizados.

A Tabela 2 presente no APÊNDICE A traz, de forma resumida, as informações sobre o levantamento bibliográfico realizado, abordando sobre o título dos trabalhos, o material estudado, o ano de publicação e os principais resultados.

5.2 DISCUSSÕES

A escolha de óleos essenciais, óleos vegetais e derivados de petróleo neste trabalho está relacionada ao alto valor agregado destes materiais e suas aplicações em diversos setores como farmacêutico e alimentício, no entanto para que se tenha uma aplicação devida é exigido uma boa qualidade destes compostos e derivados.

Nesse contexto, é compreensível o estudo da destilação molecular para obtenção da concentração desejada das substâncias estudadas, já que o processo apresenta algumas vantagens como a redução do risco de degradação térmica por operar a baixas pressões e temperaturas; o tempo é reduzido, já que as moléculas evaporadas alcançam o condensador na primeira ou segunda tentativa e entre outros fatores.

5.2.1 Ano de publicação das pesquisas voltadas a destilação molecular

Por meio do levantamento bibliográfico realizado pode-se perceber uma concentração maior de trabalhos sobre a aplicação da destilação molecular em óleos essenciais, óleos vegetais ou derivados de petróleo entre os anos de 2005 a 2012 com no mínimo 2 trabalhos publicados por ano, enquanto que para o ano de 2009 e 2016 foram encontrados 3 trabalhos publicados, como é tratado na Figura 10.

Figura 10 - Quantidades de trabalhos publicados encontrados por ano

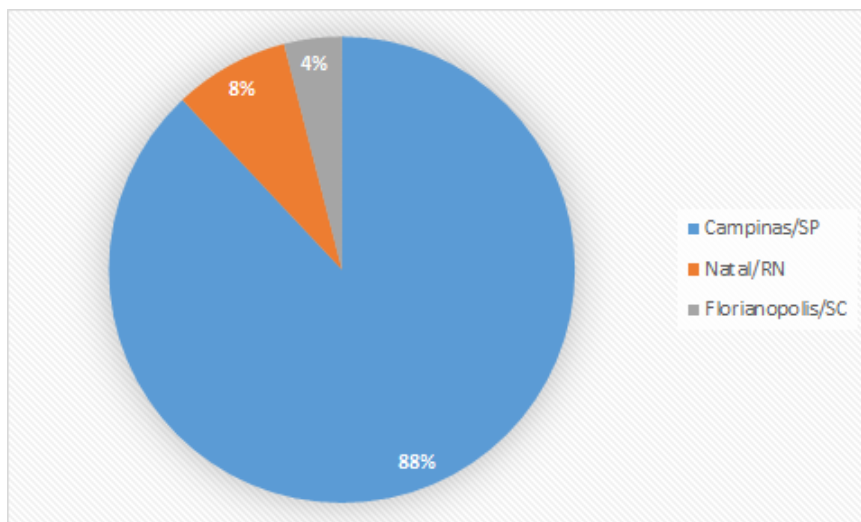


Fonte: Autoria própria (2021)

5.2.2 Locais das pesquisas realizadas sobre destilação molecular

A Figura 11 mostra que cerca de 88% das publicações foram realizadas no município de Campinas em São Paulo (SP). Fato decorrente de que a Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) ter começado a estudar a destilação molecular a mais de duas décadas, abrangendo áreas como modelagem dos equipamentos, desenvolvimento de protótipos e aplicação da destilação molecular. Fora isso, algumas pesquisas receberam o apoio do Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), um grande complexo de pesquisa do mundo.

Figura 11- Percentual em relação ao local de publicação dos trabalhos voltados para a destilação molecular.



