

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

VINÍCIUS DUARTE ARRIGONI

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UNIDADE DESTILADORA MOLECULAR PARA
FRACIONAMENTO DE ÓLEO DE CAFÉ**

LONDRINA

2026

VINÍCIUS DUARTE ARRIGONI

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UNIDADE DESTILADORA MOLECULAR PARA
FRACIONAMENTO DE ÓLEO DE CAFÉ**

**Modeling and simulation of a molecular distillation unit for coffee oil
fractionation.**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
Orientador(a): Larissa Maria Fernandes Gatti

**LONDRINA
2026**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

VINÍCIUS DUARTE ARRIGONI

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UNIDADE DESTILADORA MOLECULAR PARA
FRACIONAMENTO DE ÓLEO DE CAFÉ**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 02/Julho/2026

Larissa Maria Fernandes Gatti
Doutorado em Engenharia Química
UTFPR-LD Universidade Federal Tecnológica de Londrina

Admilson Lopes Vieira
Doutorado em Engenharia Química
UTFPR-LD Universidade Federal Tecnológica de Londrina

André Felipe Fiedler
Bacharel em Engenharia Ambiental
Cia Cacique de Café Solúvel

LONDRINA

2026

Dedico este trabalho a minha família, amigos,
professore(a)s e mentores que me inspiraram.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Larissa Maria Fernandes Gatti, pelos ensinamentos, orientações e conselhos durante a elaboração desta monografia, bem como ao longo de toda a graduação.

Ao meu supervisor de estágio, João Paulo Iziquiel, pela confiança, incentivo e apoio na escolha do tema deste trabalho. Aos meus colegas de trabalho por todos os ensinamentos, pela colaboração e pelo apoio ao longo desta jornada.

Agradeço também aos meus pais pelo apoio, incentivo e por sempre estimularem minha curiosidade e vontade de aprender. Aos meus irmãos e à minha irmã, por terem sido exemplos e fontes de inspiração ao longo da minha vida. À minha namorada pelo carinho, compreensão, apoio e paciência durante os anos de graduação.

Por fim, agradeço aos meus amigos, que estiveram ao meu lado durante toda essa trajetória, compartilhando momentos de aprendizado, desafios e conquistas.

All models are wrong, but some are useful.
George E. P. Box (1987)

RESUMO

O óleo de café é um subproduto de elevado potencial de valorização, composto majoritariamente por triglicerídeos, ésteres diterpênicos (cafestol e caveol) e ácidos graxos livres. Os ésteres diterpênicos apresentam atividade antioxidante, anti-inflamatória, anticancerígena e de fotoproteção, sendo de interesse para os setores cosmético e farmacêutico, enquanto a remoção dos ácidos graxos livres é essencial para aumentar a estabilidade oxidativa do óleo e atender às especificações de óleos refinados. A destilação molecular de caminho curto é uma técnica de separação térmica que opera sob vácuo profundo e temperaturas brandas, sendo particularmente adequada ao processamento de compostos termossensíveis e de elevada massa molar. O presente trabalho teve como objetivo desenvolver um modelo matemático baseado em taxa de evaporação para a destilação molecular de óleo de café, implementá-lo como Modelo Definido pelo Usuário no simulador de processos de código aberto DWSIM, validar o modelo contra dados publicados na literatura e otimizar as condições operacionais para o enriquecimento de ésteres diterpênicos. O modelo combina a equação de Hertz-Knudsen-Langmuir para o fluxo evaporativo interfacial, as equações de Maxwell-Stefan com difusividade efetiva para a resistência difusional no filme líquido, a correlação de Nusselt para a espessura dinâmica do filme descendente e a correção de Prandtl-Langmuir para o efeito da pressão via número de Knudsen, com balanços de massa e energia resolvidos por marcha espacial direta em cinquenta estágios para quinze componentes representativos. A validação contra os resultados de referência da literatura indicou desvio médio absoluto de 5,57 pontos percentuais na fração diterpênica do destilado na faixa de 408 a 468 kelvin, sem ajuste de parâmetros, confirmando a aderência do modelo aos dados de referência. A análise de sensibilidade revelou que a temperatura e a pressão exercem efeitos opostos sobre pureza e rendimento, e a otimização multi-objetivo por evolução diferencial sobre superfície de resposta ajustada identificou a condição operacional ótima em 466,5 kelvin e 1,07 pascal, com fração diterpênica de 85,12% e rendimento global de 12%. Os resultados indicam viabilidade técnica do processo em condições operacionais brandas, com pressão dez vezes superior à utilizada em estudos anteriores, reduzindo a exigência do sistema de vácuo. O modelo desenvolvido constitui ferramenta de simulação reproduzível e acessível para projeto e otimização de processos de fracionamento de óleos vegetais.

Palavras-chave: destilação molecular; óleo de café; ésteres diterpênicos; otimização de processo.

ABSTRACT

Coffee oil is a byproduct with high potential for valorization, composed mainly of triglycerides, diterpene esters (cafestol and kahweol), and free fatty acids. Diterpene esters exhibit antioxidant, anti-inflammatory, anticancer, and photoprotective activities, making them of interest to the cosmetic and pharmaceutical sectors, while the removal of free fatty acids is essential to improve the oxidative stability of the oil and meet refined oil specifications. Short-path molecular distillation is a thermal separation technique that operates under deep vacuum and mild temperatures, being particularly suitable for processing thermosensitive and high molecular weight compounds. The present work aimed to develop a mathematical model based on evaporation rate for the molecular distillation of coffee oil, implement it as a User Defined Model in the open-source process simulator DWSIM, validate the model against data reported in the literature, and optimize the operating conditions for the enrichment of diterpene esters. The model combines the Hertz–Knudsen–Langmuir equation for interfacial evaporative flux, the Maxwell–Stefan equations with diagonal effective diffusivity for diffusion resistance in the liquid film, the Nusselt correlation for the dynamic thickness of the falling film, and the Prandtl–Langmuir correction for pressure effects via the Knudsen number, with mass and energy balances solved by direct spatial marching across fifty longitudinal stages for fifteen representative components. Validation against a reference from the literature showed a mean absolute deviation of 5.57 percentage points in the diterpene fraction of the distillate within the range of 408 to 468 K, without fitting parameters, confirming the model's agreement with reference data. Sensitivity analysis revealed that temperature and pressure exert opposing effects on purity and yield, and multi-objective optimization using differential evolution over a response surface fitted by a radial basis function identified the optimal operating condition at 466.5 K and 1.07 Pa, achieving a diterpene fraction of 85.12% and a yield of 12%. The results indicate the technical feasibility of the process under mild operating conditions, with pressure ten times higher than that used in previous studies, reducing vacuum system requirements. The developed model constitutes a reproducible and accessible simulation tool for the design and optimization of vegetable oil fractionation processes.

Keywords: molecular distillation; coffee oil; diterpene esters; process optimization.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

API	<i>Application Programming Interface</i>
CAPE-OPEN	<i>Computer-Aided Process Engineering – Open Interface</i>
CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i>
DIPPR	<i>Design Institute for Physical Properties</i>
DWSIM	<i>Daniel Wagner Simulator</i>
FFA	<i>Free Fatty Acid</i> (ácido graxo livre)
HKL	Hertz-Knudsen-Langmuir
ICO	<i>International Coffee Organization</i>
KDL	<i>Kurzwegdestillation Laboranlage</i> (destilador de laboratório UIC)
LDPS	Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação
LOPCA	Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado
MD	<i>Molecular Distillation</i> (destilação molecular)
MS	Maxwell-Stefan
p.p.	Pontos percentuais
RBF	<i>Radial Basis Function</i>
RMSE	<i>Root Mean Square Error</i>
TG	Triglicerídeo
UDM	<i>User Defined Model</i> (Modelo Definido pelo Usuário)

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área de evaporação
A_{cond}	Área do condensador
A_j	Área de evaporação do estágio j
A_i, B_i, C_i, D_i	Parâmetros das correlações de propriedades
C_t	Concentração molar total do líquido
Cp_i	Capacidade calorífica do componente i
Cp_{mix}	Capacidade calorífica da mistura
D	Diâmetro do evaporador
$D_{eff,i}$	Difusividade efetiva do componente i
$D_{i,k}$	Difusividade binária de Maxwell-Stefan entre i e k
d_m	Diâmetro molecular médio
F	Vazão molar de alimentação
F_{obj}	Função objetiva ponderada
$f(Kn)$	Fator de correção de Prandtl-Langmuir
f_{evap}	Coefficiente de evaporação (acomodação)
g	Aceleração da gravidade
H	Altura do evaporador
h	Distância evaporador-condensador
K_i	Coefficiente global de transferência de massa evaporativa
k_n	Número de Knudsen
L^j	Vazão molar de líquido no estágio j
M_i	Massa molar do componente i
Mm_i	Massa molar do componente mi
N	Número de estágios
N_i	Fluxo molar de evaporação do componente i
$N_{dest,i}$	Vazão molar do componente i no destilado
n_i	Quantidade de matéria do componente
P	Pressão do sistema
P_i^{sat}	Pressão de vapor do componente i
Q	Vazão volumétrica
Q_{cond}	Carga térmica de condensação
Q_{evap}	Carga térmica de evaporação
Q_{total}	Carga térmica total
Q_{vac}	Vazão volumétrica de vácuo
R	Constante dos gases
Re	Número de Reynolds do filme líquido
S	Velocidade de bombeamento
T	Temperatura
T_{amb}	Temperatura ambiente
T_{cond}	Temperatura do condensador
T_{evap}	Temperatura do evaporador
U	Coefficiente global de troca térmica
V_{filme}	Volume do filme líquido
V_{mk}	Volume molar do componente k
W	Largura molhada do evaporador

w_1, w_2, w_3, w_4	Pesos da função objetivo
x_i	Fração molar do componente i no líquido
x_{dit}	Fração mássica de diterpenos no destilado
y^j	Vetor de estado no estágio j
Y_{dest}	Rendimento mássico de destilado
β_i	Fluxo molar evaporativo interfacial (HKL) do componente i
γ_i	Coefficiente de atividade do componente i
δ	Espessura do filme líquido
$\Delta H_{vap,i}$	Entalpia de vaporização do componente i
ΔT	Variação de temperatura entre estágios
ΔT_{LM}	Média logarítmica das diferenças de temperatura
η_i	Viscosidade dinâmica do componente i
$\eta_{l,mix}$	Viscosidade dinâmica da mistura líquida
κ_i	Condutância de transferência de massa do filme
λ	Livre caminho médio das moléculas
μ	Viscosidade dinâmica do líquido
ρ	Densidade do líquido
τ	Tempo de residência

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Contextualização	13
1.2	Destilação molecular como alternativa de separação	14
1.3	Modelagem e simulação de destiladores moleculares	14
1.4	Justificativa.....	15
1.5	Objetivos	16
1.5.1	Objetivo geral	16
1.5.2	Objetivos específicos.....	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	Óleo de café	17
2.1.1	Triglicerídeos	17
2.1.2	Ésteres de diterpenos.....	17
2.1.3	Ácidos graxos livres.....	18
2.1.4	Importância da desacidificação	19
2.2	Destilação molecular.....	19
2.2.1	Princípio físico	19
2.2.2	Equipamento	20
2.2.3	Fator de correção de Prandtl-Langmuir.....	21
2.3	Modelos baseados em taxa para destilação molecular	22
2.3.1	Fluxo de evaporação na superfície.....	22
2.3.2	Resistência difusional no filme	22
2.3.3	Modelo de resistências em série	23
2.3.4	Espessura do filme líquido	24
2.4	Propriedades termodinâmicas de lipídeos do café	25
2.4.1	Pressão de vapor	25
2.4.2	Viscosidade dinâmica.....	26
2.4.3	Capacidade calorífica e entalpia de vaporização	26
2.5	Trabalhos correlatos	26
3	METODOLOGIA	28
3.1	Hipóteses do modelo	28
3.2	Estrutura do modelo e sequência de cálculos.....	28
3.2.1	Limitador físico de massa	30
3.2.2	Balanço de massa	31
3.2.3	Balanço de energia.....	31

3.3	Banco de dados de propriedades	31
3.4	Implementação computacional	34
3.4.1	Método numérico	34
3.5	Parâmetros do equipamento	35
3.6	Procedimentos de validação	35
3.7	Análise de sensibilidade e otimização	36
3.7.1	Mapa operacional	36
3.7.2	Função objetivo	37
3.7.3	Método de otimização	38
3.8	Configuração multi-estágio	38
3.9	Declaração de uso de ferramentas de Inteligência Artificial	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1	Validação do modelo.....	39
4.1.1	Comparação com bibliografia – modelo isotérmico	39
4.1.2	Comparação com bibliografia – modelo adiabático	42
4.2	Análise de sensibilidade	43
4.2.1	Composição de alimentação adotada	43
4.2.2	Efeito da temperatura	44
4.2.3	Efeito da pressão.....	46
4.2.4	Mapas operacionais T x P	47
4.4	Configuração multi-estágios	49
4.4.1	Configuração de dois estágios em série.....	50
5	CONCLUSÃO	52
	REFERÊNCIAS	54

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização

O café é uma das mercadorias agrícolas mais importantes do mundo, com produção global superior a 170 milhões de sacas em 2023 (ICO, 2024). O Brasil é o maior produtor e exportador mundial, responsável por aproximadamente 35% da produção global, o que confere ao país uma posição estratégica na cadeia produtiva do café. Além do grão torrado e do café solúvel, a cadeia gera subprodutos de interesse industrial, entre os quais se destaca o óleo de café verde.

O óleo de café verde, obtido por prensagem mecânica dos grãos crus, apresenta composição lipídica complexa. Os triglicerídeos (TGs) constituem a fração majoritária representando tipicamente 70 a 80% da massa do óleo (Speer; Kolling-Speer, 2006). Os ésteres de diterpenos, derivados do cafestol e do caveol esterificados com ácidos graxos, representam de 10 a 16% do óleo e são responsáveis por propriedades bioativas de interesse para os setores cosméticos e farmacêuticos, incluindo antioxidantes, fotoproteção contra radiação UV-B e potencial anticancerígeno (Cavin *et al.*, 2002; Novaes *et al.*, 2023). Os ácidos graxos livres (FFAs) completam a composição, representando de 1 a 10% da massa total e constituem os principais agentes de degradação do óleo por rancidez oxidativa e hidrolítica.

A valorização do óleo de café verde depende da capacidade de separar essas três classes de compostos. A concentração dos ésteres diterpênicos gera um produto de alto valor agregado, enquanto o resíduo desacidificado, rico em TGs e com baixo teor de FFAs, atende as especificações do Codex Alimentarius para óleos refinados e apresenta tempo de prateleira significativamente superior ao óleo bruto (Duran, 2011).

