

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE UM REATOR TIPO "LOOP" NA HIDROGENAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por ADELA GENOVEVA CABRERA VALVERDE e aprovada pela Comissão Julgadora em 20.12.96.

Campinas, 20 de dezembro de 1996.


Prof. Dr. WALTER ESTEVES
Presidente da Banca

ADELA GENOVEVA CABRERA VALVERDE
ENGENHEIRA QUÍMICA

PROF. DR. WALTER ESTEVES,
ORIENTADOR

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

CAMPINAS
ESTADO DE SÃO PAULO - BRASIL
1996

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

C112c

Cabrera Valverde, Adela Genoveva

Construção e avaliação do desempenho de um reator tipo "Loop"
na hidrogenação de óleo de soja / Adela Genoveva Cabrera Valverde.
-- Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientador: Walter Esteves

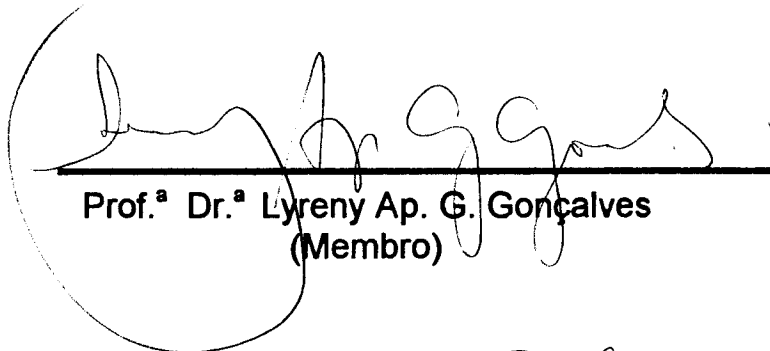
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Hidrogenação. 2.Óleo de soja. 3.Isomerização. 4.Reator
químico. I.Esteves, Walter. II.Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.Título.

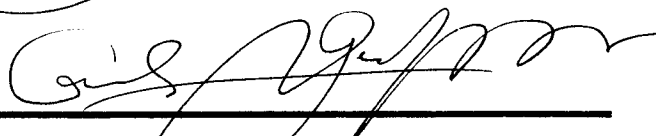
Banca examinadora



Prof. Dr. Walter Esteves
(Orientador)



Prof.ª Dr.ª Lyreny Ap. G. Gonçalves
(Membro)



Prof. Carlos Alberto Gasparetto
(Membro)

Prof.ª Dr.ª Maria do Carmo Guedes
(Membro)

Campinas, dezembro de 1996.

“O homem não teria alcançado o possível se repetidas vezes não tivesse tentado o impossível.”

Max Weber.

MINHA ETERNA GRATIDÃO:

A Deus, pela alegria de viver.

A meus pais Julia e Marco Antonio, pelo amor, compreensão, dedicação e apoio recebidos ao longo de minha vida.

A minha família e amizades, pelo afeto, estímulo e encorajamento a continuar caminhando.

AGRADECIMENTOS

- ♦ Ao Prof. Dr. Walter Esteves, pela orientação, incentivo e ensinamentos científicos transmitidos, que com extrema propriedade alicerçaram este trabalho e também pela sugestiva idéia de realizar esta pesquisa.
- ♦ Ao Prof. Dr. Carlos Gasparetto, pelo apoio constante, amizade e ensinamentos científicos incondicionais que colaboraram na realização deste trabalho.
- ♦ À Prof. Dra. Lireny Ap. G. Gonçalves e ao Prof. Dr. Daniel Barrera pelos ensinamentos científicos e valiosa colaboração recebida.
- ♦ Aos Profs. Dr. Horacio Pezoa e Prof. MSc. Ramón Hinojosa pelo incentivo à carreira científica, colaboração ao longo deste trabalho, amizade e inestimável apoio.
- ♦ Ao MSc. Aroldo Arévalo pela valiosa colaboração e amizade.
- ♦ Ao Laboratório de Óleos e Gorduras e ao Projeto de Cooperação Técnica Brasil-Alemanha, pelo financiamento do projeto de pesquisa.
- ♦ À Sandvick Aços Especiais pela doação de um tubo de aço para o corpo do reator.
- ♦ Ao corpo técnico e estudantes do Laboratório de Óleos e Gorduras pela valiosa colaboração na realização deste trabalho, apoio recebido e amizade: Alexandre, Cristiane, Dona Luna, Elaine, Eliette, Fábio, Janice, Marilena, Renato, Roseli, Rosemar, Rossana, Sílvia, Veridiana.
- ♦ Ao Luciano pela colaboração na execução das figuras escaneadas e apoio na parte de informática.
- ♦ A CAPES e ao FAEP pela bolsa de estudo concedida, a qual possibilitou a realização deste trabalho. Ao Programa de intercâmbio PEC/PG pela oportunidade de realizar estudos no Brasil.
- ♦ Aos membros da Banca examinadora, pela contribuição nas correções e sugestões, que permitiram o aprimoramento deste trabalho.
- ♦ Aos professores do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos-UNICAMP, pelos ensinamentos recebidos.

- ♦ Ao Centro Universitário Poveda, Ana Claudia, Anise, Brenda, Camile, Cecília, Cleidiane, Eunice, Guadalupe, Inés, Patrícia, Rose, Sílvia, Simone, Tânia, Zenaide, pela partilha de moradia, afeto e caloroso convívio, em meu tempo em Campinas.
- ♦ Ao José Ricardo pela amizade incondicional, correções, sugestões e aprimoramento na redação deste trabalho.
- ♦ À turma animada de “gringos” que entenderam as dificuldades deste período e continuaram acreditando que vale a pena o esforço: Adriana, Carmen, Edgar, Flávia, Francly, Leonard, Mabel, Manuel, Marcia, Niurka, Stefan, Teresa, Vicente.
- ♦ Às estudantes Cida, Cristina, Erna, Gersislei, Mara, Maria, Maria Eugênia, Martha, Ruth; pela acolhida afetuosa e o alegre convívio em nosso dia a dia.
- ♦ Ao pessoal técnico e estudantes dos laboratórios de Cereais e de Frutas, pela amizade e colaboração recebida.
- ♦ Com imenso prazer expresso meus sinceros agradecimentos à todos aqueles que colaboraram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

ÍNDICE GERAL

	Página
ÍNDICE GERAL.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	iv
ÍNDICE DE TABELAS.....	vii
NOMENCLATURA.....	ix
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Processo de hidrogenação.....	4
2.1.1 Conceitos gerais do processo.....	4
2.1.2 Mecanismo da reação.....	7
2.1.3 Seletividade.....	13
2.1.3.1 Definição.....	13
2.1.3.2 Seletividade linoléica.....	15
2.1.3.3 Seletividade linolênica.....	19
2.1.3.4 Seletividade triglicerídica.....	21
2.1.3.5 Isomerização específica.....	23
2.1.4 Influência das variáveis de processo na reação de hidrogenação...	24
2.1.4.1 Pressão.....	24
2.1.4.2 Temperatura.....	29
2.1.4.3 Catalisador.....	36
2.1.4.4 Agitação.....	37
2.2 Sistemas de hidrogenação.....	40
2.2.1 Sistema descontínuo.....	40
2.2.1.1 Sistema "dead-end"	41
2.2.1.2 Sistema com circulação externa de hidrogênio.....	43
2.2.1.3 Sistema com circulação de óleo "loop"	45
2.2.1.4 Comparação dos sistemas "dead-end" e "loop".....	48
2.2.2 Sistema contínuo.....	50
2.3 Análise e controle do processo.....	52
2.3.1 Monitoramento do processo.....	52
2.3.1.1 Índice de iodo.....	52
2.3.1.2 Índice de refração.....	53