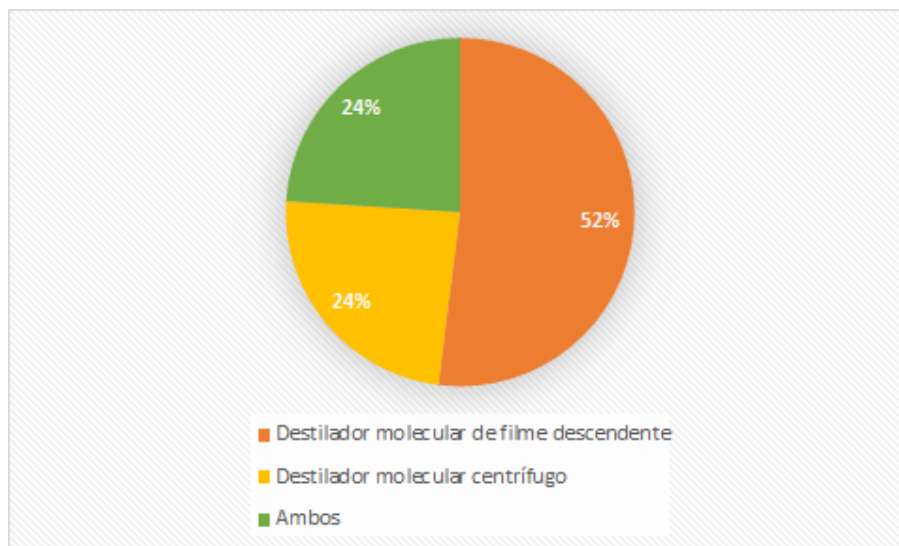
Fonte: Autoria própria, 2021

Além disso, 4% dos trabalhos foram publicados em Santa Catarina (SC) no município de Florianópolis e 8% em Natal do Rio Grande do Norte (RN). Em resumo, uma quantidade bem menor comparado aos trabalhos realizados em São Paulo, que pode estar relacionado a uma disponibilidade recente de equipamentos para os estudos ou a pouco investimento e apoio para estudos nesta área.

5.2.3 Tipos de destiladores moleculares utilizados

A partir da Figura 12 é notado que a destilação molecular de filme descendente foi o principal método de separação utilizado, totalizando mais de 50% dos trabalhos analisados. Enquanto que a destilação molecular centrífuga foi encontrada em 24% dos trabalhos analisados. A combinação dos métodos também foi encontrada e compreende 24% do levantamento realizado.

Figura 12 - Percentual dos tipos de equipamentos de destilação molecular usados nos trabalhos analisados.



Fonte: Autoria própria (2021)

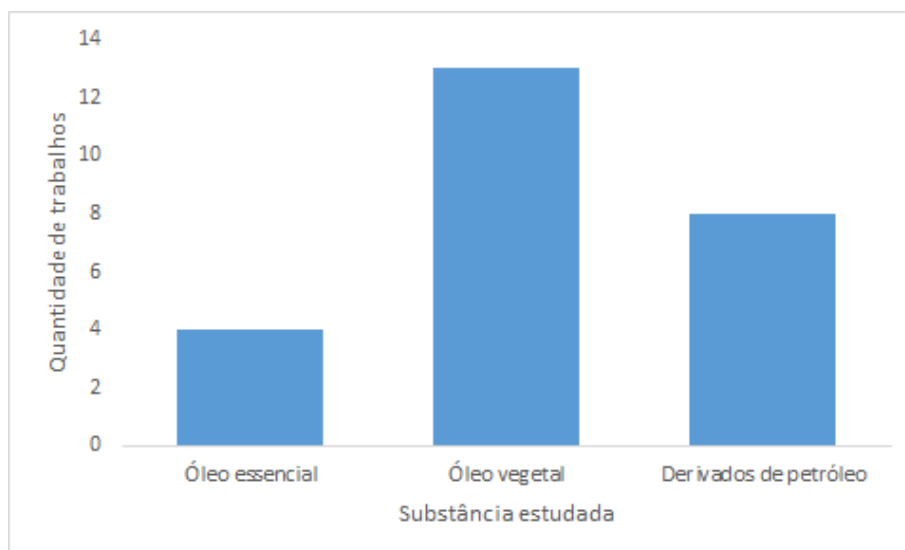
Vale ressaltar que destiladores centrífugos, pelo uso da força centrífuga, obtém uma melhor distribuição uniforme do líquido que destiladores de filme descendente, consequentemente gerando uma maior eficiência na separação de substâncias, além disso, destiladores moleculares centrífugos apresentam tempo de destilação 4 vezes menor que de filme descendentes, essa característica faz com que o fluido em destiladores de filme descendentes apresentem maior contato com o evaporador, o que pode levar a degradação térmica de substâncias mais sensíveis. Em contrapartida, destiladores centrífugos necessitam de maior temperatura para a obtenção de mesma quantidade de destilado que o destilador molecular de filme descendente (BATISTELLA, 1996).