No entanto, a separação dessas frações apresenta desafios técnicos relevantes. Os compostos de interesse possuem massas molares elevadas (TGs: 830 a 890 g/mol; ésteres diterpênicos: 550 a 580 g/mol), temperaturas de ebulição acima de 700 K e são termicamente sensíveis, os diterpenos degradam significativamente acima de 220 °C por reações de oxidação e eliminação intramolecular (Novaes *et al.*, 2023). Técnicas convencionais de destilação operam em temperaturas, pressões e tempos de residência incompatíveis com a preservação desses compostos.

1.2 Destilação molecular como alternativa de separação

A destilação molecular de caminho curto é uma técnica de separação por transferência de calor e massa que opera sob vácuo profundo (0,01 a 10 Pa), onde o livre caminho médio das moléculas é comparável à distância entre a superfície de evaporação e condensador. Nessas condições, o equilíbrio líquido-vapor não se estabelece na interface, e a separação é governada pela taxa cinética de evaporação de cada componente e pela resistência difusional no filme líquido (Batistella; Maciel, 1996).

Essa operação apresenta vantagens para o processamento de óleos vegetais termossensíveis, pois possui temperaturas de operação que variam entre 100 a 200 K inferiores as temperaturas normais de ebulição, tempos de residência na ordem de segundos e ausência de solventes. A destilação molecular tem sido empregada com sucesso na recuperação de tocoferóis de óleo de soja (Batistella *et al.*, 2002), carotenoides de óleo de palma (Batistella; Maciel, 1998), e fracionamento de resíduos pesados de petróleo (Tovar *et al.*, 2013).

Para o óleo de café verde, Duran (2011) demonstrou experimentalmente que a destilação molecular é capaz de concentrar ésteres diterpênicos no destilado de 19% para até 42,8% em massa, simultaneamente removendo ácidos graxos livres e preservando a fração de triglicerídeos no resíduo. Esse resultado, obtido no destilador molecular KDL 5 (UIC GmbH) do Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, constitui a principal referência experimental para o presente trabalho.

1.3 Modelagem e simulação de destiladores moleculares

A modelagem matemática de destiladores moleculares evoluiu significativamente ao longo dos anos, iniciando com os trabalhos realizados por Langmuir (1916) e Hickman (1944). A abordagem moderna, baseada em taxa, discretiza o evaporador em estágios longitudinais e calcula o fluxo molar de evaporação de cada componente a partir de duas resistências em série, a taxa de evaporação na superfície e a difusão no filme líquido, como formulado por Batistella e Maciel (1996).

Duran (2011) apresentou uma formulação completa do modelo de Maxwell-Stefan em duas fases, incluindo resistência de transferência de massa na fase vapor e balanços de energia acoplados líquido-vapor, sendo implementada no programa

comercial *Aspen*. No entanto, a literatura de referência na área (Batistella; Maciel, 1996; Ceriani; Meirelles, 2004; Moraes *et al.*, 2006) adota a simplificação de resistências em série com difusividade efetiva diagonal, que constitui a aproximação de $[B]^{-1}$ de Taylor e Krishna (1993) e produz resultados com desvio aceitável para fins de projeto e otimização de processo.

A simulação de processos de destilação molecular tem sido predominantemente realizada em softwares comerciais como Aspen Plus. A utilização de plataformas de código aberto permanece pouco explorada nas literaturas, apesar do benefício de reprodutibilidade, acessibilidade e possibilidades de acoplamento com códigos externos. O DWSIM é um simulador de processos de código aberto desenvolvido por Daniel Medeiros e oferece a funcionalidade de Modelos Definidos pelo Usuário (UDM), que permite a implementação de modelos personalizados em linguagem de programação *IronPython* com acesso direto aos pacotes de propriedades do simulador.

1.4 Justificativa

Apesar do potencial demonstrado por Duran (2011), a destilação molecular de óleo de café verde permanece pouco estudada na literatura, a tese de Duran é, até o conhecimento do autor, o único trabalho que combina dados experimentais e modelagem para esse sistema específico. Não foram encontrados estudos publicados que implementam o modelo em programas de código aberto, que realizem otimização multi-objetivo das condições operacionais, ou que avaliem configurações multi-estágio para o fracionamento de diterpenos do café.

Do ponto de vista industrial, a valorização de subprodutos do processamento de café é uma oportunidade estratégica para empresas do setor cafeeiro brasileiro. O óleo de café verde, já valioso do ponto de vista mercadológico, pode ser transformado em dois produtos de alto valor agregado, sendo eles o concentrado diterpênico e óleo desacidificado, por meio da destilação molecular. O desenvolvimento de um modelo de simulação validado e a identificação de condições operacionais otimizadas são etapas essenciais para a avaliação de viabilidade técnica dessa operação em escala industrial.

Adicionalmente, a implementação em plataforma de código aberto, como o DWSIM, contribui para a democratização do acesso a ferramentas de simulação de

processos especializados, permitindo que pesquisadores e engenheiros reproduzam o modelo sem dependência de licenças comerciais.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo geral

Desenvolver um modelo matemático baseado em taxa de evaporação para simulação da destilação molecular de óleo de café verde, implementá-lo como um modelo definido por usuário no simulador DWSIM, validar o modelo contra dados da literatura, e otimizar as condições operacionais para o enriquecimento de ésteres diterpênicos e desacidificação do óleo.

1.5.2 Objetivos específicos

- a) Implementar o modelo de resistências em série (*HKL* + Maxwell-Stefan com difusividade efetiva) em *IronPython*, integrando propriedades termodinâmicas e de transporte de 15 componentes a partir de dados experimentais publicados por Duran (2011) e Ceriani e Meirelles (2004);
- b) Incorporar ao modelo a correção de Prandtl-Langmuir para o efeito de pressão do sistema via número de Knudsen, a correlação de Nusselt para a espessura dinâmica do filme descendente, e o balanço de energia isotérmico e adiabático;
- c) Validar o modelo contra os resultados de simulação de Duran (2011) em 8 temperaturas na faixa de 408 a 490 K, quantificando o desvio por faixa de temperatura;
- d) Realizar análise de sensibilidade das variáveis operacionais (temperatura e pressão) e construir um mapa operacional $T \times P$ para identificação da região ótima de operação;
- e) Otimizar as condições operacionais utilizando função objetivo multi-critério ponderada (pureza diterpênica, rendimento de destilado, minimização de temperatura e maximização de pressão) utilizando otimização global por evolução diferencial;
- f) Avaliar configurações de destilação molecular em multi-estágio em série para desacidificar e em seguida realizar o enriquecimento diterpênico;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta os fundamentos teóricos necessários a compreensão do trabalho. Inicia-se com a caracterização do óleo de café verde e seus compostos de interesse, seguida pelos princípios da destilação molecular e pelos modelos matemáticos baseados em taxa de evaporação empregados na simulação do processo.

2.1 Óleo de café

O óleo de café é extraído dos grãos crus de café por métodos prensagem mecânica ou extração por solvente. Representa entre 10 e 16% da massa seca do grão, dependendo da espécie e da origem (Speer; Kolling-Speer, 2006). A composição do óleo é dominada por três classes de compostos lipídicos, descritas a seguir.

2.1.1 Triglicerídeos

Os triglicerídeos (TGs) constituem a fração majoritária do óleo de café, representando 70 a 80% da massa total. São ésteres de glicerol com três ácidos graxos, predominantemente o ácido parmítico (C16:0), esteárico (C18:0), oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3). O perfil de TGs do café arábica inclui componentes como trilinoleína (LLL), oleoil-dilinoil-glicerol (OLL), palmitoil-linoleoil-linoleoil-glicerol (PLL), entre outros, com massa molares na faixa de 830 a 890 g/mol e temperaturas normais de ebulição acima de 830 K (Duran, 2011).

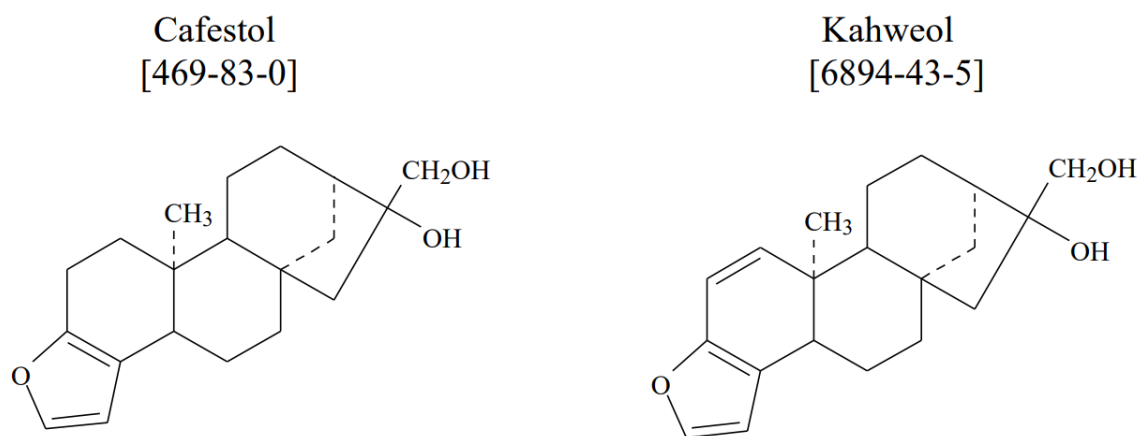
A fração de triglicerídeos determina as propriedades reológicas do óleo, incluindo viscosidade, ponto de fusão e comportamento térmico. Duran (2011) reportou viscosidades dinâmicas na faixa de 10^{-4} e 10^{-2} Pa.s para o óleo de café entre 150 e 250 °C, valores que influenciam diretamente a espessura do filme líquido em evaporadores de filme descendente.

2.1.2 Ésteres de diterpenos

Os ésteres diterpênicos do café são derivados dos diterpenos cafestol e caveol, Figura 1, esterificados com ácidos graxos. Representam de 10 a 16% da massa do óleo de café e são os compostos de maior interesse para valorização. Quatro ésteres predominam, o cafestol palmitato, cafestol linoleato, caveol palmitato

e caveol linoleato, com massas molares entre 550 e 580 g/mol (Speer, Kolling-Speer, 2006).

Figura 1. Estruturas moleculares dos diterpenos presentes no óleo de café



Fonte: UNITED STATES. NTP (1999).

O interesse industrial nesses compostos decorre de suas propriedades bioativas. Cavin *et al* (2002) demonstraram que o cafestol e o caveol apresentam atividade anticancerígena *in vitro*, com mecanismo de indução de apoptose em células tumorais. Novaes *et al* (2023) compilaram evidências de propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias, hepatoprotetoras e de fotoproteção contra radiação UV-B, tornando esses compostos atrativos para os setores cosmético e farmacêutico.

A concentração de diterpenos no café depende da espécie, o café arábica (*Coffea arabica*) contém tanto cafestol quanto caveol, enquanto o café robusta (*Coffea canephora*) contém predominantemente caveol (Speer; Kolling-Speer, 2006). Essa diferença composicional implica que a otimização do fracionamento deve considerar a origem do óleo.

2.1.3 Ácidos graxos livres

Os ácidos graxos livres (FFAs) representam 1 a 10% de massa de óleo de café verde e são os principais agentes de degradação do produto. Diferentemente dos ácidos graxos esterificados nos triglicerídeos, os FFAs também formam complexos com íons metálicos residuais, como por exemplo Fe^{2+} e Cu^{2+} , potencializando a catálise da oxidação. Por essas razões, a remoção de FFAs, denominada etapa de desacidificação do óleo, é essencial para a obtenção de óleos estáveis e com *shelf-life* adequado para aplicações alimentícias e cosméticas.

Os FFAs presentes no óleo de café verde são predominantemente os ácidos palmíticos e linoleico, com temperaturas normais de ebulição entre 620 e 630 K, sendo significativamente inferiores aos dos triglicerídeos e diterpenos. Essa diferença de volatilidade auxilia na separação por destilação molecular.

2.1.4 Importância da desacidificação

A desacidificação do óleo de café verde pode ser realizada por diferentes métodos, cada um com vantagens e limitações específicas. A neutralização química com hidróxido de sódio é o método mais tradicional na indústria de óleos vegetais, porém acarreta na perda de 5 a 15% de óleo neutro por arraste na fase saponificada e gera efluentes alcalinos. A destilação a vapor opera de 220 a 260 °C sob vácuo moderado, sendo eficaz para FFAs mas podendo degradar compostos termossensíveis. A extração supercrítica com CO₂ preserva o óleo sem perdas, porém requer investimento elevado em equipamentos de alta pressão (Ceriani; Meirelles, 2004).

A destilação molecular apresenta-se como alternativa vantajosa, pois opera a temperaturas inferiores a 200 °C, sob vácuo profundo, remove os FFAs seletivamente e não requer solventes ou reagentes químicos. Duran (2011) demonstrou que a destilação molecular do óleo de café verde de 140 a 170 °C remove essencialmente todos FFAs com perda inferior a 1% de óleo neutro.

2.2 Destilação molecular

2.2.1 Princípio físico

A destilação molecular, também denominada de destilação de caminho curto, é uma técnica de separação térmica que opera sob vácuo profundo, tipicamente na faixa de 0,01 a 10 Pa. Nessas condições de pressão, o livre caminho médio das moléculas, definido como a distância média percorrida por uma molécula entre duas colisões consecutivas, torna-se comparável ou superior a distância entre a superfície de evaporação e o condensador (Hickman, 1944).

Essa condição é caracterizada pelo número de Knudsen (Kn), definido como a razão entre o livre caminho médio (λ) e a distância entre o evaporador e condensador (h). O livre caminho médio é dado pela teoria cinética dos gases (Bird; Stewart; Lightfoot, 2002), conforme a Equação 1.

$$\lambda = \frac{K_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d \cdot P} \quad (1)$$

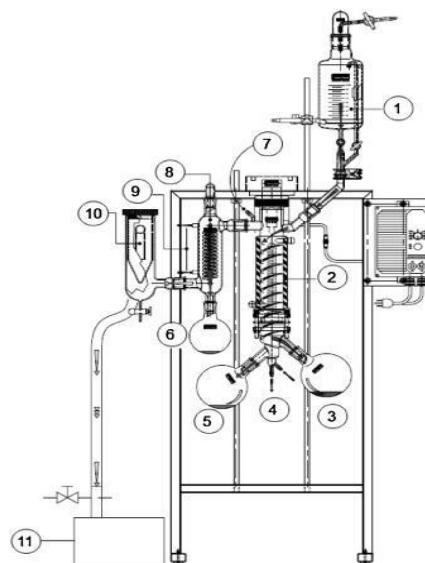
Onde K_B é a constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23}$ J/K), T a temperatura absoluta, dm é o diâmetro molecular médio e P a pressão do sistema.