2.3.2	Análise do produto hidrogenado.....	54
2.3.2.1	Curva de sólidos.....	54
2.3.2.2	Composição em ácidos graxos.....	55
2.3.2.3	Isômeros trans-	55
2.3.2.4	Isômeros conjugados.....	56
3.	MATERIAL E MÉTODOS.....	58
3.1	Material.....	58
3.1.1	Matéria-prima.....	58
3.1.2	Insumos de processo.....	58
3.1.2.1	Catalisador.....	58
3.1.2.2	Hidrogênio.....	58
3.1.2.3	Nitrogênio.....	58
3.2	Equipamentos	58
3.2.1	Unidade de hidrogenação	58
3.2.1.1	Reator	60
3.2.1.2	Ejetor	61
3.2.1.3	Tanque de alimentação de catalisador	63
3.2.1.4	Bomba para circulação	63
3.2.1.5	Trocador de calor	63
3.2.1.6	Tubulação e válvulas	63
3.2.2	Unidade de vácuo	64
3.2.3	Sistema de Isolamento	64
3.2.4	Unidade de filtração	64
3.2.5	Equipamentos utilizados para avaliações analíticas.....	65
3.3	Métodos.....	65
3.3.1	Testes preliminares dos componentes da unidade de hidrogenação.....	65
3.3.2	Teste do sistema de segurança	69
3.3.3	Etapa de condicionamento.....	69
3.3.4	Etapa de hidrogenação.....	69
3.3.5	Etapa de resfriamento.....	70
3.3.6	Etapa de filtração.....	70
3.3.7	Influência das condições do processo.....	72
3.3.7.1	Influência da temperatura.....	72
3.3.7.2	Influência do catalisador.....	72
3.3.8	Amostragem.....	72
3.3.9	Determinações físicas e químicas de monitoramento de proceso e de produto.....	73

3.3.10	Cálculos.....	74
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	75
4.1	Projeto e construção do sistema de hidrogenação	75
4.2	Caracterização da matéria-prima	75
4.3	Velocidade da reação de hidrogenação	76
4.4	Influência da temperatura no processo de hidrogenação	87
4.4.1	Atividade do catalisador	87
4.4.2	Composição em ácidos graxos	90
4.4.3	Seletividade	93
4.4.4	Teor de isômeros conjugados	96
4.4.5	Formação de isômeros trans-	98
4.4.6	Teor de gordura sólida	101
4.5	Efeito da concentração de catalisador no processo de hidrogenação..	106
4.5.1	Atividade	106
4.5.2	Composição em ácidos graxos	108
4.5.3	Seletividade	111
4.5.4	Teor de isômeros conjugados	114
4.5.4	Formação de isômeros trans-	114
4.5.6	Teor de gordura sólida	117
4.6	Comparação entre os dois sistemas de hidrogenação: “dead-end/pa” e “loop”	120
4.6.1	Velocidade da reação	121
4.6.2	Seletividade.....	124
4.6.3	Teor de isômeros	125
4.6.4	Teor de gordura sólida	125
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	129
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131

ÍNDICE DE FIGURAS

		Página
Figura 1	Fluxograma do processo de hidrogenação	6
Figura 2	Sequência da reação de hidrogenação	7
Figura 3	Mecanismo da reação	8
Figura 4	Diferentes processos de transporte durante a hidrogenação de óleos	12
Figura 5	Seletividade da hidrogenação de óleo de soja	15
Figura 6	Estimativa da seletividade linoléica a partir das mudanças na composição dos ácidos graxos presentes no óleo de soja	19
Figura 7	Estimativa da seletividade linolênica de acordo com a composição em ácidos graxos inicial e final	20
Figura 8	Definição de seletividade triglicéridica, ST	23
Figura 9	Efeito da pressão e da temperatura de reação na velocidade de hidrogenação de óleo de soja	25
Figura 10	Efeito da pressão sobre a seletividade do processo na hidrogenação de óleo de soja em reator "dead-end"	27
Figura 11	Efeito da pressão sobre o teor de sólidos na hidrogenação de óleo de soja em reator "dead-end"	28
Figura 12	Efeito da pressão na velocidade de hidrogenação	29
Figura 13	Efeito da temperatura na velocidade de hidrogenação	31
Figura 14	Efeito da temperatura sobre a seletividade do processo na hidrogenação de óleo de soja em reator "dead-end"	33
Figura 15	Efeito da temperatura sobre o teor de sólidos na hidrogenação de óleo de soja em reator "dead-end"	34
Figura 16	Efeito da concentração de catalisador na velocidade de hidrogenação de óleo de soja	37

Figura 17	Efeitos da agitação e da concentração de catalisador na relação de seletividade	39
Figura 18	Classificação dos processos de hidrogenação comercial	40
Figura 19	Reator “Dead-end”	42
Figura 20	Sistema de hidrogenação com recirculação externa de hidrogênio	44
Figura 21	Princípio de operação do reator “loop”	45
Figura 22	Esquema do ejetor de jato	46
Figura 23	Transferência de massa total no sistema do reator “loop”	48
Figura 24	Sistema de hidrogenação Lurgi	51
Figura 25	Unidade experimental de hidrogenação com circulação de óleo	59
Figura 26	Região superior do reator experimental	60
Figura 27	Aspecto externo do ejetor	61
Figura 28	Bocal do ejetor	62
Figura 29	Aspecto externo da sucção do ejetor	62
Figura 30	Unidade de filtração	64
Figura 31	Curva de aquecimento do banho termostático utilizado como trocador de calor	67
Figura 32	Curva de resfriamento do banho termostático utilizado como trocador de calor	67
Figura 33	Fluxograma do processo de hidrogenação realizado	71
Figura 34	Evolução do processo de hidrogenação	83
Figura 35(i)	Velocidade da reação de hidrogenação	84
Figura 35(ii)	Velocidade da reação de hidrogenação: ordem da reação	85