Então, levando-se em consideração todas as vantagens e desvantagens analisadas em cada equipamento, o destilador de filme descendente foi o mais utilizado, possivelmente por utilizar uma menor temperatura ou pela obtenção de resultados não satisfatórios obtidos pelo destilador molecular centrífugo, como mostrado em Pinto (2010). É claro que não se pode descartar a possibilidade de não haver acesso a um equipamento de destilação molecular centrífuga para a realização dos estudos.

5.2.4 Matéria-prima utilizada na destilação molecular

Outro importante resultado é a escolha do material utilizado na destilação molecular. Observa-se a escolha de óleos vegetais como matéria-prima na maior quantidade dos trabalhos analisados, enquanto que óleos essenciais apresentam um número de trabalhos cerca de 3 vezes menor, como é apresentado pela Figura 13.

Figura 13 - Quantidade de trabalhos de cada substância estudada na destilação molecular.



Fonte: Autoria própria (2021)

Esse maior interesse no uso de óleos vegetais nos trabalhos analisados pode ser justificado pela fácil obtenção dos mesmos comparado a outras substâncias como os resíduos de petróleo, tanto relacionado à extração como à forma de serem obtidos. Outro fator importante se deve ao grande número de substâncias de alto interesse que podem ser obtidas a partir dele como tocoferóis, carotenos, biolubrificantes, entre outros.

5.2.5 Principais variáveis estudadas no processo de destilação molecular

Destaca-se que os trabalhos analisados realizaram uma análise da influência das variáveis do destilador sobre as correntes obtidas no processo (resíduo e destilado). Foi obtido como resultado comum que a temperatura do evaporador é a variável com maior influência no processo, seguido da vazão na alimentação. No entanto, outras variáveis não obtêm variações relevantes nas correntes de saída, como é o caso da temperatura do condensador.

O aumento da temperatura do evaporador causa um aumento na quantidade de material saindo pela corrente de destilado, fato esse que ocorre devido a mais substâncias acabarem

passando para a fase vapor devido à alta temperatura (MARTINS, 2005). Já o aumento da quantidade de matéria alimentada no processo causa um aumento da vazão de resíduo. No entanto aumentar a vazão de alimentação pode fazer o equipamento funcionar fora das condições de operação, causando uma queda considerável do destilado, já que o material terá dificuldades de volatilizar (MARTINS, 2005). Assim, foi notado que alguns dos trabalhos estudados buscam por meio de experimentos e simulações o ponto de operação ótimo do equipamento, pelos quais é possível conseguir a substância desejada com uma boa recuperação e/ou alta concentração.

Vale ressaltar que grande parte dos trabalhos voltados a aplicação do destilador molecular em resíduos de petróleo utilizaram óleos lubrificantes para fazer a familiarização com o processo de destilação molecular, fator relacionado ao mais fácil manuseio destes compostos comparado aos estudados.

5.2.6 Comparação entre os resultados obtidos nos trabalhos

Um ponto relevante observado em alguns trabalhos foi a utilização de destilações sucessivas com intuito de conseguir maiores concentrações do que o alcançado com uma única etapa de destilação, esse método se revelou efetivo com acréscimo de perdas pequenas quando comparado a apenas uma etapa. Com base a isso, Martins (2006) descreve que o uso de destilações sucessivas é uma escolha mais viável quando se deseja obter concentrações maiores, mas por questão de custo, uma única etapa de destilação molecular pode ser mais favorável, já que é possível obter uma concentração considerável a partir desta.

É notável que os resultados alcançados pelos trabalhos a partir da destilação molecular obtiveram, em sua maioria, valores satisfatórios que foram de grande importância para que os objetivos desejados em cada trabalho fossem alcançados, comprovando assim a eficácia da aplicação deste processo nas áreas estudadas. Contudo, não é possível definir com clareza qual substância obtém melhores resultados ao ser aplicada ao processo de destilação molecular, já que os trabalhos têm interesses diferentes ou analisam parâmetros diferentes, como por exemplo, trabalhos que têm como matéria prima derivados de petróleo buscam um maior aproveitamento do petróleo, enquanto que trabalhos voltados para óleos essenciais e óleos vegetais buscam, em maioria concentrar certos compostos por meio do processo de destilação molecular. Dando destaque ainda a trabalhos voltados para a obtenção de biolubrificantes,

produto da reação de transesterificação do óleo vegetal, que buscam sua obtenção com maior pureza.