Os regimes de escoamento podem ser classificados em função de Kn , o fluxo molecular livre ($Kn > 10$), regime de transição ou de Knudsen ($0,1 < Kn < 10$), fluxo com escorregamento ($0,001 < Kn < 0,1$) e fluxo contínuo ($Kn < 0,001$). Destiladores moleculares operam tipicamente no regime de transição a molecular livre ($Kn > 0,1$), onde o equilíbrio líquido-vapor não se estabelece na interface e a separação é governada pela cinética de evaporação (Batistella; Maciel, 1996).

2.2.2 Equipamento

O destilador molecular de filme descendente (*wiped-film molecular distillator*) consiste em um evaporador cilíndrico vertical com parede aquecida externamente, um rotor central com palhetas que espalham o líquido de alimentação em um filme fino e uniforme sobre a superfície aquecida, e um condensador interno coaxial resfriado por circulação de fluido, conforme apresentado na Figura 2. A alimentação é introduzida no topo do evaporador e escoam por gravidade, auxiliada pelas palhetas do rotor, formando um filme descendente de espessura da ordem de micrômetros (Batistella; Maciel, 1998).

Figura 2 - Esquema de uma coluna de destilação molecular tipo Wiped Film



Fonte: Komesu, *et al* (2017).

Conforme apresentado na Figura 2, o equipamento é composto por um reservatório de alimentação (1), evaporador com aquecimento elétrico (2), saídas de resíduo (3) e destilado (5), condensador interno refrigerado (4), medidor de vácuo (7), condensador externo (8), armadilha fria (*cold trap*) (10) e bomba de vácuo (11), responsáveis pela manutenção das condições de alto vácuo necessárias ao processo de destilação molecular (Komesu; Maciel; Maciel Filho, 2017).

O destilador KDL 5 (UIC GmbH, Alzenau, Alemanha), utilizado por Duran (2011) nos experimentos de referência do presente trabalho, possui área de evaporação de 0,048 m², diâmetro interno de aproximadamente 100 mm e distância entre o evaporador e condensador de 20 mm. Opera com vazões de alimentação de 1 a 10 mL/min e pressões de 0,01 a 10 Pa, obtidas por sistema de vácuo composto por bomba rotativa de palhetas (pré-vácuo) e bomba difusora de óleo (alto vácuo).

2.2.3 Fator de correção de Prandtl-Langmuir

No regime de transição ($0,1 < Kn < 10$), nem todas as moléculas que escapam da superfície líquida atingem o condensador sem colisões. Uma fração das moléculas evaporadas colide com outras moléculas no espaço entre evaporador e condensador e retorna ao líquido, fenômeno denominado retrocondensação. Prandtl (1904) e Langmuir (1913) propuseram um fator de correção $f(Kn)$ que modula a taxa de evaporação efetiva, apresentada na Equação 2.

$$f(Kn) = \frac{Kn}{Kn + \sqrt{\left(\frac{\pi}{8}\right)}} \quad (2)$$

Este fator tende a 1 quando $Kn \rightarrow \infty$, regime molecular puro, sem retrocondensação, e a 0 quando $Kn \rightarrow 0$, regime viscoso, evaporação suprimida. Para as condições típicas de operação do KDL 5 ($T = 210$ °C, $P = 0,1$ Pa, $h = 20$ mm), Kn aproximadamente 2,1 e $f(Kn) = 0,77$, indicando que aproximadamente 23% das moléculas evaporadas retornam ao líquido por colisões na fase vapor. Essa correção introduz a dependência da taxa de evaporação com a pressão, sem ela, o modelo não responde a variações de pressão (Duran, 2011).

2.3 Modelos baseados em taxa para destilação molecular

A modelagem de destiladores moleculares evoluiu desde modelos simplificados de evaporação instantânea até formulações baseadas em taxa de transferência de massa que consideram as resistências de transferência de massa e energia ao longo do filme líquido. Esta seção descreve a formulação empregada no presente trabalho, baseada nos trabalhos de Batistella e Maciel (1996).

2.3.1 Fluxo de evaporação na superfície

O fluxo molar evaporativo interfacial do componente i na superfície do filme líquido é descrito pela Equação 3, de Hertz-Knudsen-Langmuir (HKL), derivada da teoria cinética dos gases (Hertz, 1882; Knudsen, 1915; Langmuir, 1916).

$$\beta_i = \frac{f(Kn) \cdot f_{evap} \cdot P_i^{sat} \cdot \gamma_i}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot M_i R \cdot T}} \quad (3)$$

Onde $f(Kn)$ é o fator de Prandtl-Langmuir, f_{evap} é o coeficiente de evaporação, P_i^{sat} é a pressão de vapor do componente i , γ_i é o coeficiente de atividade, M_i é a massa molar, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta.

O coeficiente de evaporação f_{evap} representa a fração das moléculas que atinge a superfície do líquido e efetivamente escapa para a fase vapor. Para superfícies líquidas limpas de baixa viscosidade, f_{evap} é aproximadamente igual a 1, para óleos viscosos com interações intermoleculares fortes, f_{evap} situa-se entre 0,1 e 0,5. Duran (2011) adota $f_{evap} = 0,5$, valor médio da faixa reportada por Batistella e Maciel (1996) para óleos vegetais e será adotado no presente trabalho.

2.3.2 Resistência difusional no filme

O fluxo de evaporação na superfície representa a resistência à evaporação propriamente dita. No entanto, para que as moléculas cheguem à superfície do filme líquido, elas precisam difundir através do filme, o que constitui uma segunda resistência, descrita pelas equações de Maxwell-Stefan para difusão multicomponente (Taylor; Krishna, 1993).

As difusividades binárias de Maxwell-Stefan ($D_{i,k}$) são estimadas pela correlação de Wilke e Chang (1995), simplificada para o caso de solvente lipídico sem fator de associação, como descrito pela Equação 4.

$$D_{i,k} = \frac{7,4 \times 10^{-12} \cdot T}{\eta_L \cdot V_{m,k}^{0,6}} \quad (4)$$

Onde T é a temperatura em Kelvin, η_L é a viscosidade da mistura líquida em Pa.s e $V_{m,k}$ é o volume molar do componente k em cm³/mol.

Embora a correlação de Wilke-Chang tenha sido originalmente desenvolvida para sistemas líquidos diluídos de baixa massa molar, sua utilização em sistemas lipídicos é prática consolidada na literatura de destilação molecular (Batistella; Maciel, 1996; Ceriani; Meirelles, 2004), dada a escassez de dados experimentais de difusividade para compostos de alta massa molar como triglicerídeos e ésteres diterpênicos.

A difusividade efetiva do componente i é obtida pela aproximação de coeficientes de Stefan-Maxwell (Taylor; Krishna, 1993), descrito na equação 5.

$$D_{eff,i} = \frac{(1 - x_i)}{\sum_{k \neq i}^n \frac{x_k}{D_{i,k}}} \quad (5)$$

A aproximação $D_{eff,i}$ é o tratamento padrão adotado por Batistella e Maciel (1996) e Ceriani e Meirelles (2004) para destilação molecular de óleos vegetais.

A condutância do filme é então definida pela Equação 6.

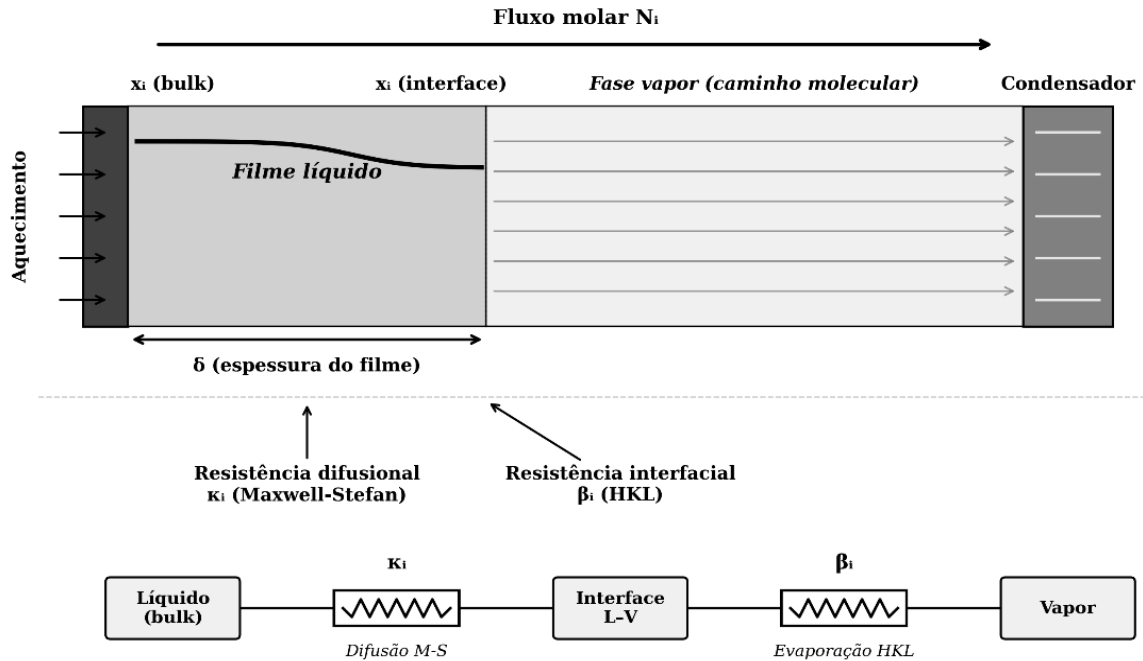
$$k_i = \frac{D_{eff,i} \cdot c_t}{\delta} \quad (6)$$

Onde c_t é a concentração molar total do líquido e δ é a espessura do filme.

2.3.3 Modelo de resistências em série

O fluxo molar de evaporação do componente i no estágio j combina as duas resistências em série, evaporação HKL na superfície e difusão Maxwell-Stefan no filme, como esquematizado pela Figura 3 (Batistella; Maciel, 1996).

Figura 3 — Esquema das resistências em série na destilação molecular



Fonte: Elaboração própria.

A combinação das duas resistências define o coeficiente global de transferência de massa evaporativa K_i , conforme a Equação 7.

$$N_i = x_i \cdot A_j \cdot K_i, \text{ onde } K_i = \frac{\beta_i \cdot k_i}{\beta_i + k_i} \quad (7)$$

O fluxo possui três casos limites: quando $\beta_i \ll k_i$, é controlado pela evaporação ($N_i \approx x_i \cdot A \cdot \beta_i$), situação típica para triglicerídeos com pressão de vapor muito baixa; quando $\beta_i \gg k_i$, é controlado pela difusão no filme ($N_i \approx x_i \cdot A \cdot k_i$), situação observada para ácidos graxos livres com pressão de vapor elevada; e quando $\beta_i \approx k_i$, ambas as resistências contribuem significativamente, caso representativo dos ésteres de diterpenos.

2.3.4 Espessura do filme líquido

A espessura do filme líquido é um parâmetro determinante na condutância k_i . Para evaporadores de filme descendente por gravidade, a correlação de Nusselt (1916) fornece a espessura em regime laminar, descrita na Equação 8 (Bird; Stewart; Lightfoot, 2002).

$$\delta = \frac{3 \cdot \mu \cdot Q}{\sqrt[3]{\rho^2 \cdot g \cdot W}} \quad (8)$$

Onde μ é a viscosidade dinâmica do líquido, Q é a vazão volumétrica local, ρ é a densidade do líquido, g é a aceleração gravitacional e W é a largura molhada do evaporador ($W = \pi \cdot D$). Para as condições típicas do KDL 5 ($\mu \approx 10^{-4}$ Pa·s, $Q \approx 10^{-7}$ m³/s, $D = 0,10$ m), a correlação de Nusselt prevê espessuras de 2 a 15 μ m, significativamente inferiores aos 100 μ m frequentemente adotados como valor constante em modelos simplificados, evidenciando a importância da modelagem hidrodinâmica local do filme líquido para a predição adequada da resistência difusional.

A espessura do filme varia ao longo do evaporador à medida que o líquido evapora, pois a vazão diminui de estágio a estágio, e consequentemente a espessura da camada também. Essa variação dinâmica é fisicamente consistente e é recalculada a cada estágio do modelo presente.

2.4 Propriedades termodinâmicas de lipídeos do café

A confiabilidade de um modelo de destilação molecular depende fundamentalmente da qualidade das correlações de propriedades termodinâmicas empregadas. Para o sistema em estudo, mistura de triglicerídeos, ésteres de diterpenos e ácidos graxos livres, as propriedades críticas são a pressão de vapor, a viscosidade, a capacidade calorífica e a entalpia de vaporização.

2.4.1 Pressão de vapor

A pressão de vapor é a propriedade mais sensível do modelo, pois aparece linearmente na equação HKL. Ceriani e Meirelles (2004) desenvolveram um método de contribuição de grupos para predição da pressão de vapor de compostos lipídicos, expresso pela equação estendida de Antoine, descrita na Equação 9.

$$\ln(P_{i,sat} [kPa]) = A_i + \frac{B_i}{T} + C_i \cdot T + D_i(T) \quad (9)$$

Onde A, B, C e D são parâmetros específicos para cada componente. Duran (2011) compilou os parâmetros dessa equação para todos os 15 componentes do óleo de café verde nas Tabelas 2.1 a 2.3 de seu teste, a partir do método de Ceriani e Meirelles (2004).

2.4.2 Viscosidade dinâmica

A viscosidade dinâmica do líquido é necessária para o cálculo das difusividades de Wilke-Chang e da espessura do filme de Nusselt. A correlação de Andrade, descrita na Equação 10, com parâmetros tabelados por Duran (2011) a partir da base de DIPPR, é empregada para cada componente puro.

$$\ln(\eta_i[Pa \cdot s]) = A_i + \frac{B_i}{T} + C_i \cdot \ln(T) \quad (10)$$

A viscosidade da mistura é calculada pela regra de mistura logarítmica de Kendall-Monroe, descrita na Equação 11 (Noureddini; Teoh; Clement, 1992).

$$\ln(\eta_{mis}) = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \ln(\eta_i) \quad (11)$$

Esta regra de mistura assume idealidade e produz desvios inferiores a 15% para misturas de lipídios similares em altas temperaturas (Duran, 2011).