Figura 36	Relação índice de refração-índice de iodo para o óleo de soja	86
Figura 37	Efeito da temperatura na atividade do catalisador	89
Figura 38	Efeito da temperatura na composição em ácidos graxos	92
Figura 39	Efeito da temperatura na seletividade da reação	95
Figura 40	Efeito da temperatura no teor de isômeros conjugados	97
Figura 41	Efeito da temperatura na formação de isômeros <i>trans</i> -	100
Figura 42	Efeito da temperatura no teor de gordura sólida-SFC	105
Figura 43	Efeito da concentração de catalisador na atividade	107
Figura 44	Influência da concentração de catalisador na composição em ácidos graxos	110
Figura 45	Influência da concentração de catalisador na seletividade da reação	113
Figura 46	Efeito da concentração de catalisador no teor de isômeros conjugados	115
Figura 47	Efeito da concentração de catalisador na formação de isômeros <i>trans</i> -	116
Figura 48	Efeito da concentração do catalisador no teor de gordura sólida-SFC	119
Figura 49	Comparação da velocidade de reação entre os dois sistemas de hidrogenação "dead-end/pa" e "loop" sob alta temperatura	122
Figura 50	Comparação da velocidade de reação entre os dois sistemas de hidrogenação "dead-end/pa" e "loop", quando a concentração de catalisador é alta	123
Figura 51	Comparação do teor de gordura sólida-SFC entre os dois sistemas de hidrogenação "dead-end/pa" e "loop"	128

ÍNDICE DE TABELAS

		Página
Tabela 1	Comparação entre a hidrogenação seletiva e não seletiva de óleo de soja	17
Tabela 2	Valores de sólidos SFI para óleo de soja hidrogenado, com vários níveis de dureza	17
Tabela 3	Reatividade relativa de hidrogenação dos diferentes ácidos graxos C:18	21
Tabela 4	Efeito das variáveis de processo na hidrogenação	24
Tabela 5	Faixa de temperatura no processo de hidrogenação e seus efeitos	35
Tabela 6	Número de bateladas por dia na planta de hidrogenação comercial, em óleos e gorduras pré-refinados	50
Tabela 7	Funcionamento da bomba pneumática segundo as condições de trabalho	66
Tabela 8	Determinações físicas e químicas durante o processo de hidrogenação	73
Tabela 9	Metodologia empregada para os cálculos de seletividade e atividade	74
Tabela 10	Especificações para o óleo de soja a ser utilizado no processo de hidrogenação e resultados obtidos da caracterização da matéria prima	76
Tabela 11	Testes de hidrogenação	77
Tabela 12	Atividade do catalisador PRICAT 9910 a diferentes temperaturas	88
Tabela 13	Variação dos ácidos graxos e respectivos cálculos de seletividade em consequência da elevação da temperatura de hidrogenação	93

Tabela 14	Teor de isômeros <i>trans</i> - e de isomerização específica. Efeito da temperatura	101
Tabela 15	Teor de gordura sólida (SFC) em produtos hidrogenados	103
Tabela 16	Teor de gordura sólida obtida nas diferentes temperaturas testadas	104
Tabela 17	Atividade mostrada pelo catalisador PRICAT 9910 em diferentes concentrações	108
Tabela 18	Mudança na composição em ácidos graxos e respectivos cálculos de seletividade em consequência da variação da concentração de catalisador	112
Tabela 19	Teor de isômeros <i>trans</i> - e valores de isomerização específica sob diferentes concentrações de catalisador	117
Tabela 20	Teor de gordura sólida obtida utilizando diferentes concentrações de catalisador	118
Tabela 21	Condições de processo dos testes nos sistemas de hidrogenação: "dead-end/pa" e "loop"	120
Tabela 22	Variação de índice de iodo das duas unidades de hidrogenação à alta temperatura	121
Tabela 23	Variação de índice de iodo das duas unidades de hidrogenação sob alta concentração de catalisador	124
Tabela 24	Comparação entre os dois sistemas de hidrogenação "loop" e "dead-end/pa" (alta temperatura)	126
Tabela 25	Comparação entre os dois sistemas de hidrogenação "loop" e "dead-end/pa" (alta concentração de catalisador)	127

NOMENCLATURA

c	concentração de hidrogênio
CNTP	condições normais de temperatura e pressão
dead-end/pa	sistema de hidrogenação dead-end à pressão ambiente
Cat	concentração de catalisador
II, IV	índice de iodo
k	constante da velocidade de reação de hidrogenação
K1	constante da velocidade de conversão do ácido linolênico para transformar-se em ácido linoléico
K2	constante da velocidade de conversão do ácido linoléico para ácido oléico
K3	constante da velocidade de conversão do ácido oléico para ácido esteárico.
kg	kilogramas
<i>L</i>	litros (<i>itálico</i>)
L	ácido linoléico
Ln	ácido linolênico
Lno	ácido linolênico inicial
LnSR	seletividade linolênica
Lo	ácido linoléico inicial
P	pressão
S	ácido esteárico
SFI	Solid Fat Index
SFC	Solid Fat Content
SI, SL, SR	seletividade linoléica

Master thesis: **"BUILDING AND PERFORMANCE EVALUATION OF A "LOOP"
REACTOR FOR SOYBEAN OIL HYDROGENATION"**

Author: Chemical Engineer **Adela Genoveva Cabrera Valverde**

Advisor: Prof. Dr. **Walter Esteves**

Department of Food Technology - FEA - UNICAMP - December / 1996.

ABSTRACT

The design and building of a pilot unit for oil hydrogenation with a "loop" system for evaluating its development via reaction rate, selectivity, isomerisation and solid fat content was studied in this research. In the "loop" system, the oil and catalyst were pumped through the external heat exchanger and mixing nozzle by a pneumatic pump. Hydrogen gas was added to the system in the mixing nozzle. The effect of different reaction temperatures (130°, 160° and 180°C) was evaluated, while the pressure of 1.2 bar and catalyst concentration of 0.50% were maintained constant. The results showed that the effect of increasing reaction temperature induced higher reaction rates, selectivity, *trans*- isomers and solid fat content. There was no influence on the conjugated isomers. When the effect of catalyst concentration (0.10; 0.25; 0.50 and 1.00%) at constant pressure (1.2 bar) and temperature (160°C) on the same process parameters was evaluated, the results obtained indicated that the main influence was on the reaction rate, selectivity and solid fat, having little effect on the amount of *trans*- and conjugated isomers. The solid profile of these hydrogenated products was appropriate for applications in frying, bread shortening, salad oils, pasta and ice cream.

Key words: loop reactor, oil hydrogenation, soybean oil, reaction rate, selectivity, isomerisation.

1. INTRODUÇÃO

A hidrogenação de óleos vegetais é um dos processos mais utilizados na indústria de óleos e gorduras. Neste processo, os parâmetros de velocidade e seletividade da reação têm importância tecnológica, nutricional e econômica relevante.

Esta etapa é empregada em larga escala no processamento de óleos e gorduras comestíveis, graxas lubrificantes, diferentes tipos de sabões, óleos industriais, etc, com o propósito de converter óleos líquidos e gorduras pastosas em produtos sólidos ou semi-sólidos, com ponto de fusão pré-determinado, como também para aumentar a sua resistência à deterioração oxidativa e à reversão do seu sabor (ALLEN, 1982; SONNTAG, 1979).

Entre os múltiplos equipamentos existentes para a realização da hidrogenação encontra-se o sistema "loop" com circulação de óleo, o qual caracteriza-se pela alta dissolução de hidrogênio, gerando um grande aumento da velocidade de reação, devido ao aumento da concentração de hidrogênio na superfície do catalisador (HASTERT, 1991a).