6 CONCLUSÃO

Com base nos dados apresentados é possível entender que o processo de destilação molecular tem grande importância na concentração e refinamento de substâncias, em especial aquelas que são termicamente sensíveis, já que o sistema opera a baixas pressões e temperaturas, evitando assim a degradação térmica da substância estudada.

Com base nos trabalhos estudados sobre a aplicação da destilação molecular a óleos essenciais, óleos vegetais e derivados de petróleo percebeu-se uma quantidade maior de publicações nos anos de 2005 à 2012 com um total de no mínimo duas publicações por ano e um quantidade mais significativa de publicações na área de destilação molecular vinda de Campinas/SP, especificamente da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Também é perceptível que há um enfoque maior na destilação de óleos vegetais e de derivados de petróleo, mesmo que nos trabalhos estudados, todas as substâncias tenham obtido bons resultados para que se pudesse alcançar o objetivo desejado. Outro ponto é que o equipamento de destilação molecular mais utilizado é o de filme descendente, fator possivelmente atrelado às baixas temperaturas usadas no processo.

A maior parte dos trabalhos realizou uma análise das variáveis que influenciavam as correntes de saída do processo de destilação molecular. A partir deste, foi encontrado maior influência da temperatura do evaporador e da vazão na alimentação. Tendo em vista a influência destas variáveis, alguns trabalhos estabeleceram, com base em dados experimentais e simulados, um ponto ótimo de operação visando melhor obtenção dos componentes desejados. Vale destacar que alguns trabalhos que estudavam derivados de petróleo como matéria-prima usaram óleos lubrificantes para fazer esta análise por sua menor viscosidade e mais fácil manuseio.

Além disso, percebe-se que as destilações sucessivas caracterizam-se como um processo efetivo para obtenção de maiores concentrações das substâncias desejadas. No entanto, o uso de mais etapas de destilação podem resultar em um aumento leve nas perdas dos compostos desejados, além de um aumento significativo no custo de aplicação.

Considerando a eficiência do processo de destilação molecular apresentada nos trabalhos analisados conclui-se que ainda são encontrados poucos estudos de sua aplicação,

sendo a maior parte voltada a óleos vegetais e derivados de petróleo, dessa forma, é recomendado que sejam realizados mais estudos sobre este processo, com destaque para a área de óleos essenciais, para uma melhor consolidação dessa área de pesquisa.

7 REFERÊNCIAS

AMARAL, Bianca Cristina dos Santos Oliveira Rolim do; PEREIRA, Maria Cecília. Os óleos essenciais no comércio exterior: indicadores do ano de 2015. **Perspectiva em educação, gestão & tecnologia**, v. 8, n. 15, Jan./Jun. 2019.

BATISTELLA, Cesar Benedito. **Modelagem e simulação de destiladores de filme descendente e centrífugo**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, Campinas - SP, 1996.

BATISTELLA, C. B. et al. Heavy Petroleum Fractions Characterization: A New Approach Through Molecular Distillation, in: Congresso Mercosul De Engenharia Química & 4º Congresso Mercosul De Engenharia E Processos, Rio de Janeiro, 2005. **Anais do 2º encontro da ENPROMER**. Rio de Janeiro: Costa Verde, 2005

BIZZO, Humberto R .; HOVELL, Ana Maria C .; REZENDE, Claudia M .. Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. **Quím. Nova** , São Paulo, v. 32, n. 3, pág. 588-594, 2009. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000300005&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 19 de maio de 2021.

CABRAL, Tycianne Janyne De Oliveira. **Concentração de óleo de girassol em compostos insaturados utilizando destilação molecular**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte - UFRN. Natal - RN, 2016.

CABRAL, Tycianne Janyne De Oliveira. **Otimização da extração e da destilação molecular do óleo essencial de patchouli**. Tese de Doutorado. Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte - UFRN. Natal - RN, 2020.

CELIS, Carlos Alberto Gordillo. **Valoração dos produtos ultrapesados provenientes da destilação molecular do petróleo**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, Campinas - SP, 2011.

CRAVEIRO, Afrânio Aragão; QUEIROZ, Danilo Caldas. Óleos essenciais e química fina. **Química nova**, v. 16, n. 3. p. 224-228, Mai./Jun. 1993.

DONELIAN, Adriana. **Extração do óleo essencial de patchouli pogostemon cablin (blanco) benth utilizando dióxido de carbono supercrítico**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis - SC, 2004.