2.4.3 Capacidade calorífica e entalpia de vaporização

A capacidade calorífica do líquido é necessária para o balanço de energia e é estimada pela correlação polinomial DIPPR, descrita na Equação 12. Para os ésteres diterpênicos, cujos parâmetros não foram encontrados em literatura, empregou-se a estimativa de $C_p \approx 2,0 \times M_m$ em J/(mol·K), baseada no valor típico de 2,0 J/(g·K) para óleos vegetais pesados (Morad et al., 2000).

$$C_{pi} = A_i + B_i \cdot T + C_i \cdot T^2 \quad (12)$$

A entalpia de vaporização é assumida constante dentro da faixa de operação (180 a 250 °C), com valores tabelados por Duran (2011). A correção de Watson poderia ser aplicada, mas o erro introduzido pela simplificação é inferior a 5% para a faixa de temperatura considerada.

2.5 Trabalhos correlatos

Batistella e Maciel (1996) estabeleceram a formulação baseada em taxa para destilação molecular, aplicando inicialmente a separação de uma mistura binária de ftalatos. Posteriormente, o grupo estendeu a aplicação para a recuperação de carotenóides de óleo de palma (Batistella; Maciel, 1998) e de tocoferóis de óleo de

soja (Batistella *et al.*, 2002), demonstrando a versatilidade do modelo para óleos vegetais de composição multicomponentes.

Ceriani e Meirelles (2004) desenvolveram correlações de propriedades termodinâmicas específicas para compostos lipídicos, utilizando o método de contribuição de grupos para pressão de vapor, viscosidade e capacidade calorífica. Essas correlações constituem o banco de dados de propriedades mais completo disponível na literatura para simulação de processos envolvendo óleos e gorduras.

Moraes *et al.* (2006) aplicaram o modelo de Batistella e Maciel a destilação molecular de resíduos de petróleo, utilizando o simulador *DISMOL* desenvolvido no LDPS/UNICAMP. Tovar *et al.* (2013) estenderam o modelo para destilação molecular centrífuga reativa de frações pesadas de petróleo, incorporando cinética de degradação térmica ao modelo de taxa.

Duran (2011) realizou o trabalho mais completo sobre destilação molecular de óleo de café verde, combinando caracterização experimental e modelagem. A simulação foi implementada no *Aspen Custom Modeler*, utilizando a formulação completa de Maxwell-Stefan em duas fases. Seus resultados experimentais e de simulação constituem a referência principal para validação do presente trabalho.

Idárraga-Vélez, Orozco e Gil-Chaves (2023) publicaram uma revisão sistemática dos modelos matemáticos para destilação molecular, cobrindo todas as variantes desde Langmuir (1916) até os modelos CFD. Os autores classificam os modelos em três categorias, sendo elas empíricos, fenomenológicos simplificados (como os de Batistella-Maciel) e CFD completos, concluindo que os modelos fenomenológicos oferecem o melhor compromisso entre precisão e custo computacional para fins de projeto e otimização de processo.

Não foram identificados na literatura estudos que implementam modelos baseados em taxa de destilação molecular em plataformas de simulação de código aberto, que realizem otimização multi-objetivo das condições operacionais para o fracionamento de óleo de café, ou que avaliem configurações multi-estágio para esse sistema. Essas lacunas constituem as contribuições pretendidas pelo presente trabalho.

3 METODOLOGIA

Este capítulo descreve as hipóteses do modelo, a sequência de cálculo, o banco de dados de propriedades, a implementação computacional no DWSIM, o procedimento de validação, a estratégia de análise de sensibilidade e otimização, e os métodos de dimensionamento conceitual. As equações do modelo foram apresentadas no capítulo 2 e são referenciadas neste capítulo.

3.1 Hipóteses do modelo

O modelo desenvolvido baseia-se nas seguintes hipóteses:

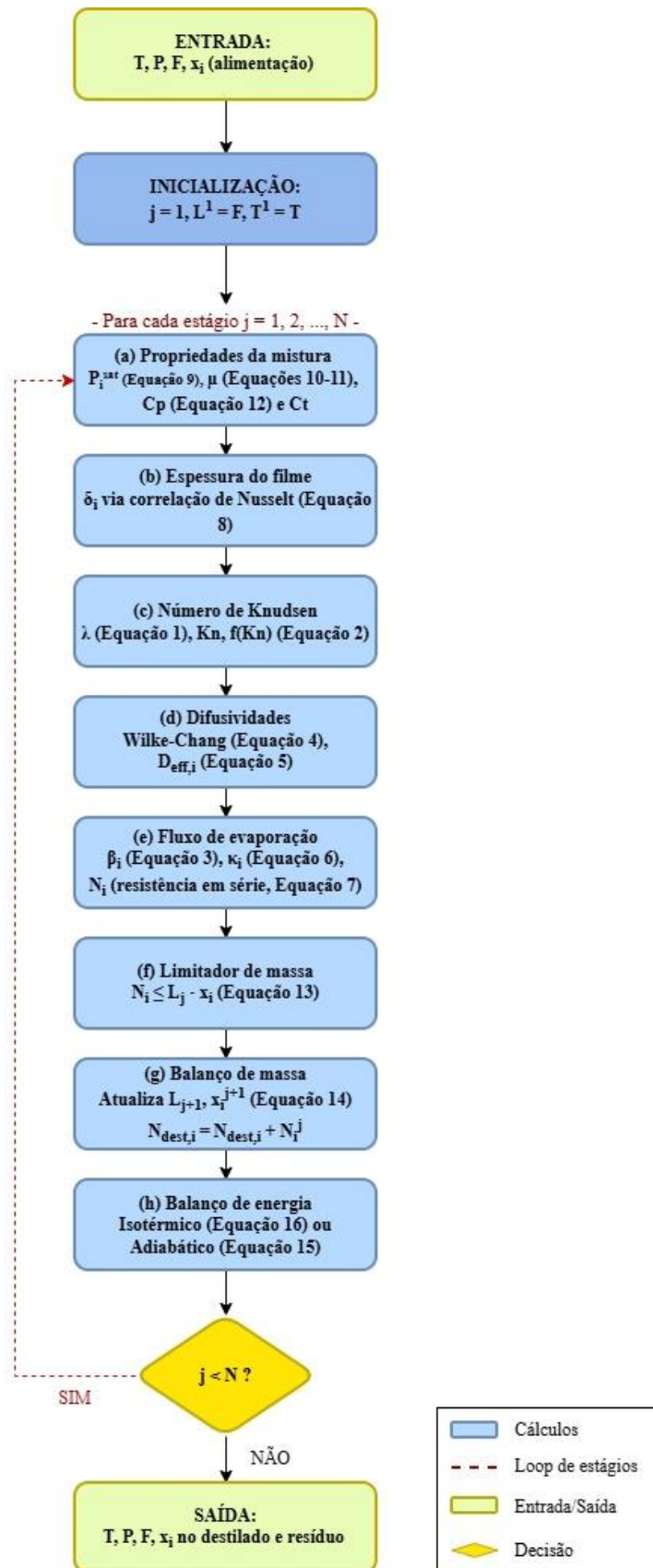
- (i) regime permanente em cada estágio;
- (ii) ausência de arraste mecânico pelo rotor;
- (iii) perfil de temperatura uniforme na espessura do filme líquido;
- (iv) propriedades termodinâmicas e de transporte uniformes na espessura do filme;
- (v) escoamento laminar do filme descendente;
- (vi) vapor em regime molecular rarefeito ($Kn > 0,1$);
- (vii) ausência de degradação térmica dos componentes;
- (viii) condensação instantânea no condensador interno;
- (ix) mistura líquida homogênea em cada estágio.

A hipótese (ii) implica que todo material que chega ao condensador foi evaporado, não há gotículas arrastadas mecanicamente. A hipótese (vi) define o limite de pressão para o modelo. A hipótese (vii) restringe a faixa de temperatura a valores inferiores a temperatura de degradação.

3.2 Estrutura do modelo e sequência de cálculos

O evaporador molecular é discretizado em $N = 50$ estágios longitudinais de áreas iguais. O líquido escoar do topo ao fundo, e em cada estágio j a sequência de cálculo apresentada na Figura 4 é executada.

Figura 4 – Fluxograma do algoritmo de resolução



Fonte: Elaboração própria.

Em cada estágio j , as seguintes etapas de cálculo são executadas sequencialmente:

- (i) avaliação das propriedades termodinâmicas e de transporte da mistura líquida – Pressão de vapor (Equação 9), Viscosidade (Equação 10 e 11), capacidade calorífica (Equação 12) e concentração molar;
- (ii) cálculo da espessura do filme pela correlação de Nusselt (Equação 8);
- (iii) cálculo do livre caminho médio (Equação 1), determinação do regime de Knudsen e do fator de Prandtl-Langmuir (Equação 2);
- (iv) cálculo das difusividades binárias e da difusividade efetiva (Equação 4 e 5);
- (v) cálculo do fluxo evaporativo interfacial (Equação 3), da condutância do filme (Equação 6) e do fluxo de evaporação por resistências em série (Equação 7);
- (vi) aplicação do limitador físico de massa (Equação 13), que garante a conservação de massa a altas temperaturas;
- (vii) balanço de massa por componente (Equação 14), atualizando vazão, frações molares e acumulando o vapor no destilado global;
- (h) balanço de energia adiabático (Equação 15) ou balanço de energia isotérmico (Equação 16).

Os passos (a) a (h) são repetidos para cada estágio e, ao final, as composições e vazões do destilado e do resíduo são escritas nas correntes de saída do DWSIM.

3.2.1 Limitador físico de massa

O fluxo calculado pela Equação 7 é limitado ao líquido disponível no estágio, conforme a Equação 13.

$$N_i^j \leq L^j \cdot x_i^j \quad (13)$$

Sem esse limitador, a altas temperaturas o modelo prevê evaporação superior a quantidade de líquido presente, resultando em perda de massa e distorção da composição do destilado. O limitador é aplicado antes do balanço de massa e garante a conservação estrita de massa em todas as condições operacionais.

3.2.2 Balanço de massa

Para cada componente i no estágio j , o balanço de massa é dado pela Equação 14.

$$n_i^{j+1} = L^j \cdot x_i^j - N_i^j \quad (14)$$

Com $L^{j+1} = \sum n_i^{j+1}$ e $x_i^{j+1} = \frac{n_i^{j+1}}{L^{j+1}}$. O vapor gerado é acumulado no destilado global: $N_{dest,i} = \sum_j^n N_i^j$.

3.2.3 Balanço de energia

O modelo implementa dois modos térmicos. No modo adiabático, o filme se resfria por evaporação, conforme descrito pela Equação 15.

$$\Delta T_i = - \sum_j^n N_i^j \cdot \frac{\Delta H_{vap,i}}{L^j \cdot Cp_{mix}^j} \quad (15)$$

No modo isotérmico, a temperatura do filme é mantida constante, igual a temperatura de entrada, e a carga térmica necessária para manter essa condição é acumulada, descrito pela Equação 16.

$$Q_{total} = \sum_j^n \sum_i^n N_i^j \cdot \Delta H_{vap,i} \quad (16)$$

O modo isotérmico representa a operação real do destilador molecular com encamisamento aquecido, onde a parede repõe o calor de vaporização. A temperatura reportada nos experimentos de Duran (2011) é a temperatura da parede, o que é melhor representado pelo modo isotérmico.

3.3 Banco de dados de propriedades

O modelo utiliza 15 componentes distribuídos em três classes: 9 triglicerídeos (LLL, OLL, OLO, PLL, PLLn, PLO, PLP, POP, SOS), 4 ésteres de diterpenos (cafestol palmitato, cafestol linoleato, caveol palmitato, caveol linoleato) e 2 ácidos graxos livres (ácido palmítico, ácido linoléico). Para cada componente, estão tabelados a massa molar (Mm), temperatura normal de ebulição (Tb), entalpia de vaporização (ΔH_{vap}), e os parâmetros das correlações de pressão de saturação, viscosidade e Cp, conforme apresentado na Tabela 1.

b) Ésteres diterpênicos e ácidos graxos livres

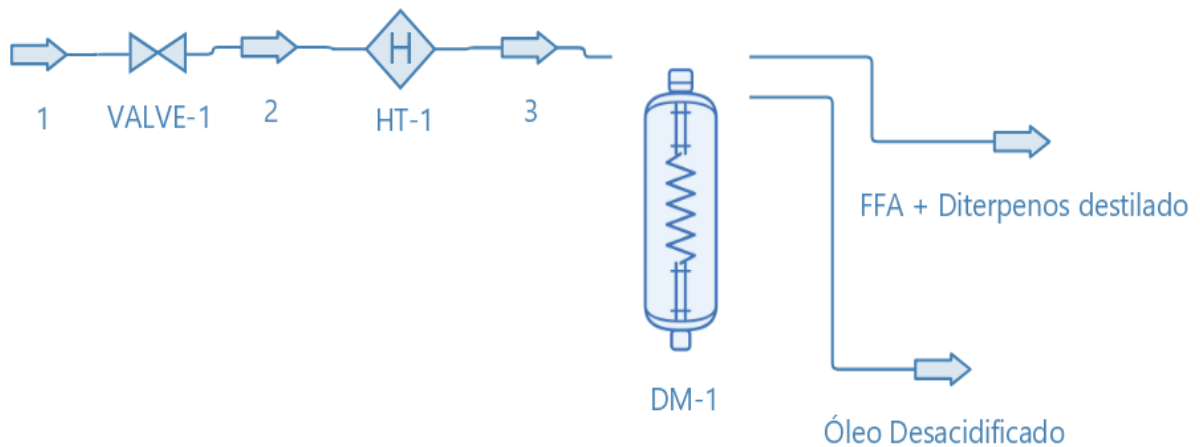
Propriedade	Unid. Parâm.	Cafestol palmitato	Cafestol linoleato	Caveol palmitato	Caveol linoleato	Ác. palmítico	Ác. linoléico
Massa molar	kg/kmol	554,84	578,86	552,82	576,84	256,42	280,45
Temperatura crítica (Tc)	K	939,19	1691,71	1874,55	1741,82	785,0	775,0
Pressão crítica (Pc)	kPa	733,6	258,89	243,60	254,61	1510,0	1410,0
Volume crítico (Vc)	m³/kmol	1,8355	3,0875	3,1995	3,1075	0,917	0,990
Fator acêntrico (ω)		-3,08525	-2,72453	-3,24343	-2,8743	0,9827	1,1801
$\Delta H^{\circ}f$ (g)	J/kmol	-1,08E+9	-1,57E+9	-1,61E+9	-1,61E+9	-7,23E+8	-5,63E+8
$\Delta G^{\circ}f$ (g)	J/kmol	-9,24E+6	-1,20E+8	-1,03E+8	-2,00E+8	-2,60E+8	-1,17E+8
ΔH_v (Tb)	kJ/mol	101,30	104,0	100,2	103,0	60,65	68,64
Temperatura normal de ebulição (Tb)	K	750	758,3	746,4	755	624,1	628,0
Pressão de vapor (kPa) P^{sat}	A	20,8660	21,1290	20,7600	21,0240	16,3072	17,3210
	B	-12184,59	-12520,33	-12048,82	-12386,03	-7294,93	-8255,96
	C	1,9669E-8	1,93912E-8	1,96955E-8	1,93427E-8	2,46690E-8	2,3585E-8
	D	-2,2378E-5	-2,2060E-5	-2,2398E-5	-2,1994E-5	-2,8065E-5	-2,6832E-5
Capacidade calorífica (J/mol·K) Cp	A					403,636	469,02
	B					-0,0200	-0,3589
	C					1,5851E-3	1,8452E-3
	F					340	347
	G					614	625
Viscosidade (Pa·s) η^L	A	-22,9614	-23,13	-22,68	-22,62	-12,27	-12,04
	B	7474	7492	7384	7402	2529,99	2548,00
	C	1,0777E-8	0	2,9240E-8	6,1008E-8	-2,8556E-8	0,0
	D	400	420	410	415	400	410
	E	740	750	742	755	620	622

Fonte: Duran (2011).