Este sistema dispensa o uso de agitadores e dos respectivos selos de vedação do reator já que a agitação se faz pela própria circulação do óleo, o que mantém suspenso o catalisador, proporcionando adequado contato entre os reagentes e o máximo de segurança durante a operação (LEUTERITZ et alii, 1976; REIMANN, 1978; HASTERT, 1981; UROSEVIC, 1986).

Durante as últimas décadas as áreas de engenharia das reações químicas e bioquímicas têm revelado grande interesse pelos reatores "loop" de jato, devido à sua alta eficiência na dispersão do gás, resultado da alta velocidade de transferência de massa. O princípio de funcionamento deste tipo de reator é a utilização da energia cinética do jato de líquido, em alta velocidade, para arrastar a fase gasosa e criar a dispersão fina das duas fases (BLENKE, 1979; OGAWA et alii, 1983; DIRIX & van der WIELE, 1990).

O mais versátil tipo de reator foi desenvolvido pela Companhia Buss AG da Suíça, a partir de 1956, com a finalidade de ser utilizado nos processos de

modificação de óleos e gorduras. Trata-se de um sistema constituído por um reator “loop” de circulação de óleo, um trocador de calor externo, um ejetor-misturador tipo venturi na seção superior interna do reator e uma bomba para circulação de óleo (UROSEVIC, 1986; DUTTA & RAGHAVAN, 1987).

As plantas Buss para hidrogenação de óleos e gorduras apresentam uma produtividade acima de 50% podendo atingir até o dobro da produtividade das plantas que trabalham com reatores dotados de sistema de agitação (UROSEVIC, 1986). Este valor foi estimado comparando o número de bateladas por dia quando hidrogena-se óleo vegetal.

DUVEEN & STEINHAUER (1984) descreveram, compararam e avaliaram as economias significativas obtidas nos sistemas de recuperação de calor, utilizados nas plantas Buss. REIMANN (1978) avaliou dados referentes ao tempo de reação, à seletividade e ao consumo de catalisador durante a hidrogenação do óleo de soja, no mesmo sistema, utilizando como condições de operação pressão de hidrogênio de 0,7 bar e temperatura de reação de 170° a 210°C.

Objetivos

A presente pesquisa envolveu o projeto e a construção de uma unidade piloto de hidrogenação não convencional, baseada no princípio do reator “loop” de circulação de óleo e a avaliação comparativa do desempenho desse sistema com um outro sistema acadêmico que trabalha à pressão atmosférica.

O tema escolhido mostrou-se bastante sugestivo e oportuno, na medida em que permitiu dotar o Laboratório de Óleos com essa unidade piloto de processamento e ainda enriquecer a literatura com dados sobre as condições adequadas de processo para o seu funcionamento eficiente, pois estes são escassos.

Durante este trabalho foram realizados ensaios preliminares com cada um dos diferentes componentes do sistema, os quais ajudaram a estabelecer as regras formais para o funcionamento seguro do reator. Nos ensaios finais, avaliou-se o desempenho do sistema completo utilizando como variáveis a temperatura e o teor de catalisador, neste caso níquel, fixando-se a pressão de hidrogênio.

Para se avaliar o desempenho do sistema do reator "loop" foram considerados os parâmetros de velocidade e seletividade da reação, formação de isômeros posicionais e geométricos e, por último, o teor de gordura sólida formada.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Processo de Hidrogenação

A hidrogenação de óleos é um processo unitário no qual o hidrogênio é adicionado à dupla ligação carbono-carbono dos ácidos graxos, na presença de catalisador, para formar uma gordura sólida ou semi-sólida. A hidrogenação é amplamente utilizada na indústria de alimentos como processo único ou combinada com processos de interesterificação ou de fracionamento (GROMPONE, 1992; FITCH, 1994).

Este processo tem dois propósitos: o primeiro é proporcionar aumento da estabilidade oxidativa do óleo mantendo suas características organolépticas aceitáveis e extendendo a vida de prateleira do produto acabado; o segundo é transformar óleos e gorduras em produtos que tenham características de fusão e de manipulação mais apropriadas às aplicações específicas de uso e aceitabilidade (ALLEN, 1978).

2.1.1 Conceitos gerais do processo

Para que a reação se produza é necessário que o hidrogênio gasoso, o óleo líquido e o catalisador sólido, neste caso níquel, estejam presentes nas condições usuais de processo, temperatura de 130-200°C e pressão de 5-20 psig. É possível supor que, na prática, o que ocorre é a dissolução do hidrogênio no óleo e o contato desta mistura com o catalisador por meios mecânicos. Contudo, no equipamento convencional, a reação se realiza pela agitação do óleo com o catalisador em suspensão, dentro do vaso fechado sob atmosfera de hidrogênio. A agitação da mistura de óleo e catalisador efetua a dupla função de promover a dissolução do hidrogênio no óleo e de renovar o óleo presente na superfície do catalisador. A solubilidade do hidrogênio e de outros gases no óleo aumenta com o incremento da temperatura e da pressão (WISNIAK & ALBRIGHT, 1961; ANDERSSON et alii, 1974; ALLEN, 1982).

A hidrogenação é uma reação exotérmica cujo calor é de 25 kcal/mol/dupla ligação. O grau de hidrogenação está diretamente relacionado ao índice de iodo do óleo, sendo que a adição de 1 mol de hidrogênio é equivalente à absorção de 1 mol

de iodo e conseqüentemente à diminuição de uma unidade no índice de iodo. Para reduzir-se em uma unidade o índice de iodo de 1000 lb de óleo é requerido 14,15 pé³ de hidrogênio (a 0°C e 760 mmHg). O calor gerado durante esta reação é suficiente para incrementar a temperatura desta massa de óleo em 1,6-1,7°C (PURI 1980).

O processo de hidrogenação é executado em tanques hidrogenadores ou conversores, conforme ilustrado no fluxograma da Figura 1. O óleo refinado e branqueado é bombeado ao reator equipado com agitador e serpentinas, para aquecimento/resfriamento sob vácuo. O óleo é aquecido e o catalisador é adicionado ao reator quando a temperatura se encontra adequada. O hidrogênio é injetado, mantendo-se a reação sob condições especiais de temperatura e pressão.

O controle deste processo é efetuado através da análise de insaturação do óleo, via índice de refração ou índice de iodo. Completada a reação, o óleo é descarregado e bombeado para filtros, onde objetiva-se a separação do bolo catalítico, seguindo, posteriormente, ao pós-refino, onde o mesmo é tratado com ácido cítrico (seqüestrante de metais) e argilas. Novamente é bombeado à filtração para remoção do níquel residual, resfriado e enviado ao processo seguinte (CARLSON, 1989).