FARIA, Elaine Alves De et al. Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA. **Eclet. Quím.**, São Paulo, v. 27, p. 00, 2002. Disponível em <https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-46702002000100010&lng=pt&tlng=pt>. acesso em 24 fev. 2021.

FELIPE, Lorena O.; BICAS, Juliano L. Terpenos, aromas e a química dos compostos naturais. **Revista Química nova na escola**, São Paulo, v. 39, n. 2, p. 120-130, 2017.

FILIPPIS, Flavia Molardi De. **Extração com CO2 supercrítico de óleos essenciais de Hon-Sho e Ho-Sho - Experimentos e modelagem**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Porto Alegre - RS, 2001.

FOGAÇA, Jennifer Rocha Vargas. "O que é petróleo?". **Brasil Escola**. Disponível em: <<https://brasilescola.uol.com.br/o-que-e/quimica/o-que-e-petroleo.htm>>. Acesso em 23 de mai. de 2021

FOGAÇA, Jennifer Rocha Vargas. "Exploração e extração do petróleo". **Brasil Escola**. Disponível em: <<https://brasilescola.uol.com.br/quimica/exploracao-extracao-petroleo.htm>>. Acesso em: 23 de mai. de 2021.

FREGOLENTE, Leonardo Vasconcelos. **Obtenção de monoglicerídeos de alta concentração através do processo de destilação molecular**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, Campinas – SP, 2006.

FREGOLENTE, Patrícia Bogalhos Lucente et al. Produção de monoacilgliceróis e diacilgliceróis via glicerólise enzimática e destilação molecular. **Revista Química nova**, Campinas, v. 32, n. 6, p. 1539-1543, 2009.

FREGOLENTE, Patrícia Bogalhos Lucente. **Obtenção de monoglicerídeos de alta concentração através do processo de destilação molecular**. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, Campinas – SP, 2010.

GALÚCIO, Cleyson De Souza. **Valoração do óleo-resina de copaíba a partir da destilação molecular**. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, Campinas – SP, 2016.

GALUCIO, Cleyson De S. et al . RECUPERAÇÃO DE SESQUITERPENOS DO ÓLEO-RESINA DE COPAÍBA A PARTIR DA DESTILAÇÃO MOLECULAR. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 39, n. 7, p. 795-800, Aug. 2016. Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422016000700795&lng=en&nrm=iso>. acesso em 08 de Maio de 2021.

GERALDES, Daniel. Óleos vegetais se valorizaram 78,3% em oito meses. **Editora Stilo**, 2021. Disponível em: <<https://www.editorastilo.com.br/oleos-vegetais-se-valorizaram-783-em-oito-meses/#:~:text=O%20mercado%20global%20de%20%C3%B3leos,valorizaram%20mais%205%2C8%25.>>>. Acesso em: 22 mai. 2021.

GOMES, Fabiana. **Estudo de compostos voláteis do alecrim utilizando as técnicas de microextração em fase sólida (SPME), hidrodestilação e extração com fluido supercrítico (SFE)**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre - RS, 2003.

GUNSTONE, F. D.; PADLEY, F. B. **Lipid Technologies and Applications**. New York: ed. Marcel Dekker inc. 1997

HERNÁNDEZ, Julie Andrea Ballesteros. **Estudo e caracterização de frações pesadas de petróleo obtidas da destilação molecular e definição das propriedades físico-químicas para a modelagem deste processo**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, Campinas - SP, 2009.

HUET, R. CIRAD-IRFA. Óleos cítricos essenciais. **Frutas** , v. 46, n. 4, pág. 501-513, 1º de janeiro de 1991.

ITO, Vanessa Mayumi. **Concentração de tocoferóis e fitoesteróis a partir do destilado desodorizado de óleos vegetais através do processo de destilação molecular**. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, Campinas – SP, 2007.

JORGE, Neuza. **Química e tecnologia de óleos vegetais**. 1. ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2009.

LIÑAN, Lamia Zuñiga. **Modelagem e simulação do processo de destilação molecular e determinação experimental aplicado a resíduos pesados de petróleos**. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, Campinas – SP, 2009.

LOPES, Melina S. et al. Curvas de destilação obtidas pelo processo de destilação molecular (PEV-ponto de ebulição verdadeiro). In: Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e gás, 2007, Campinas. **Anais do 4º encontro da PDPETRO**. Campinas, 2007.