Todos os parâmetros foram extraídos da tese de Duran (2011), que os obteve pelo método de contribuição de grupos de Ceriani e Meirelles (2004) e da base DIPPR. Para os quatro ésteres de diterpenos, os parâmetros de Cp não estão disponíveis e a estimativa Cp = 2.Mm é empregada.

3.4 Implementação computacional

Figura 5 - Fluxograma da destiladora molecular no DWSIM.



Fonte: Elaboração própria.

O modelo foi implementado como Modelo Definido pelo Usuário (UDM) no simulador de processos DWSIM (versão 9.0.5), utilizando *IronPython* como linguagem de programação. O código é executado dentro do ambiente do DWSIM e acessa diretamente as correntes de entrada e saída e o pacote de propriedades configurado no flowsheet via *API CAPE-OPEN*. O código não depende de bibliotecas externas e toda a álgebra é implementada apenas em Python.

O modelo identifica na corrente de entrada a temperatura, pressão, vazão molar total e frações molares dos 15 componentes. Os resultados são escritos em duas correntes de saída, destilado e resíduo, cada uma com temperatura, pressão, vazão e composição calculadas pelo modelo. Após a escrita, o algoritmo de equilíbrio de fases presente no DWSIM é executado em cada corrente de saída para garantir consistência termodinâmica.

3.4.1 Método numérico

O sistema de equações é resolvido por método de Euler explícito, avançando de estágio a estágio do topo ao fundo do evaporador, conforme descrito pela Equação 17.

$$Y^{j+1} = Y^j + f(Y^j) \quad (17)$$

Onde Y^j é o vetor de estado, guardando informações de propriedades físicas da mistura. O método é explícito e não-iterativo, isto é, dado o estado no estágio j , calcula-se diretamente o estado no estágio $j+1$ sem necessidade de convergência. A estabilidade é garantida pelo limitador de massa (Equação 13).

3.5 Parâmetros do equipamento

Os parâmetros geométricos e operacionais adotados no modelo são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 — Parâmetros do equipamento de referência (KDL 5, UIC GmbH).

Parâmetro	Símbolo	Valor	Fonte
Área de evaporação	A	0,048 m ²	Duran (2011)
Diâmetro do evaporador	D	0,10 m	Estimativa KDL 5
Distância evap.-cond.	h	0,020 m	Estimativa KDL 5
Coef. de evaporação	f_{evap}	0,5	Duran (2011)
Diâmetro molecular	dm	6×10^{-10} m	Bird et al. (2002)
Densidade do líquido	ρ	880 kg/m ³	Duran (2011)
Nº de estágios	N	50	Este trabalho
T do condensador	T_{cond}	303,15 K	Duran (2011)

Fonte: Elaboração própria com dados de Duran (2011) e Bird, Stewart e Lightfoot (2002).

3.6 Procedimentos de validação

O modelo foi validado contra os resultados de simulação de Duran (2011), apresentados na Figura 5 do Capítulo 4 da tese. A validação consiste na comparação da fração mássica de ésteres diterpênicos e FFAs no destilado em 8 temperaturas: 408, 425, 440, 448, 460, 463, 468 e 490 K, todas a 0,1 Pa e 6 mL/min de vazão de alimentação, utilizando a composição de óleo de café verde reportada por Duran, como apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição de alimentação do óleo de café verde de Duran (2011).

Composto	Massa molar (kg/kmol)	Composição (% m)
LLL	879,38	7,13
PLLn	852,72	2,45
OLL	881,40	4,49
PLL	854,74	28,59
OLO	882,77	1,57
PLO	856,75	13,28
PLP	830,73	25,64
POP	832,7	5,61
SOS	889,46	0,99
Ácido Palmítico	256,42	2,10
Ácido Linoléico	280,45	0,90
Cafestol palmitato	554,84	2,54
Cafestol linoleato	578,86	1,31
Kahweol palmitato	552,82	1,31
Kahweol linoleato	576,84	0,68

Fonte: Dados de Duran (2011).

Os desvios são quantificados em pontos percentuais (p.p.) de fração mássica e pelo erro quadrático médio (RMSE) por faixa de temperatura. Adicionalmente, os resultados nos modos isotérmico e adiabático são confrontados para avaliar o efeito do modo térmico na composição e no rendimento.

3.7 Análise de sensibilidade e otimização

3.7.1 Mapa operacional

Um mapa operacional bidimensional $T \times P$ foi construído a partir de simulações em uma matriz de 10 temperaturas (400 a 500 K) e 10 pressões (0,01 a 10 Pa), totalizando aproximadamente 50 simulações, onde a composição de alimentação foi alterada, Tabela 4, após a validação para melhor modelar a encontrada para óleo de café verde.

Tabela 4 – Composição de alimentação do óleo de café verde.

Compostos	Composição (m/m)
LLL	7,13%
OLL	4,49%
OLO	5,48%
PLL	28,59%
PLLn	2,45%
PLO	13,28%
PLP	17,98%
POP	5,61%
SOS	0,99%
Cafestol Linoleato	4,00%
Cafestol Palmitato	3,00%
Caveol Linoleato	3,00%
Caveol Palmitato	3,00%
Ácido Linoléico	0,50%
Ácido Palmítico	0,50%

Fonte: Elaboração própria.

Para cada condição, foram registradas a fração mássica de diterpenos no destilado e o rendimento mássico de destilado. As superfícies de resposta foram ajustadas por interpolação RBF e suavização de 0,008, usando o módulo *scipy.interpolate.RBFInterpolator*.

3.7.2 Função objetivo

As condições operacionais ótimas foram determinadas pela maximização de uma função objetivo ponderada que combina quatro critérios, conforme a Equação 18.

$$\begin{aligned}
 F_{obj} = w_1 \left(\frac{x_{diterp}}{x_{diterp,m\acute{a}x}} \right) + w_2 \left(\frac{y_{destila\c{c}ao}}{y_{destila\c{c}ao,m\acute{a}x}} \right) - w_3 \left(\frac{T - T_{min}}{T_{m\acute{a}x} - T_{min}} \right) + \\
 + w_4 \left(\frac{\log(P) - \log(P_{min})}{\log(p_{m\acute{a}x}) - \log(P_{min})} \right)
 \end{aligned} \quad (18)$$

Onde x_{diterp} é a fração diterpênica no destilado, $y_{destilação}$ é o rendimento de destilado, T é a temperatura e P a pressão. Os pesos adotados foram $w_1 = 4$ para maximizar a pureza diterpênica, $w_2 = 2,5$ para maximizar o rendimento da destilação, $w_3 = 2$ minimizar temperatura para evitar degradação térmica e $w_4 = 1,8$ para maximizar pressão, reduzindo custo operacional. Os valores máximos e mínimos de normalização são extraídos da própria matriz de simulações (Marler; Arora, 2004).

3.7.3 Método de otimização

A otimização foi realizada em duas etapas, o ajuste de superfície RBF (thin-plate spline) aos pontos da matriz usando a biblioteca *scipy* em *python* e a otimização global sobre a superfície ajustada pelo algoritmo de Evolução Diferencial, utilizando a biblioteca *scipy*. A função objetivo é avaliada na superfície interpolado, não no modelo original, para reduzir o custo computacional da otimização global.

3.8 Configuração multi-estágio

Foi avaliado a condição de processo com dois estágios em série, sendo a primeira etapa opera a 420 K e 1 Pa, condição na qual os FFAs evaporam seletivamente devido à sua pressão de vapor muito superior à dos diterpenos e TGs, o primeiro destilado é composto majoritariamente por FFAs e constitui o subproduto de desacidificação. O resíduo da primeira etapa, óleo desacidificado e enriquecido em diterpenos e TGs, alimenta a segunda etapa, que opera na condição ótima para concentrar os diterpenos. Foram comparados a fração diterpênica no destilado final, a recuperação total de diterpenos e pureza de trigliceróis no resíduo final.

3.9 Declaração de uso de ferramentas de Inteligência Artificial

Declaro que ferramenta de Inteligência Artificial Generativa foi utilizada neste trabalho na seguinte etapa:

Grammarly e Gemini foi utilizado para revisão e correção gramatical e ortográfica do texto, na etapa de redação e revisão final do trabalho.

O autor assume integral responsabilidade pelo conteúdo intelectual e técnico do trabalho, em conformidade com a Portaria CNPq nº 2.664/2026.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta e discute os resultados obtidos com o modelo implementado no DWSIM. A Seção 4.1 trata da validação do modelo contra os resultados de Duran (2011), nos modos isotérmico e adiabático. A Seção 4.2 apresenta a análise de sensibilidade às variáveis operacionais e os mapas operacionais. A Seção 4.3 conduz a otimização multi-objetivo das condições de operação. A Seção 4.4 avalia a configuração de processo em multi-estágio. A ordem das seções acompanha a própria lógica do trabalho. A validação delimita a faixa em que o modelo é confiável. A análise de sensibilidade mostra como temperatura e pressão governam a separação. A otimização e a configuração multi-estágio usam esse entendimento para definir as condições de operação.

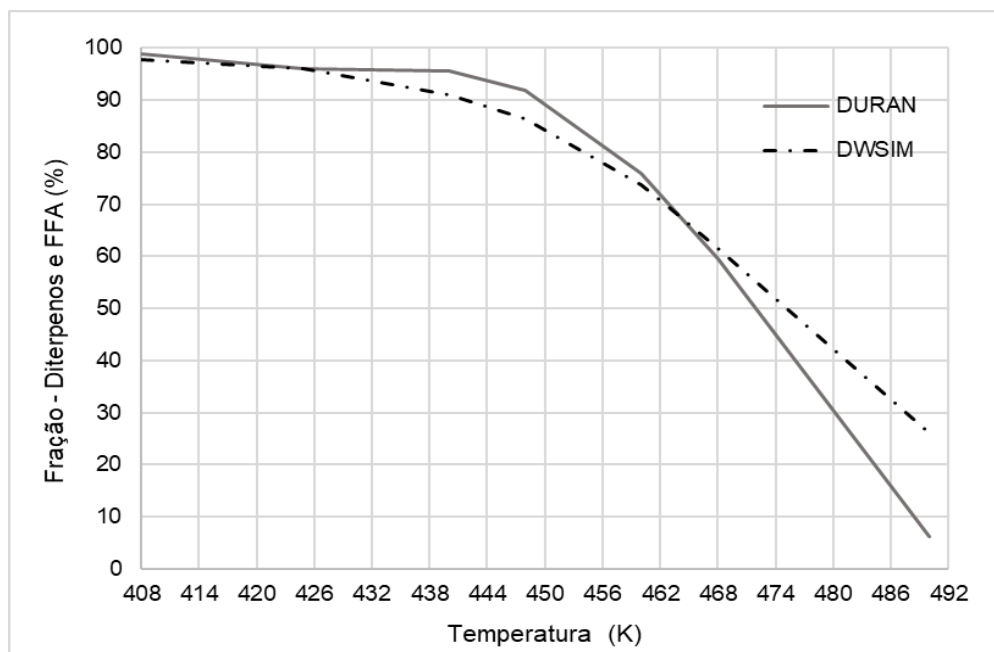
4.1 Validação do modelo

A validação foi conduzida confrontando as previsões do modelo implementado no DWSIM com os resultados de Duran (2011), referência principal para a destilação molecular de óleo de café verde. A comparação abrange oito temperaturas na faixa de 408 a 490 K, todas a 0,1 Pa e 6 mL/min de vazão de alimentação, utilizando a composição de óleo reportada por Duran (Tabela 3). A grandeza comparada é a fração mássica conjunta de ésteres diterpênicos e ácidos graxos livres no destilado, que constitui o indicador de separação do processo.

O desvio em cada temperatura é expresso em pontos percentuais (p.p.) de fração mássica, definido como o módulo da diferença entre a previsão do modelo e o valor de referência. Para a avaliação global, são empregadas duas métricas. A primeira é o desvio médio absoluto na faixa de interesse industrial, de 408 a 468 K, que exclui o extremo superior de temperatura. A segunda é o desvio médio absoluto total, de 408 a 490 K, que incorpora o extremo. A distinção entre as duas métricas é relevante porque, como discutido adiante, o ponto a 490 K opera fora do regime de aplicação pretendido e domina a estatística global.

4.1.1 Comparação com bibliografia – modelo isotérmico

A Figura 6 apresenta a comparação entre a fração mássica de ésteres diterpênicos e ácidos graxos livres no destilado prevista pelo modelo isotérmico e os valores obtidos por Duran (2011), para as oito temperaturas na faixa de 408 a 490 K, a 0,1 Pa e 6 mL/min de alimentação de óleo.

Figura 6 — Fração diterpênica e de FFAs no destilado vs. temperatura (modo isotérmico)

Fonte: Elaboração própria.

A Tabela 5 apresenta os valores numéricos e os desvios do modelo isotérmico.

Tabela 5 — Validação: fração diterpênica e de FFAs no destilado — modelo vs Duran (2011)

T (K)	Duran (% m)	DWSIM (% m)	Desvio (p.p)
408	98,80	97,86	0,94
425	96,08	95,99	0,09
440	95,62	90,99	4,63
448	91,82	86,39	5,43
460	76,01	73,80	2,20
463	60,01	69,41	9,40
468	59,48	61,38	1,90
490	6,19	26,16	19,97

Fonte: Elaboração própria. Dados de Duran (2011), Cap. 4, Fig. 5.