Para realizar a hidrogenação satisfatoriamente é essencial que o óleo, o hidrogênio e o catalisador satisfaçam a algumas condições. O óleo deve estar bem refinado, branqueado e seco, livre de gomas (fosfatídios) e peróxidos. As gomas podem envenenar o catalisador e precipitar às temperaturas de hidrogenação escurecendo o óleo e ocluindo os filtros. O teor de sabões deve ser menor que 20 ppm pois estes reagem com o níquel, formando os respectivos sabões e reduzindo proporcionalmente o metal disponível. A umidade inativa o catalisador e promove a hidrólise do óleo com formação de ácidos graxos livres. O hidrogênio deve ter pelo menos 99% de pureza e estar seco e livre de gases contaminantes, tais como H₂S, CO, SO₂ e CS₂. O catalisador deve possuir boas características de atividade, seletividade, durabilidade e filtrabilidade (GARIBAY, 1981; PATTERSON, 1983).

Outros autores (PURI, 1980; CHARPENTIER, 1991) reportam teores de sabões menores (<1,5 ppm e 0 ppm, respectivamente) para garantir a boa execução do processo.

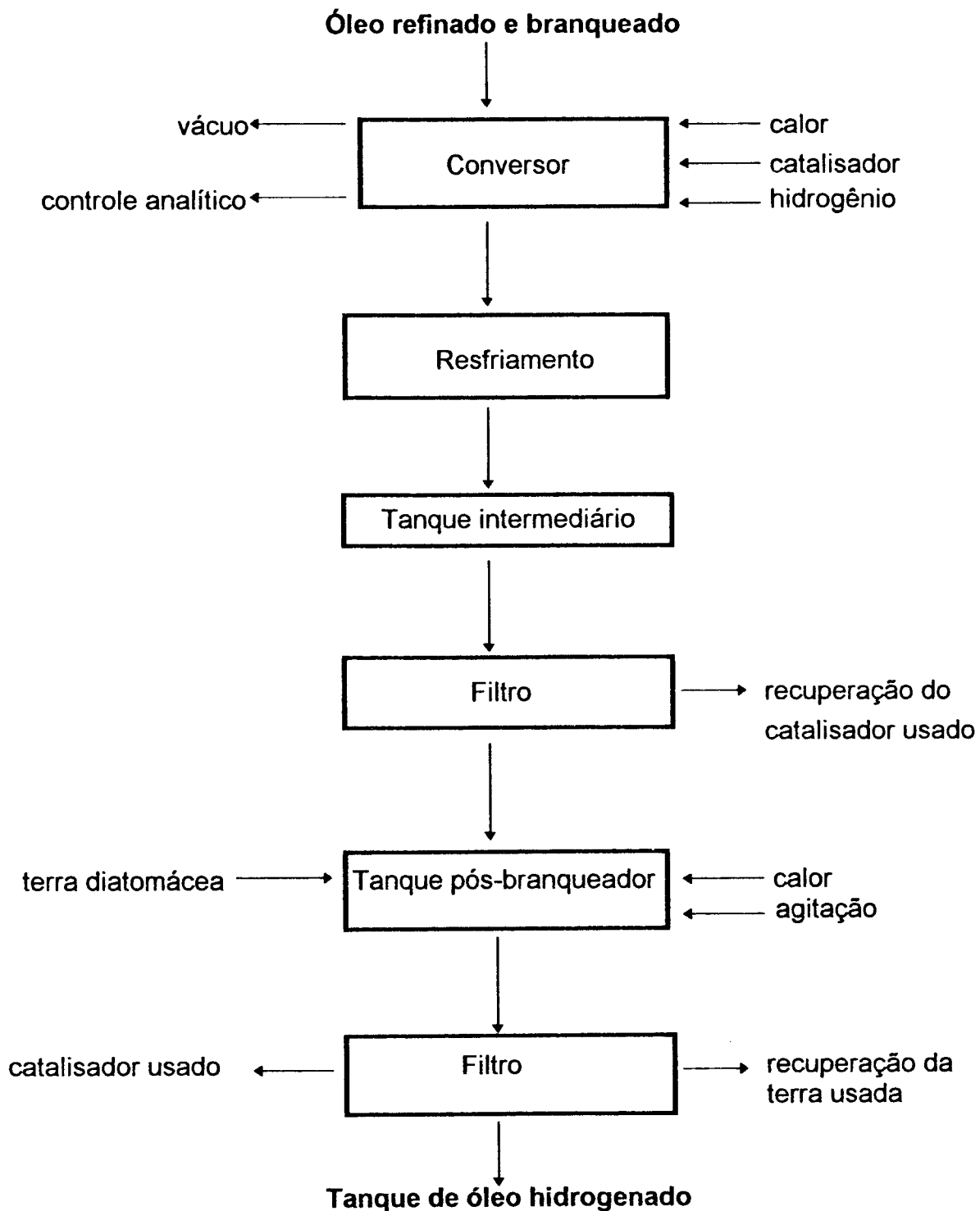
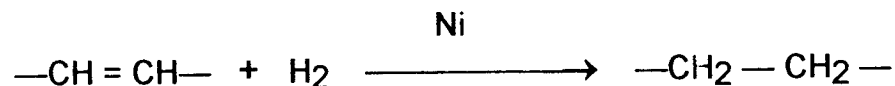


Figura 1: Fluxograma do processo de hidrogenação.

Fonte: ANDERSON & CLAYTON (1975).

2.1.2 Mecanismo da reação

A reação de hidrogenação amplamente descrita na literatura técnica, na maioria dos textos, mostra que a reação de uma dupla ligação com o hidrogênio, na presença do catalisador, produz uma substância saturada ou **completamente hidrogenada**.



Para ocorrer a reação de hidrogenação, é necessário que o hidrogênio gasoso, o óleo líquido e o catalisador sólido sejam mantidos juntos à temperatura e pressão adequadas. Pode-se assumir que, em primeira instância, o hidrogênio dissolve-se no óleo, entrando em contato com o catalisador, onde é fisicamente adsorvido. No caso de catálise heterogênea, além da adsorção física, ocorre uma adsorção quimicamente ativada, a “Quimosorção”, quando se forma um produto intermediário na superfície do catalisador (ALLEN, 1982) (Figura 2).

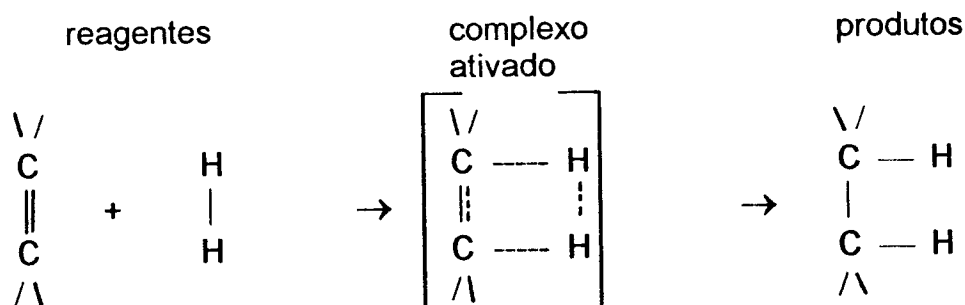


Figura 2: Sequência da reação de hidrogenação.

Fonte: ALLEN (1987).