LOPES, Melina Savioli. **Caracterização das correntes do processo de destilação molecular aplicado a frações pesadas de petróleo e desenvolvimento de correlações da curva PEV.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, Campinas - SP, 2008.

MARIANO, Jacqueline Barboza. **Impactos Ambientais no Refino de Petróleo.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro - RJ, 2001.

MARTINS, Patricia Fazzio. **Implantação das metodologias de caracterização e estudo da remoção de ácidos graxos livres dos destilados desodorizados de óleos vegetais por meio da destilação molecular.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, Campinas - SP, 2005.

MARTINS, Patricia Fazzio. **Estudos e experimentos para a concentração de tocoferóis e fitoesteróis por meio da destilação molecular.** Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, Campinas - SP, 2006.

MALLMANN, Evandro Stoffels. **Simulação de destilador molecular de filme descendente para destilar frações pesadas de petróleo.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, Campinas - SP, 2010.

MORAIS, Lila Aparecido Salgado De. Influência dos fatores abióticos na composição química dos óleos essenciais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE OLERICULTURA, 2009, Águas de Lindóia. **Anais do 49º encontro do CBO.** Águas de Lindóia, 2009, p. 4050-4063.

PEREIRA, Cristiane De Souza Siqueira. **Avaliação de diferentes tecnologias na extração do Óleo do Pinhão-manso (*Jatropha curcas* L).** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - UFRJ. Seropédica - RJ, 2009.

PEREZ, Henderson Ivan Quintero. **Desenvolvimento e avaliação de metodologias para purificação de biolubrificantes via destilação molecular de filme descendente.** Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, Campinas - SP, 2012.

PINTO, Luiza Fernanda Rios. **Estudo do processo de destilação molecular para a obtenção de β -caroteno (pró-vitamina A) a partir do óleo de palma.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, Campinas - SP, 2010.

RINCON, Melvin Aroldo Duran. **Fracionamento do Óleo de Café Verde por Destilação Molecular**. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, Campinas - SP, 2011.

ROCHA, Rodrigo Santos. **Determinação Experimental de Correntes do Processo de Destilação Molecular de Resíduos de Petróleo e Extensão da Curva PEV**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, Campinas - SP, 2008.

SANGWAN, N. S.; FAROOQI, A. H. A.; SFIABIH, F.; SANGWAN, R. S. Regulation of essential oil production in plants. **Plant Growth Regulation**, v. 34, p. 3-21, 2001.

SANTOS, Paula Sbaite Duarte dos. **Extensão da curva de ponto de ebulição verdadeiro para petróleos pesados nacionais através do processo de destilação molecular**. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, Campinas - SP, 2005.

SILVA, J. A. C.; OLIVEIRA A. H. S.; CAETANO A. C. R.. Purificação de óleo básico de mamona para formulação de biolubrificantes utilizando destilação molecular. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014, Florianópolis. **Anais do 20º encontro da COBEQ**. Florianópolis, 2014.

SOLOMONS, T. W. GRAHAM; FRYHLE, CRAIG B. **Química orgânica**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

TAVARES, Marina Elisabete Espinho. **Análise do refino no Brasil: Estado e perspectivas – Uma análise Cross-Section**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro - RJ, 2005.

TISSOT, B. P., WELTE, D. H., **Petroleum Formation and Occurrence: A new approach to oil and gas exploration**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1978.

TORRES, Elenise Bannwart De Moraes. **Avaliação do processo de destilação molecular para obtenção de produtos de alto valor agregado**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, Campinas - SP, 1999.

TORRES, Elenise Bannwart De Moraes. **Estudos dos processos de destilação molecular para a obtenção de alfatocoferol (vitamina E) e de extração supercrítica para a obtenção de alfatocoferol e beta-caroteno (pró-vitamina A)**. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, Campinas - SP, 2004.

TOVAR, Laura Plazas. **Purificação do óleo essencial de “cymbopogon citratus” para a concentração de citral utilizando a destilação molecular.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, Campinas - SP, 2008.

TOVAR, Laura Plazas. **Modelagem e Simulação do Processo de Destilação Molecular Centrífuga Reativa: Desenvolvimento, Avaliação e Aplicação para o “Upgrading” de Frações Pesadas de Petróleo.** Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, Campinas - SP, 2012.