Na faixa de 408 a 468 K, o modelo apresenta desvio máximo de 9,40 p.p. e desvio médio absoluto de 3,51 p.p., indicando boa aderência ao longo de todo o intervalo de interesse para o enriquecimento de diterpenos. Incluindo o ponto a 490 K, o desvio médio absoluto total sobe para 5,57 p.p., um aumento de mais de 50%

atribuível a um único ponto, o que evidencia o caráter localizado da discrepância, e não uma degradação distribuída do modelo ao longo da faixa.

Até cerca de 460 K, o modelo subestima ligeiramente a fração no destilado, comportamento compatível com uma formulação que adota difusividade efetiva e que, portanto, tende a representar de forma conservadora a resistência difusional no filme, retardando marginalmente a evaporação dos componentes mais voláteis. A partir de 463 K, esse sinal se inverte e o modelo passa a superestimar a fração no destilado, prevendo 69,41% contra 60,01% em 463 K e 26,16% contra 6,19% em 490 K. Essa inversão de sinal coincide com a entrada no regime em que os triglicerídeos, majoritários na alimentação, começam a evaporar de forma significativa, regime no qual a simplificação adotada se torna limitante.

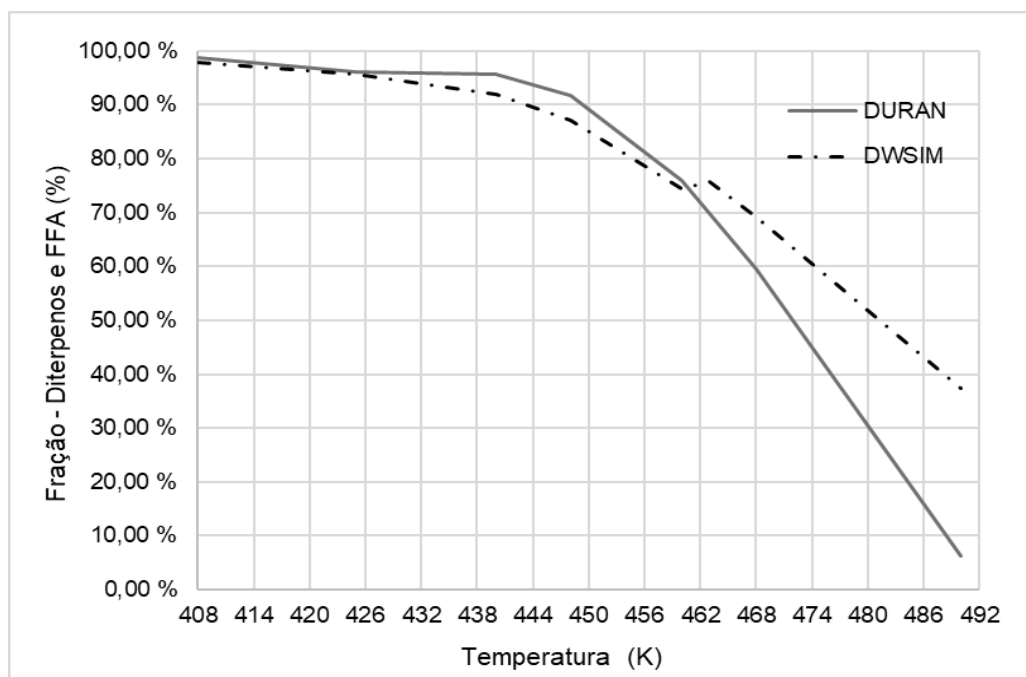
A causa física da divergência crescente acima de 460 K é a ausência de resistência de transferência de massa na fase vapor. A formulação completa de Duran (2011) resolve as equações de Maxwell-Stefan também na fase vapor, capturando o acoplamento difusivo que surge quando um ou mais componentes evaporam massivamente e o fluxo de um afeta o transporte dos demais. O presente modelo substitui essa resistência pelo fator escalar de Prandtl-Langmuir $f(Kn)$, que corrige a taxa de evaporação pela pressão, mas é independente da composição do vapor e, por isso, não reproduz esse acoplamento. Enquanto a evaporação é moderada ($T \leq 460$ K), a resistência da fase vapor é pequena e a aproximação é adequada; quando a evaporação se intensifica ($T \geq 463$ K, com forte contribuição dos triglicerídeos), a resistência da fase vapor passa a limitar o fluxo real e o modelo, por ignorá-la, superestima a massa que atinge o condensador. Essa interpretação explica tanto o cruzamento das curvas em torno de 463 K quanto o desvio expressivo observado em 490 K.

Cabe ressaltar que o intervalo de 408 a 468 K, onde o modelo se mostra confiável, contém integralmente a região de interesse para o enriquecimento de diterpenos e a condição ótima identificada na Seção 4.3. O ponto a 490 K situa-se acima do limite estimado de degradação térmica dos diterpenos e, portanto, fora da janela operacional pretendida. Dessa forma, a perda de acurácia nesse extremo não compromete a aplicação do modelo para os fins a que se destina.

4.1.2 Comparação com bibliografia – modelo adiabático

A Figura 7 apresenta a mesma comparação, porém utilizando o modo adiabático do modelo, no qual o filme líquido se resfria progressivamente pela energia consumida na vaporização, sem reposição de calor pela parede.

Figura 7 — Fração diterpênica e de FFAs no destilado vs temperatura (modelo adiabático)



Fonte: Elaboração própria.

A Tabela 6 apresenta os valores numéricos e os desvios do modelo no modo adiabático.

Tabela 6 — Validação: fração diterpênica no destilado — modelo vs Duran (2011)

T (K)	Duran (% m)	DWSIM (% m)	Desvio (p.p)
408	99	98	0,86 %
425	96	96	0,45 %
440	96	92	3,69 %
448	92	87	4,78 %
460	76	74	1,64 %
463	60	76	15,76 %
468	59	69	9,72 %
490	6	37	31,22 %

Fonte: Elaboração própria.

O modo adiabático produz desvio médio absoluto total de 8,51 p.p., contra 5,57 p.p. do modo isotérmico, ambas as métricas calculadas sobre os mesmos oito pontos, de 408 a 490 K. A diferença concentra-se na região de alta temperatura, em que o modo adiabático desvia 15,76 p.p. a 463 K e 31,22 p.p. a 490 K, valores substancialmente maiores que os do modo isotérmico nos mesmos pontos. O resfriamento evaporativo previsto pelo modelo adiabático reduz localmente a pressão de vapor e, com ela, a taxa de evaporação, distorcendo o perfil de separação em relação ao comportamento de referência.

O modo isotérmico foi, portanto, adotado como padrão nas análises subsequentes. A escolha tem fundamento físico e estatístico, já que no destilador real, a parede encamisada e aquecida repõe continuamente o calor latente consumido na vaporização, mantendo o filme próximo à temperatura de operação. Além disso, a temperatura reportada nos experimentos de Duran (2011) é a da parede aquecida, diretamente representada pelo modelo isotérmico. O modo adiabático corresponderia a um evaporador sem reposição de calor, situação que não reflete a operação do KDL 5, e seu maior desvio é coerente com essa inadequação física.

4.2 Análise de sensibilidade

Estabelecida a aderência do modelo na Seção 4.1, procedeu-se à análise de sensibilidade das duas variáveis operacionais de maior relevância para o processo, temperatura e pressão, com o objetivo de mapear seus efeitos sobre a pureza e o rendimento do destilado e de delimitar a região operacional de interesse.

4.2.1 Composição de alimentação adotada

A composição de alimentação empregada na validação (Tabela 3) reproduz os valores adotados por Duran (2011), assegurando comparabilidade direta com a referência, pois a validação compara modelo e referência sob exatamente a mesma alimentação, de modo que eventuais discrepâncias sejam atribuíveis à formulação, e não a diferenças de composição. Para a análise de sensibilidade e para a otimização subsequente, contudo, adotou-se uma composição representativa de óleo de café arábica (Tabela 4), distinta da empregada na validação.

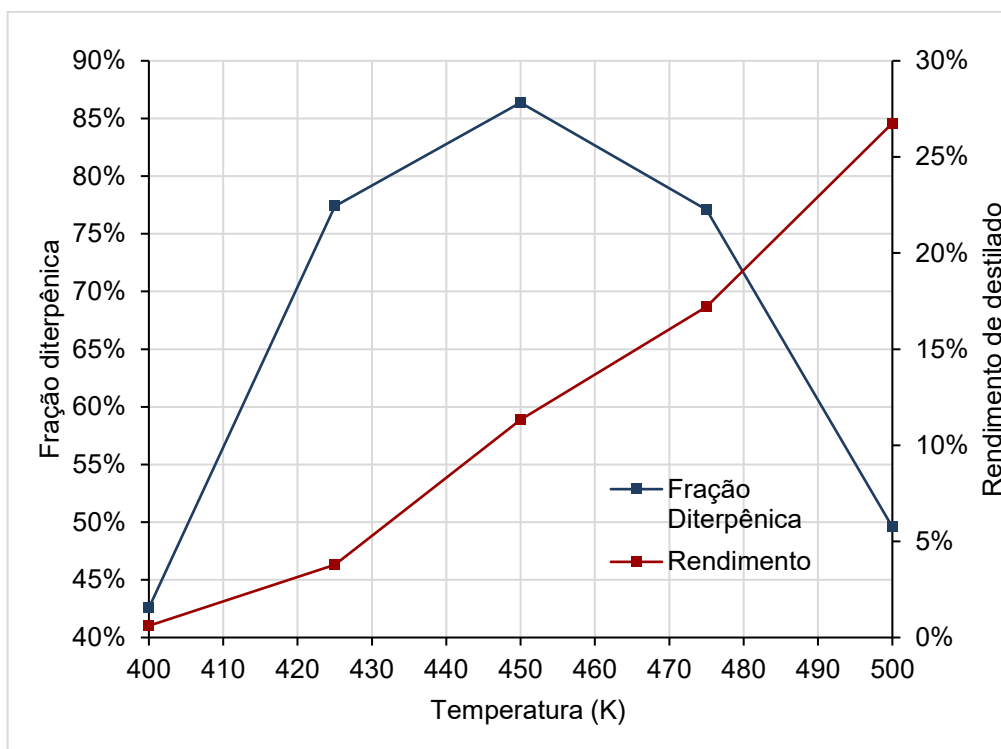
A motivação para essa substituição é metodológica, pois a composição utilizada por Duran (2011) não reflete adequadamente o perfil lipídico observado em caracterizações de óleo de café verde representativas do processamento nacional,

especificamente com relação às proporções relativas entre triglicerídeos, ésteres diterpênicos e ácidos graxos livres. Como as conclusões de processo do presente trabalho, que envolvem condição ótima, seletividade e configuração multi-estágio, devem incidir sobre um óleo realista, optou-se por ancorar a alimentação nas faixas características reportadas na literatura para o óleo de café arábica (Speer; Kölling-Speer, 2006), com triglicerídeos como fração majoritária, ésteres diterpênicos entre 13 e 16% e ácidos graxos livres em torno de 1%. A composição da Tabela 4 situa-se integralmente dentro dessas faixas.

Essa escolha aproxima a alimentação do perfil típico de um óleo de café verde caracterizado experimentalmente, sem comprometer a validação previamente estabelecida, uma vez que a aderência do modelo demonstrada na Seção 4.1 refere-se à formulação e às correlações de propriedades, que independem da composição específica da alimentação. Mantém-se, assim, uma separação, em que a Tabela 3 (composição de Duran) sustenta a validação contra a referência, enquanto a Tabela 4 (composição representativa) sustenta as análises de processo.

4.2.2 Efeito da temperatura

Figura 8 — Efeito da temperatura na fração diterpênica e rendimento ($P = 0,25$ Pa)



Fonte: Elaboração própria.

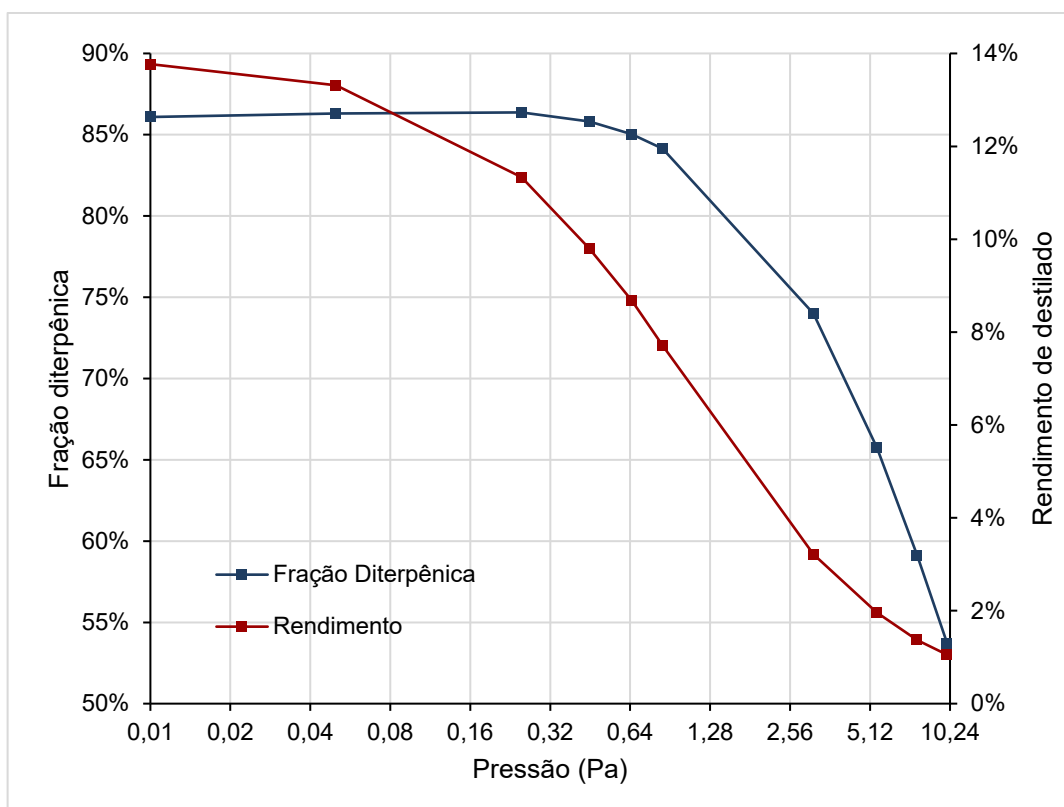
A Figura 8 apresenta a fração diterpênica e o rendimento de destilado em função da temperatura, a 0,25 Pa. A fração diterpênica apresenta comportamento não-monotônico, partindo de 43% a 400 K, atingindo um máximo de cerca de 86% próximo a 450 K e decrescendo para 50% a 500 K. O rendimento de destilado, em contraste, cresce de forma monotônica, de 1% a 400 K até 27% a 500 K. A oposição entre as duas curvas é o resultado central desta análise e decorre da forma como a temperatura atua sobre cada classe de componente, por meio da dependência exponencial da pressão de vapor (Equação 9).