Esta reação, quando estudada em óleos **parcialmente hidrogenados** é muito, mais complexa. A teoria da hidrogenação parcial sugere que quando a dupla ligação se aproxima do catalisador, a ligação π se abre. Porém, se o catalisador não estiver saturado com hidrogênio, os átomos de hidrogênio que estão ao lado de cada dupla ligação também serão atraídos para o catalisador, fazendo com que haja um contínuo intercâmbio de hidrogênios entre a ligação e o catalisador. Se o ácido graxo é desorvido do catalisador, quando o hidrogênio vizinho à dupla ligação original estiver no catalisador, a dupla ligação é deslocada uma posição, podendo mudar sua configuração geométrica para a forma *cis*- ou *trans*-, mais comumente

trans-. Alternativamente, a dupla ligação pode ser levada a sua posição original (LARSSON, 1983; UCCIANI, 1983; ALLEN, 1987) (Figura 3).

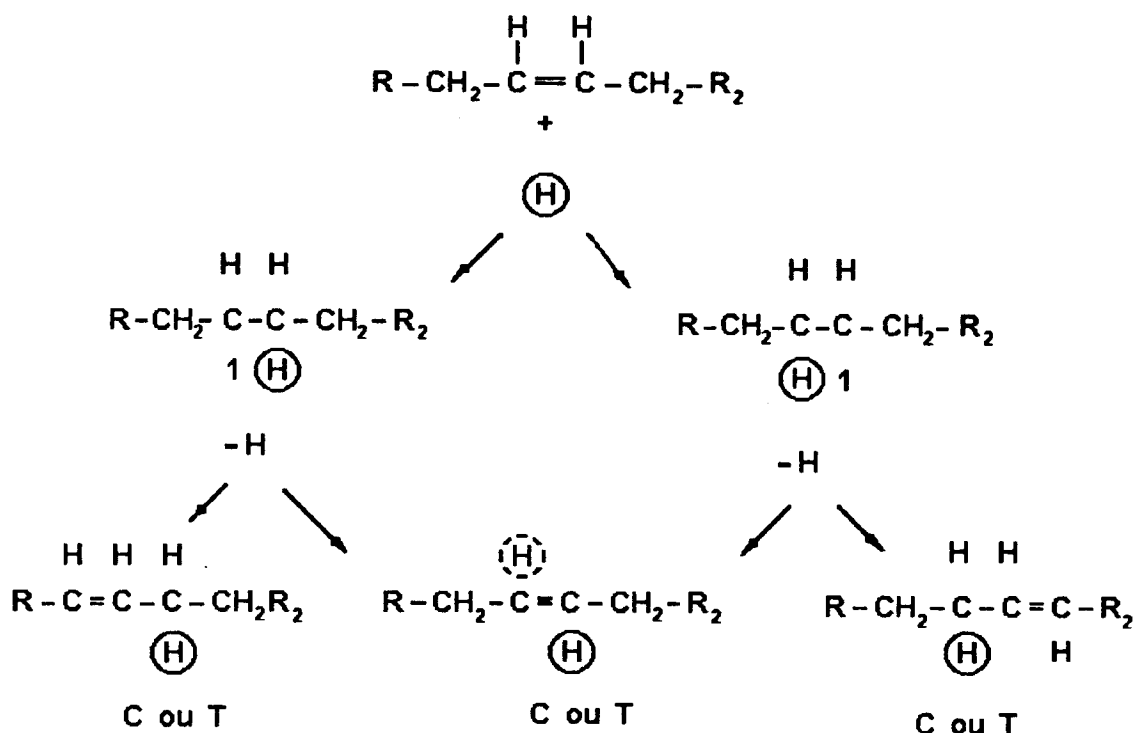


Figura 3: Mecanismo da reação.

C ou T = *cis*- ou *trans*-.

Fonte: ALLEN (1981, 1987).

Em geral, uma reação catalítica heterogênea envolve os seguintes passos: i) difusão dos componentes em reação até a superfície do catalisador; ii) adsorção na superfície do catalisador; iii) reação na superfície do catalisador; iv) dessorção; v) difusão do produto hidrogenado da superfície do catalisador (ALLEN, 1982, 1987).

ALBRIGHT (1987) descreveu amplamente as etapas físicas e químicas requeridas para a hidrogenação e isomerização dos grupos insaturados em sete etapas. Para o presente trabalho, os passos apresentados por ALLEN (1982) serão resumidos da seguinte maneira:

- i) o hidrogênio é primeiramente transferido da fase gasosa para a fase líquido-oleosa, na qual parte deste é dissolvido e transferido para a superfície externa das partículas do catalisador. Na faixa de temperatura de importância comercial, o hidrogênio é discretamente mais dissolvido com o aumento da temperatura. Quando a velocidade de dissolução de hidrogênio diminui, a velocidade de hidrogenação também diminui, entretanto, a velocidade de dissolução aumenta à medida que os níveis de agitação aumentam, pois a agitação promove o aumento da área interfacial entre o hidrogênio gasoso e a fase líquido-oleosa. A transferência do hidrogênio dissolvido e dos grupos insaturados nos ácidos graxos são promovidos pela agitação.
- ii) Os catalisadores de níquel estão depositados em um suporte essencialmente não ativo e, por esta razão, os reagentes devem difundir-se nos poros para entrar em contato com a superfície ativa do catalisador. O tamanho e a forma dos poros têm um efeito muito importante na transferência dos reagentes e afetam indiretamente as subseqüentes reações de hidrogenação e isomerização. Poros muito estreitos produzem menor isomerização geométrica, quando comparados com poros mais largos em forma de fenda. A facilidade de difusão nos poros é afetada pelo peso molecular, tamanho e forma do reagente oleoso. Ésteres simples se difundem mais rapidamente nos poros do que os triacilglicerídios, que são moléculas maiores. A forma molecular certamente depende do grau de insaturação e da configuração geométrica (*cis*- ou *trans*-) das duplas ligações.
- iii) Tanto o hidrogênio como o grupo insaturado do ácido graxo são adsorvidos na superfície catalítica. A molécula de hidrogênio deve, eventualmente, dissociar-se em átomos de hidrogênio e formar com o níquel os hidretos respectivos (NiH e NiH_2). O espaçamento dos átomos de níquel na superfície catalítica é essencialmente igual à distância entre os dois átomos de carbono do grupo insaturado. Cada grupo insaturado do triacilglicerídio pode estar se transferindo entre a carga do óleo e a superfície do catalisador. Estes grupos insaturados podem ser adsorvidos na superfície catalítica e têm possibilidade de reagir com o átomo de hidrogênio para formar o complexo instável que é a dupla ligação parcialmente hidrogenada. Alguns destes complexos reagem com outro átomo de hidrogênio para completar a saturação da dupla ligação. Se o complexo não

reagir com outro átomo de hidrogênio, este é removido da molécula adsorvida e a nova ligação insaturada é dessorvida.

iv) e v) As ligações saturadas e insaturadas são dessorvidas da superfície catalítica e difundidas dentro da carga do óleo. Desta maneira obtém-se diferentes tipos de ligações, algumas saturadas e outras insaturadas e/ou isomerizadas que podem se deslocar para novas posições ou novas formas geométricas. Os isômeros geométricos são produzidos, principalmente, pelo NiH_2 , enquanto que os isômeros posicionais são produzidos pelo NiH .