WATANABE, Erica Roberta Lovo Da Rocha. **Valoração de frações pesadas de petróleo utilizando protótipo nacional de destilador molecular.** Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, Campinas - SP, 2013.

WATANABE, C. H. et al. Extração de óleo essencial de menta (*Mentha arvensis* L.) por destilação por arraste a vapor e extração com etanol. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Botucatu - SP, v.8, n.4, p. 76-86, 2006.

WINTER, Alessandra M. **Caracterização de frações ultra-pesadas de petróleo nacional por meio do processo de destilação molecular.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, Campinas - SP, 2007.

APÊNDICE A

Tabela 2 - Dados obtidos por meio do levantamento bibliográfico de trabalhos voltados à aplicação da destilação molecular a óleos vegetais, óleos essenciais e derivados de petróleo.

Títulos dos trabalhos	Material de estudo	Ano de publicação	Principais resultados
Otimização da extração e da destilação molecular do óleo essencial de patchouli	Óleo essencial	2020	Recuperação de 74,22% de patchoulol na corrente de resíduo.
Concentração de óleo de girassol em compostos insaturados utilizando destilação molecular	Óleo vegetal	2016	Concentração de 82,21% dos compostos insaturados desejados na corrente de resíduo.
Caracterização de frações ultra pesadas de petróleo nacional por meio do processo de destilação molecular	Derivados de petróleo	2007	Ganho de concentração de 27% e 19% das substâncias desejadas.
Determinação Experimental de Correntes do Processo de Destilação Molecular de Resíduos de Petróleo e Extensão da Curva PEV	Derivados de petróleo	2008	Ganhos de concentração mássica de hidrocarbonetos pesados de 14,9% e 9,5% para os dois derivados de petróleo usados.
Recuperação de sesquiterpenos do óleo-resina de copaíba a partir da destilação molecular	Óleo essencial	2016	Sesquiterpenos com pureza de 98,12% na corrente de destilado com teor de β -cariofileno de 40,15%.

Valoração do óleo-resina de copaíba a partir da destilação molecular	Óleo essencial	2016	Sesquiterpenos com 98.12% de pureza na corrente de destilado e diterpenos com 99,25% de pureza na corrente de resíduo.
Purificação do óleo essencial de “cymbopogon citratus” para a concentração de citral utilizando a destilação molecular	Óleo essencial	2008	Dobrou-se a concentração de citral inicial com um passo de destilação e obteve-se concentrações entre 0,9908 g Citral/g amostra até 1,024 g Citral/g amostra com três passos; além disso, percebeu-se também que para etapas sucessivas de destilação foram obtidas maiores concentrações de citral.
Implantação das metodologias de caracterização e estudo da remoção de ácidos graxos livres dos destilados desodorizados de óleos vegetais por meio da destilação molecular	Óleo vegetal	2005	Para o desodorizado de óleo de girassol foi obtido a concentração máxima de tocoferóis de 23,7% na corrente de resíduo com taxa de recuperação de 99,8% e para o desodorizado de óleo de canola, chegou-se a recuperação máxima de 99,6%, no entanto a concentração máxima de tocoferóis possível de 14,8% é acompanhada de uma perda de 17,1% de tocoferóis.
Estudos e experimentos para a concentração de tocoferóis e fitoesteróis por meio da destilação molecular	Óleo vegetal	2006	Concentração de 90% de tocoferóis para D/R de 1,8 e remoção de 90% de ácidos graxos livres para D/R de 1,0. Para destilações sucessivas obteve-se concentração de tocoferóis maior, mas perdas semelhantes a de uma etapa de destilação.

Concentração de tocoferóis e fitoesteróis a partir do destilado desodorizado de óleos vegetais através do processo de destilação molecular	Óleo vegetal	2007	Encontrou-se características semelhantes para os três tipos de desodorizados, obtendo para razão D/R de 0,96 uma recuperação de 73% dos tocoferóis totais e dos ácidos graxos livres nas correntes de resíduo e destilado, respectivamente.
Produção de monoacilgliceróis e diacilgliceróis via glicerólise enzimática e destilação molecular	Óleo vegetal	2009	Concentração de 54,03% de DAG e 14,19% de MAG para o óleo obtido na corrente de resíduo e concentração de 80% de MAG obtida de uma mistura com 13,2% de DAG na corrente de destilado.
Obtenção de monoglicerídeos de alta concentração através do processo de destilação molecular	Óleo vegetal	2006	Teores maiores que 80% de monoglicerídeos, com recuperação por volta de 60% com um passo de destilação e teores acima de 96% com quatro passos.
Desenvolvimento e avaliação de metodologias para purificação de biolubrificantes via destilação molecular de filme descendente	Óleo vegetal	2012	Primeira destilação: recuperação de 94,86% de álcool em excesso na corrente do destilado; Primeira metodologia: recuperação e 94,86% de glicerol na corrente de destilado rendimento de 62,77% de biolubrificantes no destilado; Segunda metodologia: rendimento de 92% de éster com 96,83% de pureza.