A baixas temperaturas, apenas os componentes mais voláteis, diterpenos e ácidos graxos livres, possuem pressão de vapor suficiente para evaporar de modo considerável, dessa forma o pouco material que atinge o condensador é rico em diterpenos, o que resulta em pureza alta, porém rendimento desprezível. À medida que a temperatura aumenta, a evaporação dos diterpenos se intensifica e tanto a pureza quanto o rendimento crescem em conjunto, regime que persiste até aproximadamente 450 K. Acima dessa temperatura, os triglicerídeos, que constituem a fração majoritária da alimentação, passam a evaporar significativamente. Como sua contribuição mássica é elevada, sua incorporação ao destilado dilui a fração diterpênica, ainda que a massa total destilada continue a aumentar. O máximo próximo de 450 K corresponde, portanto, à temperatura em que o ganho marginal de diterpenos no destilado deixa de superar a diluição marginal causada pela evaporação dos triglicerídeos.

A consequência prática é que não existe temperatura única que maximize simultaneamente pureza e rendimento, pois o rendimento exige temperaturas elevadas, ao passo que a pureza exige operar próximo ao máximo da curva. Essa tensão é o que motiva o tratamento do problema como uma otimização multi-objetivo, abordada na Seção 4.3, na busca por um único ótimo operacional.

4.2.3 Efeito da pressão

Figura 9 — Efeito da pressão na fração diterpênica e rendimento (T = 450 K)



Fonte: Elaboração própria.

A Figura 9 apresenta as mesmas grandezas em função da pressão, a 450 K. A pressão atua sobre o processo por meio do fator de Prandtl-Langmuir $f(Kn)$, que modula a taxa de evaporação efetiva pela retrocondensação. A 0,01 Pa, o sistema opera em regime praticamente molecular livre ($f \approx 0,97$) e a evaporação é máxima; a 10 Pa, a retrocondensação suprime cerca de 97% do fluxo evaporativo ($f \approx 0,03$). Coerentemente, o rendimento decresce de forma monotônica com a pressão, enquanto a fração diterpênica permanece aproximadamente constante em torno de 86% na faixa de baixa pressão e só decai de modo acentuado acima de cerca de 1 Pa.

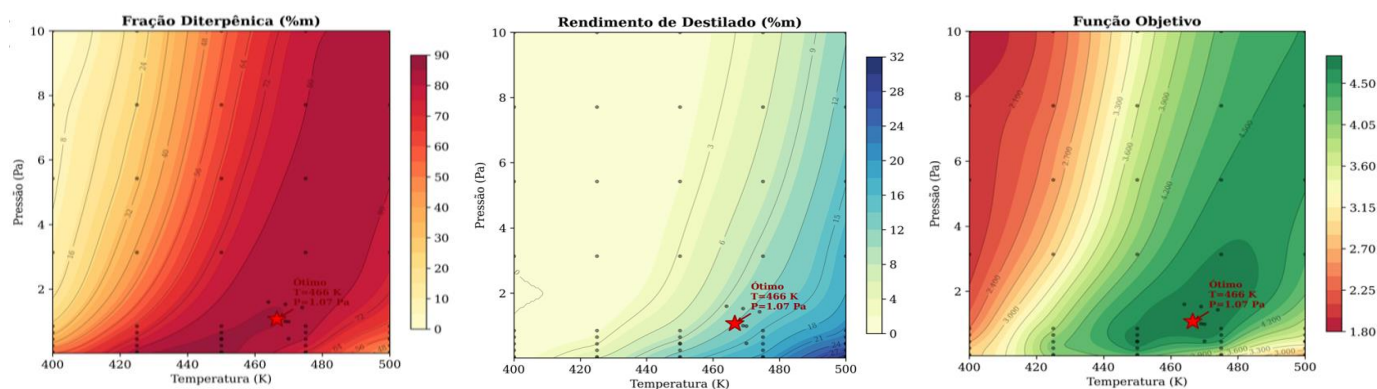
É importante notar que $f(Kn)$ é um fator escalar, idêntico para todos os componentes em uma dada condição de temperatura e pressão (Equação 2), e não introduz seletividade por si só. A seletividade dependente da pressão observada na Figura 9 emerge da interação entre $f(Kn)$ e o modelo de resistências em série. Quando $f(Kn)$ é elevado, os fluxos interfaciais dos componentes voláteis são grandes e o

processo tende a ser limitado pela difusão no filme. Quando $f(Kn)$ diminui com o aumento da pressão, esses fluxos são reduzidos proporcionalmente e o processo migra para o regime controlado pela evaporação, no qual o fluxo de cada componente passa a refletir mais diretamente sua pressão de vapor. Como resultado, ao elevar a pressão, os componentes de pressão de vapor muito baixa, os triglicerídeos, têm sua evaporação suprimida primeiro, enquanto os de pressão de vapor elevada, os ácidos graxos livres, continuam a evaporar mesmo a pressões relativamente altas. A pressão atua, nesse sentido, como um filtro que privilegia os componentes mais voláteis, interpretação consistente com o comportamento previsto, embora a verificação direta dessa transição de regime exigisse a análise dos fluxos individuais ao longo do evaporador.

Cabe destacar que essa sensibilidade à pressão só é capturada pela presença do fator de Prandtl-Langmuir no modelo. Sem ele, a taxa de evaporação seria independente da pressão e o processo não apresentaria a resposta observada na Figura 9, o que tornaria a pressão um parâmetro inerte na otimização. Sua incorporação é, portanto, requisito para o uso da pressão como variável de projeto.

4.2.4 Mapas operacionais T x P

Figura 10 — Mapa T x P com contornos de fração diterpênica, rendimento e função objetivo



Fonte: Elaboração própria.

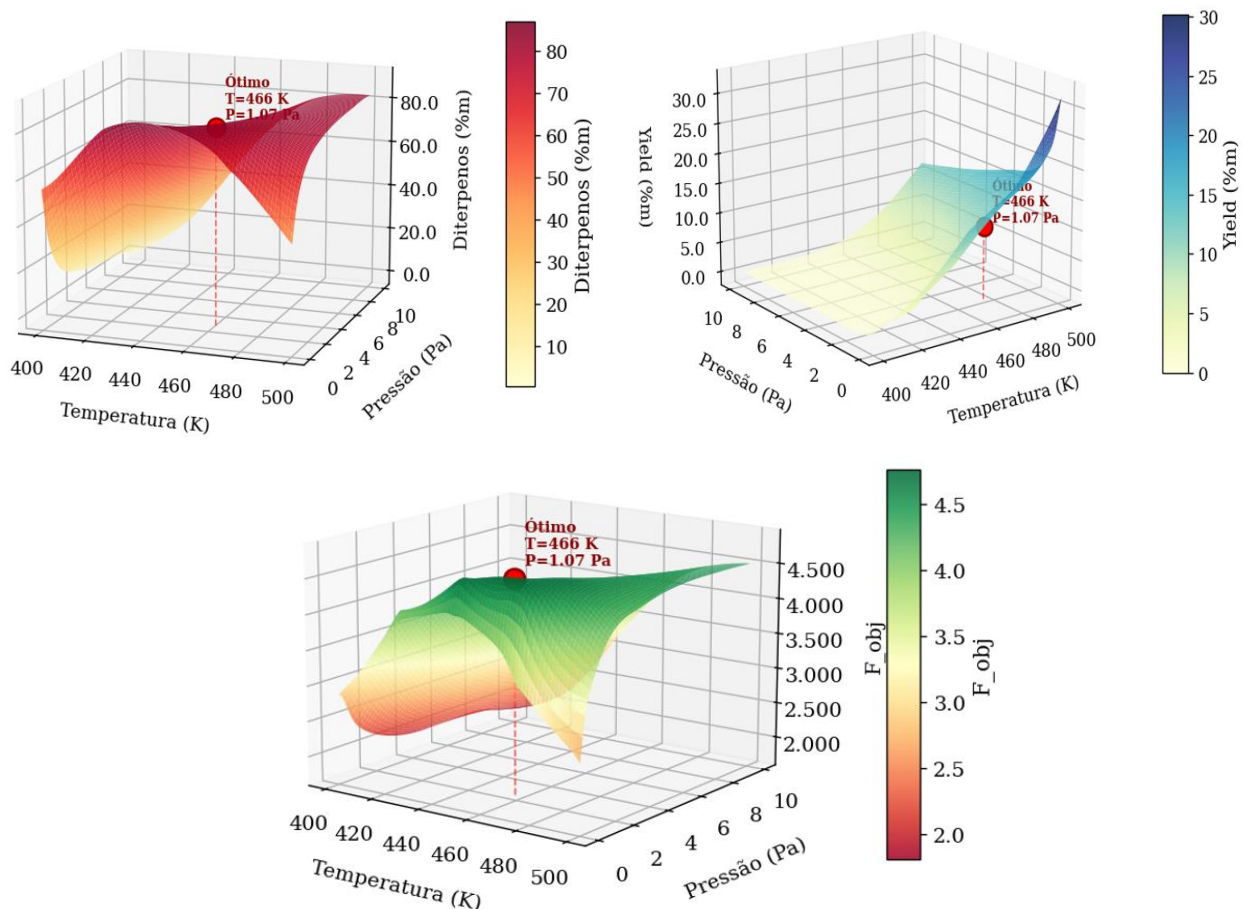
A Figura 10 apresenta os contornos de fração diterpênica, rendimento e função objetivo no plano temperatura-pressão. A combinação dos dois efeitos revela uma estrutura que não é evidente a partir das varreduras isoladas. A região de máxima fração diterpênica não é um ponto, mas uma faixa que se estende diagonalmente no plano, deslocando-se para temperaturas mais altas à medida que a pressão aumenta. Esse comportamento é fisicamente consistente, pois o aumento da pressão reduz

$f(Kn)$ e, com ele, a taxa de evaporação, de modo que uma temperatura mais elevada, que eleva a pressão de vapor, torna-se necessária para restaurar o nível de evaporação correspondente ao máximo de pureza. As curvas de pureza iguais acompanham, assim, uma relação de compensação entre temperatura e pressão.

O rendimento, por sua vez, apresenta gradiente em direção distinta, sendo máximo na região de baixa pressão e alta temperatura, onde tanto $f(Kn)$ quanto a pressão de vapor são elevados. A razão para a pureza e o gradiente de rendimento apontarem para direções diferentes do plano operacional é a expressão geométrica do mesmo compromisso identificado na análise de temperatura e estabelece que a seleção da condição operacional exige um equilíbrio entre pureza e rendimento. O mapa de função objetivo, que pondera explicitamente esses critérios juntamente com a penalização de temperatura e o incentivo a pressões mais altas (Equação 18), sintetiza essa decisão e fundamenta a otimização conduzida na Seção 4.3.

4.3 Otimização multiobjetivo

Figura 11 — Superfícies de resposta 3D



Fonte: Elaboração própria.

A otimização foi conduzida sobre as superfícies de resposta ajustadas por função *RBF* aos pontos da matriz de resultados das simulações, empregando o algoritmo de Evolução Diferencial. A Figura 11 apresenta as superfícies de fração diterpênica, rendimento e função objetivo no espaço temperatura-pressão, com a localização do ótimo identificado.

A otimização identificou a condição ótima em $T = 466,5 \text{ K}$ (193 °C) e $P = 1,07 \text{ Pa}$, com fração diterpênica de 85,12% e rendimento de destilado de 12,00%, conforme consolidado na Tabela 7.

Tabela 7 — Condição operacional ótima

T (K)	P (Pa)	Fração de Diterpenos	Rendimento de Destilado	Função Objetivo
466,50	1,07	85,12%	12,00%	4,76

Fonte: Elaboração própria.

A condição ótima opera a 193 °C , aproximadamente 27 °C abaixo do limite estimado de degradação térmica dos diterpenos, proporcionando margem de segurança para a preservação dos compostos bioativos. A pressão de $1,07 \text{ Pa}$ é dez vezes superior ao vácuo utilizado por Duran (2011), o que implica menor exigência do sistema de vácuo e, conseqüentemente, redução do custo operacional. A fração diterpênica de 85,12% indica que o destilado pode ser utilizado diretamente como ingrediente concentrado de alto valor agregado, sem necessidade de etapas adicionais de purificação.

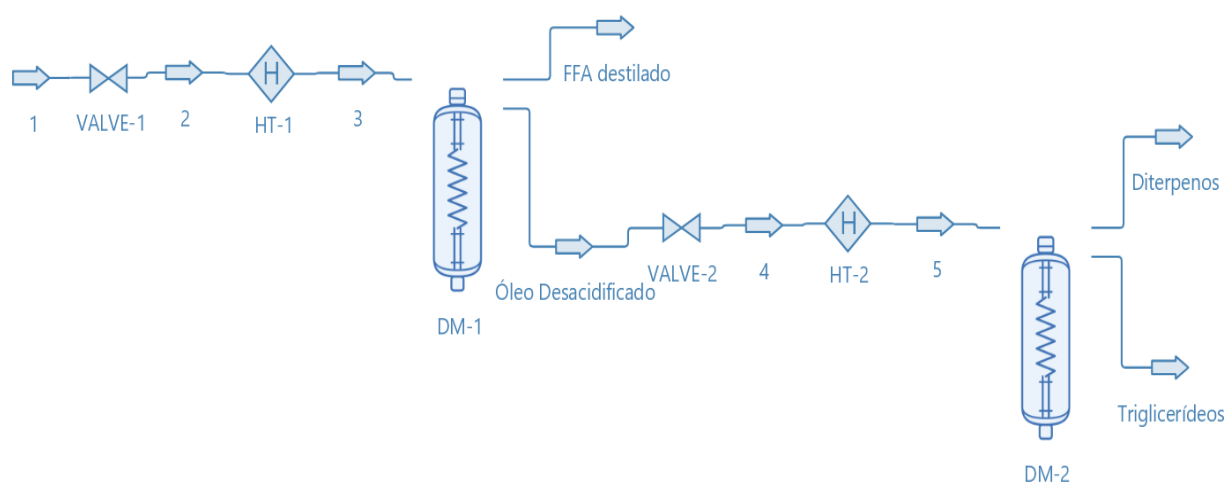
A condição ótima identificada consolida os resultados das análises anteriores em uma única recomendação de processo. A validação (Seção 4.1) estabeleceu a confiabilidade do modelo na faixa de 408 a 468 K, intervalo que contém integralmente a temperatura ótima de 466,5 K, de modo que a otimização opera dentro do domínio em que o modelo foi qualificado. A análise de sensibilidade (Seção 4.2) revelou o compromisso entre pureza e rendimento e a seletividade dependente da pressão, e é exatamente essa tensão que a função objetivo arbitra ao localizar o ótimo em uma região de pureza elevada, rendimento moderado, temperatura abaixo do limite de degradação térmica e pressão superior à da referência.