Uma série semelhante de etapas às descritas anteriormente, acontece quando uma das duplas ligações do grupo poli-insaturado é hidrogenado. Reações de isomerização também ocorrem nestes casos e pelo menos parte das duplas ligações são isomerizadas para novas posições. Se o dieno metileno interrompido está reagindo na superfície catalítica, as duplas ligações podem ser conjugadas antes da saturação de uma das ligações. O dieno conjugado também pode ser dessorvido da superfície catalítica para a carga do óleo, antes da readsorção e saturação parcial.

Se a mistura a ser hidrogenada contém monoenos, dienos e polienos, existe uma competição entre os diferentes sistemas insaturados pela superfície catalítica. Assim os dienos podem ser preferencialmente adsorvidos pela superfície catalítica e isomerizados parcialmente e/ou hidrogenados para monoenos sendo então, dessorvidos para difundir-se no óleo. Os di e polienos são preferencialmente adsorvidos até que sua concentração no óleo seja muito baixa e os monoenos possam ser adsorvidos e hidrogenados (ALLEN, 1982).

Deve-se levar em consideração algumas observações, como:

- ◆ A velocidade de transferência na fase oleosa aumentará devido a diminuição do tamanho ou peso molecular dos reagentes e ao aumento das concentrações destes reagentes na fase oleosa. Isto significa que, nestas condições, a molécula de hidrogênio, muito pequena, difunde-se mais rapidamente. A transferência dos grupos insaturados é mais rápida quando estes apresentam-se em altas concentrações o que acontece quando o índice de iodo é alto; o número

e tipo de grupos insaturados no triacilglicerídio também afetam a forma das moléculas.

- ◆ A dupla ligação adsorve ou se complexa com dois átomos de níquel adjacentes e vagos, nos quais os grupos de ácidos graxos poli-insaturados são preferencialmente adsorvidos quando comparados com os grupos monoinsaturados. Se um grupo monoinsaturado é inicialmente adsorvido, pode ocorrer duas sequências. Na primeira, o grupo monoinsaturado é hidrogenado para formar o ácido graxo saturado, o que aumenta em importância quando a concentração de hidrogênio adsorvida na superfície catalítica aumenta. Na segunda, o grupo monoinsaturado na superfície é substituído pelo grupo poli-insaturado até que pelo menos um grupo insaturado seja hidrogenado, conduzindo assim à hidrogenação seletiva. Isto é comum quando a concentração de hidrogênio adsorvido é pequena.
- ◆ As reações de hidrogenação são altamente exotérmicas, e o calor da reação é liberado da superfície catalítica para o óleo pela combinação de etapas de condução para o catalisador e etapas de convecção, para o óleo. O catalisador permanece levemente mais quente que a fase oleosa, mesmo quando as reações de isomerização total possuem baixo calor de reação.
- ◆ As etapas finais de transferência e dessorção são reversíveis e diferenciam-se das etapas iniciais, em que a dupla ligação permanece hidrogenada, pois o grau de adsorção do grupo de ácidos graxos saturados na superfície do catalisador é pequeno e quase insignificante. A hidrogenação de uma dupla ligação muda a forma molecular dos ácidos graxos que, quando saturados, difundem-se mais facilmente nos poros, já que são mais lineares do que as moléculas de ácidos graxos insaturados (ALBRIGHT, 1987).

A hidrogenação catalítica, como foi descrito anteriormente, é um processo químico cujo comportamento está governado em grande parte por fenômenos físicos, dos quais o transporte de massa tem um papel muito importante para a compreensão do processo. Aqui é possível considerar dois diferentes processos de transporte:

- ◆ transporte de hidrogênio dentro do óleo, através da interface gás/líquido.

- ◆ transporte de hidrogênio e de triacilglicerídios dentro do sistema de poros do catalisador. As moléculas de triglicerídios são grandes, enquanto que a maior parte da superfície ativa do catalisador está localizada em poros estreitos (Figura 4).

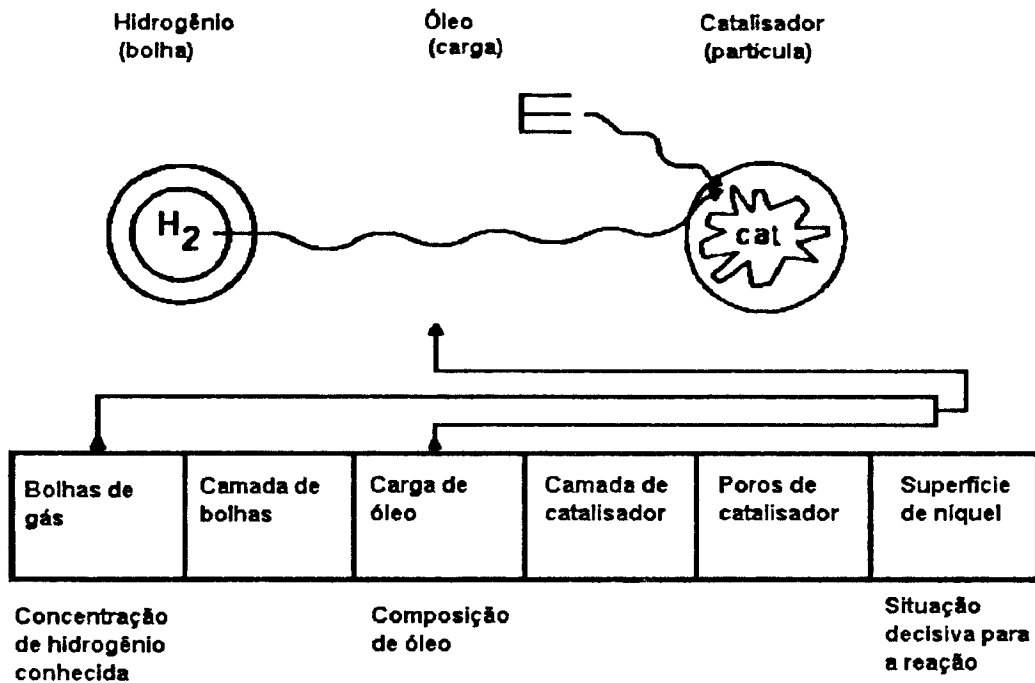


Figura 4: Diferentes processos de transporte durante a hidrogenação de óleos.

O hidrogênio é transportado do gás para o óleo e junto com as moléculas deste, é transportado através da fina camada laminar do óleo restante penetrando os poros do catalisador que mantêm contato com a superfície catalítica do níquel.

Fonte: COENEN (1981).

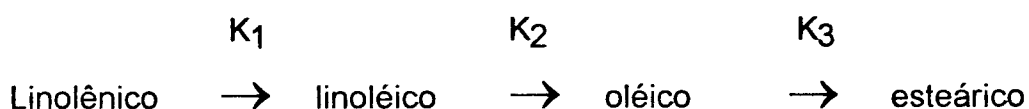
2.1.3 Seletividade

Este termo foi comumente utilizado na antiguidade para designar um produto de hidrogenação tão macio quanto fosse possível para um índice de iodo baixo ou um ponto de fusão e de congelamento mínimo (ALLEN, 1978).