Obtenção de monoacilglicerol de alta concentração através de glicerólise enzimática e destilação molecular	Óleo vegetal	2010	Destilador centrífugo de escala laboratorial: recuperação de 58% de MAG com concentração de 80% na corrente de destilado Destilador centrífugo de escala piloto: recuperação de 58% de MAG com concentração de 66% de MAG.
Fracionamento do Óleo de Café Verde por Destilação Molecular	Óleo vegetal	2011	Teor de ésteres diterpênicos de ácidos graxos de 42,8% para uma etapa de destilação e de 38,4% para duas etapas de destilação.
Purificação de óleo básico de mamona para formulação de biolubrificantes utilizando destilação molecular	Óleo vegetal	2014	Rendimento mássico de 70%.
Estudos dos processos de destilação molecular para a obtenção de alfatocoferol (vitamina E) e de extração supercrítica para a obtenção de alfatocoferol e beta-caroteno (pró-vitamina A)	Óleo vegetal	2004	Concentração de 39% e 41% para o destilador molecular de filme descendente e para o centrífugo, respectivamente, obtendo 4x o valor inicial.
Estudo do processo de destilação molecular para a obtenção de β -caroteno (pró-vitamina A) a partir do óleo de palma	Óleo vegetal	2010	Não obteve-se resultados satisfatórios com o destilador centrífugo de escala laboratorial. No entanto, a concentração obtida, na corrente de resíduo, foi de 25.900 ppm e 33.037 ppm de carotenos para o destilador de filme descendente e para o protótipo nacional centrífugo,

			respectivamente. Enquanto que na corrente de destilado foi obtido 95% dos ésteres com concentração de carotenos de 60 ppm para o de filme descendente e 15 ppm para o protótipo nacional.
Extensão da curva de ponto de ebulição verdadeiro para petróleos pesados nacionais através do processo de destilação molecular	Derivados de petróleo	2005	Um ganho de aproveitamento de 10% a 20% do óleo cru que originou o resíduo usado.
Valoração dos produtos ultrapesados provenientes da destilação molecular do petróleo	Derivados de petróleo	2011	Obtido teor entre 7,8% e 11,1% na corrente de resíduo e teor de asfaltenos menor que 1% pela corrente de destilado.
Modelagem e Simulação do Processo de Destilação Molecular Centrífuga Reativa: Desenvolvimento, Avaliação e Aplicação para o “Upgrading” de Frações Pesadas de Petróleo	Derivados de petróleo	2012	Conversão de compostos mais pesados em substâncias mais leves de óleo na corrente de resíduo entre 15.2% e 41.6% na corrente de resíduo e entre 58.4% e 84.9% na corrente de destilado.
Modelagem e simulação do processo de destilação molecular e determinação experimental aplicado a resíduos pesados de petróleos	Derivados de petróleo	2009	42% massa e 37% massa para os dois resíduos de petróleo 400 °C+.

Estudo e caracterização de frações pesadas de petróleo obtidas da destilação molecular e definição das propriedades físico-químicas para a modelagem deste processo	Derivados de petróleo	2009	Ganhos de 17,6% e 17,3% para o resíduo de petróleo 400 °C+ e 565 °C+, respectivamente.
Valoração de frações pesadas de petróleo utilizando protótipo nacional de destilador molecular	Derivados de petróleo	2013	Ganhos entre 9,7% a 11,6% para os compostos utilizados.
Avaliação do processo de destilação molecular para obtenção de produtos de alto valor agregado	Óleo vegetal	1999	Concentração 30000 ppm de carotenos para o óleo de palma e recuperação de 80% de álcoois de lanolina.

Fonte: Autoria própria, 2021