4.4 Configuração multi-estágios

As análises anteriores trataram da destilação molecular em estágio único. Entretanto, o estágio único impõe uma limitação ao fracionamento do óleo de café,

pois os ácidos graxos livres, por possuírem pressão de vapor elevada, evaporam junto com os diterpenos e contaminam o destilado, comprometendo a pureza do concentrado diterpênico. Essa limitação motiva a avaliação de uma configuração em dois estágios em série, na qual a remoção dos ácidos graxos livres e o enriquecimento diterpênico são separados em etapas distintas, cada uma operada em condição própria.

Figura 12 — Diagrama de processo de dois estágios em série



Fonte: Elaboração própria.

4.4.1 Configuração de dois estágios em série

Na configuração de dois estágios, a primeira etapa opera a 420 K e 1 Pa, condição na qual os ácidos graxos livres evaporam seletivamente devido à sua pressão de vapor muito superior à dos demais componentes. O destilado da primeira etapa concentra os ácidos graxos livres e constitui o subproduto de desacidificação. O resíduo da primeira etapa, óleo desacidificado e enriquecido em diterpenos e triglicerídeos, alimenta a segunda etapa, que opera na condição ótima para concentração de diterpenos identificada na Seção 4.3. Essa separação de funções explora diretamente o mecanismo de seletividade descrito na Seção 4.2.3, no qual a primeira etapa é dimensionada para a janela em os ácidos graxos livres evaporam de forma apreciável, e a segunda, para a janela de máximo enriquecimento diterpênico.

A Tabela 8 compara as duas configurações. O destilado final da configuração em dois estágios apresenta fração diterpênica de 88,90%, contra 85,12% do estágio único, um ganho de 3,78 pontos percentuais em pureza. Esse ganho, contudo, vem acompanhado de uma redução na recuperação de diterpenos, que cai de 89,38% no

estágio único para 79,34% nos dois estágios. A pureza de triglicerídeos no resíduo final permanece praticamente inalterada, em torno de 98,5% nas duas configurações.

A origem dessa perda está na seletividade da primeira etapa. A 420 K e 1 Pa, esperava-se que os ácidos graxos livres evaporassem de forma preferencial, mas o primeiro destilado é composto por 58,40% de diterpenos e 40,45% de ácidos graxos livres. Ou seja, a primeira etapa arrasta uma fração apreciável de diterpenos junto com os ácidos graxos, e é esse arraste que explica a queda de cerca de dez pontos na recuperação global. A diferença de pressão de vapor entre diterpenos e ácidos graxos, embora favoreça os últimos, não é suficiente para uma separação limpa nas condições adotadas, sobretudo porque o volume total destilado nessa etapa é baixo e qualquer arraste tem peso elevado sobre a recuperação.

Tabela 8 — Comparação entre as configurações de processo

Configuração	Diterpenos no destilado final (% m)	Recuperação de diterpenos (% m)	Pureza de TGs no resíduo (% m)
Estágio único	85,12	89,38	98,40
Dois estágios em série	88,90	79,34	98,58

Fonte: Elaboração própria.

O resultado configura um compromisso explícito entre pureza e recuperação. A configuração em dois estágios entrega um concentrado diterpênico mais puro e, sobretudo, isento de ácidos graxos livres, ao custo de uma recuperação cerca de dez pontos percentuais menor. A remoção dos ácidos graxos não é apenas uma questão de pureza nominal, pois esses compostos são os principais agentes de degradação oxidativa e hidrolítica do óleo, de modo que sua eliminação no produto final aumenta de forma relevante a estabilidade e a vida de prateleira do concentrado. Em paralelo, o resíduo da segunda etapa é um óleo desacidificado de alta pureza em triglicerídeos, com valor próprio para aplicações alimentícias.

A escolha entre as duas configurações depende, portanto, da prioridade do processo. Quando o objetivo é maximizar a massa de diterpenos recuperada, o estágio único é preferível. Quando o objetivo é um produto de maior pureza e maior estabilidade, ainda que com menor recuperação, a configuração em dois estágios se justifica, agregando o óleo desacidificado como subproduto de valor. A avaliação cumpre o objetivo específico de analisar configurações multi-estágio para o fracionamento do óleo de café, ao demonstrar que o encadeamento de etapas permite

modular o compromisso entre pureza e recuperação que o estágio único não resolve isoladamente.

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho desenvolveu um modelo matemático baseado em taxa de evaporação para a destilação molecular de óleo de café, implementado como Modelo Definido pelo Usuário no simulador de processos de código aberto DWSIM. O modelo combina a equação de Hertz-Knudsen-Langmuir para o fluxo evaporativo interfacial, as equações de Maxwell-Stefan com aproximação da difusividade efetiva para a resistência difusional no filme líquido, a correlação de Nusselt para a espessura dinâmica do filme descendente e a correção de Prandtl-Langmuir para o efeito da pressão via número de Knudsen. A formulação foi aplicada a um sistema multicomponente representativo do óleo de café, composto por quinze espécies distribuídas entre triglicerídeos, ésteres diterpênicos e ácidos graxos livres, com propriedades termodinâmicas e de transporte obtidas a partir de correlações consagradas na literatura.

A validação contra os resultados de Duran (2011), referência principal para a destilação molecular de óleo de café, demonstrou aderência ao comportamento de referência sem ajuste de parâmetros. Na faixa de interesse industrial, o modelo apresentou desvio médio absoluto de 3,51 pontos percentuais na fração diterpênica do destilado, e desvio total de 5,57 pontos percentuais no modo isotérmico, contra 8,51 pontos percentuais no modo adiabático. O modo isotérmico foi adotado como padrão por representar mais fielmente a operação real do destilador com encamisamento aquecido, no qual a parede repõe o calor consumido na vaporização. O maior desvio, observado em 490 K, foi atribuído à ausência de resistência de transferência de massa na fase vapor, que, apesar de ser uma limitação do modelo, não compromete a aplicação do modelo na faixa de interesse.

A análise de sensibilidade mostrou que a fração diterpênica no destilado tem comportamento não-monotônico com a temperatura, com máximo próximo de 450 K, enquanto o rendimento cresce de forma monotônica. Essa oposição evidencia que pureza e rendimento não são maximizados pela mesma condição, o que justificou o tratamento do problema como otimização multi-objetivo. O efeito da pressão,

capturado pelo fator de Prandtl-Langmuir, mostrou-se determinante na seletividade. Pressões mais elevadas reduzem a taxa de evaporação por retrocondensação, mas atuam de forma distinta sobre componentes de pressões de vapor diferentes, e o mapa operacional bidimensional revelou uma região de máxima fração diterpênica formando uma faixa diagonal no gráfico de temperatura-pressão.

A otimização por evolução diferencial sobre a superfície de resposta ajustada por função de base radial identificou a condição operacional ótima em 466,5 K (193 °C) e 1,07 Pa, com fração diterpênica de 85,12% e rendimento de 12,00%. Essa condição opera 27 °C abaixo do limite estimado de degradação térmica dos diterpenos e a uma pressão dez vezes superior à utilizada em estudos anteriores, reduzindo a exigência do sistema de vácuo sem comprometer a qualidade do produto. A fração diterpênica obtida supera as especificações estimadas para aplicações cosméticas e farmacêuticas, indicando que o destilado pode ser empregado diretamente como ingrediente concentrado de alto valor agregado.

A avaliação da configuração em dois estágios em série mostrou que o encadeamento de etapas permite modular o compromisso entre pureza e recuperação. A remoção prévia dos ácidos graxos livres elevou a fração diterpênica do destilado final de 85,12% para 88,90% e entregou um produto isento de ácidos graxos, mais estável à oxidação, além de um resíduo de óleo desacidificado de valor para aplicações alimentícias. Esse ganho de pureza ocorreu ao custo de uma recuperação de diterpenos menor, de 79,34% contra 89,38% do estágio único, de modo que a escolha entre as duas configurações depende da prioridade entre pureza do produto e recuperação global.

Os objetivos propostos foram atendidos. O modelo foi implementado, validado, otimizado e aplicado à avaliação de configurações multi-estágio. O trabalho contribui com a primeira implementação documentada de um modelo baseado em taxa de destilação molecular em plataforma de código aberto, com a otimização multi-objetivo das condições operacionais para o fracionamento do óleo de café e com a avaliação de configurações de processo ainda não exploradas na literatura para esse sistema.

REFERÊNCIAS

- BATISTELLA, C. B.; MACIEL, M. R. W. Modeling, simulation and analysis of molecular distillators. **Computers & Chemical Engineering**, v. 20, supl., p. S19–S24, 1996.
- BATISTELLA, C. B.; MACIEL, M. R. W. Recovery of carotenoids from palm oil by molecular distillation. **Computers & Chemical Engineering**, v. 22, supl., p. S53–S60, 1998.
- BATISTELLA, C. B.; MORAES, E. B.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M. R. W. Molecular distillation: rigorous modeling and simulation for recovering vitamin E from vegetal oils. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 98, p. 1187–1206, 2002.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport phenomena**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2002.
- CAVIN, C.; HOLZHAUSER, D.; SCHARF, G.; CONSTABLE, A.; HUBER, W. W.; SCHILTER, B. Cafestol and kahweol, two coffees specific diterpenes with anticarcinogenic activity. **Food and Chemical Toxicology**, v. 40, n. 8, p. 1155–1163, 2002.
- CERIANI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Predicting vapor-liquid equilibria of fatty systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 215, n. 2, p. 227–236, 2004.
- DURAN, M. A. **Fracionamento do óleo de café verde por destilação molecular**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Química) — Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.
- DURAN, M. A.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M. R. Rate based modeling approach and simulation for molecular distillation of green coffee oil. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PROCESS SYSTEMS ENGINEERING — ESCAPE, 20., 2010, Ischia. **Proceedings** [...]. Amsterdam: Elsevier, 2010. p. 1–6.
- FRANKEL, E. N. **Lipid oxidation**. 2. ed. Bridgwater: The Oily Press, 2005.
- HERTZ, H. Ueber die Verdunstung der Flüssigkeiten, insbesondere des Quecksilbers, im luftleeren Raume. **Annalen der Physik**, v. 253, n. 10, p. 177–193, 1882.
- HICKMAN, K. C. D. High-vacuum short-path distillation: a review. **Chemical Reviews**, v. 34, n. 1, p. 51–106, 1944.
- ICO — INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION. **Coffee market report** — December 2024. London: ICO, 2024. Disponível em: <https://www.ico.org>. Acesso em: maio 2026.
- IDÁRRAGA-VÉLEZ, Á. M.; OROZCO, L. M.; GIL-CHAVES, I. D. A systematic review of mathematical modeling for molecular distillation technologies. **Chemical Engineering and Processing — Process Intensification**, v. 184, 109289, 2023.
- INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P.; BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S. **Fundamentals of heat and mass transfer**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 2011.
- UNITED STATES. National Toxicology Program (NTP). *Cafestol and kahweol: executive summary of toxicity and carcinogenicity studies*. Research Triangle Park: U.S. Department of Health and Human Services, National Institutes of Health, 1999.
- KERN, D. Q. **Process heat transfer**. New York: McGraw-Hill, 1950.
- KNUDSEN, M. Die maximale Verdampfungsgeschwindigkeit des Quecksilbers. **Annalen der Physik**, v. 352, n. 13, p. 697–708, 1915.

KOMESU, Andrea; MACIEL, Maria Regina Wolf; MACIEL FILHO, Rubens. Central composite experimental design applied to evaluate the lactic acid concentration by short path evaporation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 119, p. 9–16, 2017. DOI: 10.1016/j.cep.2017.03.020.

LANGMUIR, I. The evaporation, condensation and reflection of molecules and the mechanism of adsorption. **Physical Review**, v. 8, n. 2, p. 149–176, 1916.

MARLER, R. T.; ARORA, J. S. Survey of multi-objective optimization methods for engineering. **Structural and Multidisciplinary Optimization**, v. 26, n. 6, p. 369–395, 2004.

MORAD, N. A.; KAMAL, A. A. M.; PANAU, F.; YEW, T. W. Liquid specific heat capacity estimation for fatty acids, triacylglycerols, and vegetable oils based on their fatty acid composition. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 9, p. 1001–1005, 2000.

MORAES, E. B.; BATISTELLA, C. B.; TORRES ALVAREZ, M. E.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M. R. W. Evaluation of tocopherol recovery through simulation of molecular distillation process. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 131, p. 689–704, 2006.

NOUREDDINI, H.; TEOH, B. C.; CLEMENTS, L. D. Viscosities of vegetable oils and fatty acids. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 69, n. 12, p. 1189–1191, 1992.

NOVAES, F. J. M.; BAYAN, F. A.; NETO, F. R. A.; RESENDE, C. M. Extraction of diterpene-phytochemicals in raw and roasted coffee beans. **Plants**, v. 12, n. 8, 1580, 2023.

NUSSELT, W. Die Oberflächenkondensation des Wasserdampfes. **Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure**, v. 60, p. 541–546, 1916.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's chemical engineers' handbook**. 9. ed. New York: McGraw-Hill, 2019.

SPEER, K.; KÖLLING-SPEER, I. The lipid fraction of the coffee bean. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 18, n. 1, p. 201–216, 2006.

TAYLOR, R.; KRISHNA, R. **Multicomponent mass transfer**. New York: John Wiley & Sons, 1993.

TOVAR, L. P.; PINTO, G. M. F.; WOLF MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R.; GOMES, D. R. Short-path-distillation process of lube oils: experimental evaluation at bench scale and experiment-based simulation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, n. 9, p. 1718–1731, 2013.

TOWLER, G.; SINNOTT, R. **Chemical engineering design: principles, practice and economics of plant and process design**. 2. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2013.

URGERT, R.; KATAN, M. B. The cholesterol-raising factor from coffee beans. **Annual Review of Nutrition**, v. 17, p. 305–324, 1997.

WILKE, C. R.; CHANG, P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. **AIChE Journal**, v. 1, n. 2, p. 264–270, 1955.