2.1.3.1 Definição

Em março de 1965, ALBRIGHT esclareceu o significado de seletividade. A seletividade de um catalisador ou da reação de hidrogenação pode ser explicada considerando-se a sequência das reações que acontecem durante a hidrogenação. Desta forma, o termo pode ser definido como a preferência da hidrogenação por um tipo de substância insaturada mais do que por outra e a habilidade para manutenção da preferência até que a concentração da referida substância insaturada diminua (ALLEN, 1978, 1982; PATTERSON, 1983).

O modelo simplificado seria:



no qual:

- ◆ K_1 : constante velocidade de reação de hidrogenação do ácido linolênico para transformar-se em ácido linoléico.
- ◆ K_2 : constante da velocidade de conversão do linoléico para oléico.
- ◆ K_3 : constante da velocidade de conversão do oléico para esteárico.

Neste modelo ignoram-se todos os isômeros formados durante a hidrogenação, por exemplo: o ácido linolênico pode formar isômeros dienos com as duplas ligações isoladas os quais serão analisados como dienos, porém hidrogenados como monoenos. Além disso, os numerosos monoenos e dienos posicionais e geométricos provavelmente não são hidrogenados na mesma proporção. Por esta razão, a "constante" global da reação pode mudar já que esta é a média de todas as constantes de hidrogenação dos diferentes isômeros formados durante a reação (ALLEN, 1982; SCHOLFIELD, BUTTERFIELD & HUTTON, 1979).

O modelo simplificado das reações é ideal também para os cálculos do grau de seletividade da hidrogenação. Nas análises finais a composição do produto hidrogenado é o único critério para a medição deste parâmetro. As condições de operação utilizadas no processo afetarão a seletividade. As hidrogenações industriais por batelada, por exemplo, muitas vezes são feitas de forma que uma ou mais variáveis de operação, como temperatura ou pressão, possam variar durante o processo. O grau médio de seletividade teria que ser determinado através da composição final do óleo (ALBRIGHT, 1965).

A Figura 5 corresponde a uma sequência simplificada da reação de hidrogenação característica para o óleo de soja na qual mostram-se os valores de cada seletividade. A relação de seletividade definida pelo quociente entre K_2 e K_3 , para esta reação é $K_2/K_3 = 0,159/0,013 = 12,2$. Isto significa que a velocidade de hidrogenação do ácido linoléico é 12 vezes maior que a do ácido oléico (ALLEN, 1978, 1982).

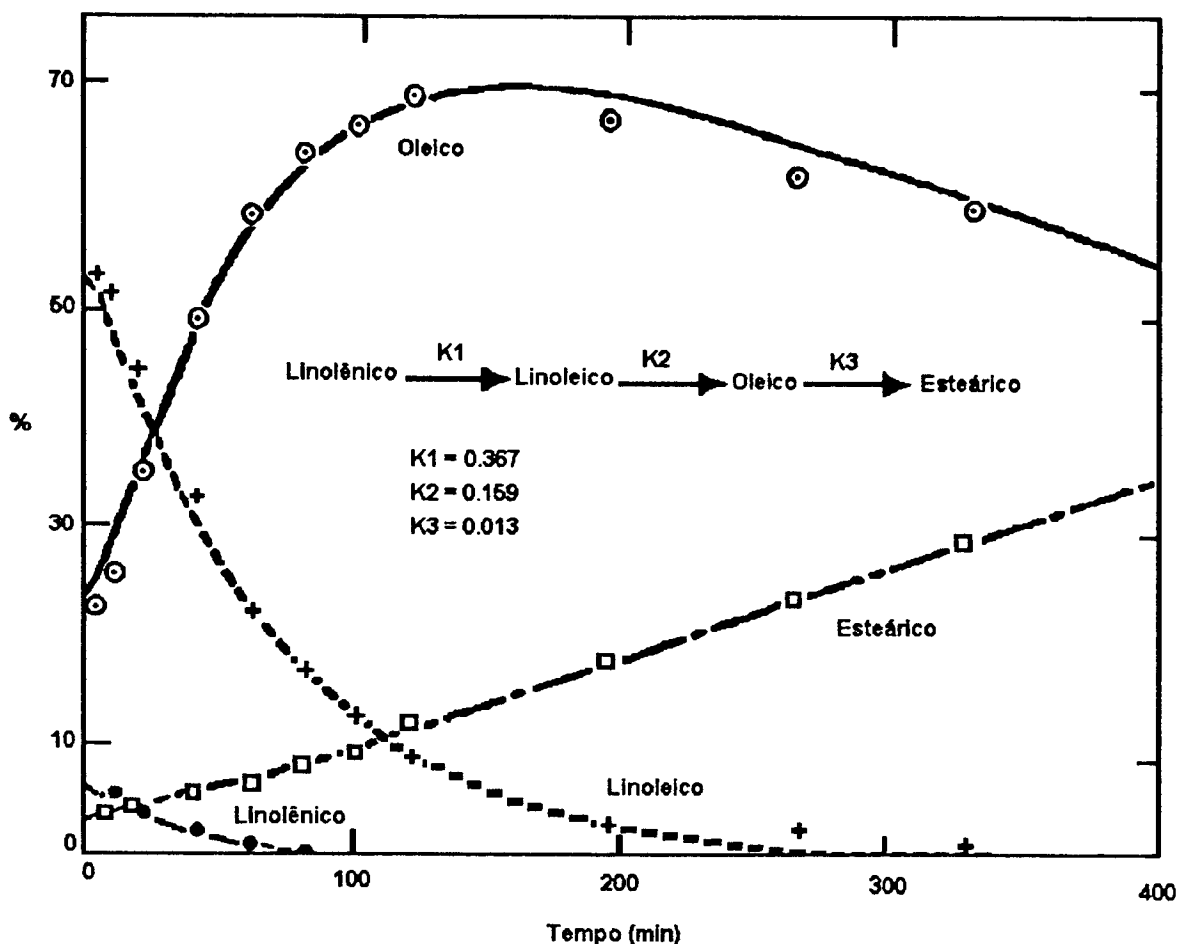


Figura 5: Seletividade da hidrogenação de óleo de soja.

Efeito do tempo de hidrogenação na concentração individual de ácidos graxos. Condições de reação: temperatura 175°C; pressão de hidrogênio 15 psig; concentração de níquel 0,02% Ni/peso de óleo; agitação 600 rpm.

Fonte: ALLEN (1978, 1982).

2.1.3.2 Seletividade linoléica

É a comparação da velocidade de produção do ácido oléico a partir de grupos insaturados em relação à velocidade de conversão do ácido oléico em ácido esteárico. Esta relação de seletividade é a seletividade linoléica, também conhecida como SI, SR ou SL. Este termo é freqüentemente utilizado para referir-se ao efeito da hidrogenação dos poli-insaturados comparados com a hidrogenação dos monoenos (PATTERSON, 1983, COENEN, 1976).

Durante o processo de hidrogenação o valor de SR não é constante, porém é possível assumir este comportamento e dar uma boa explicação às mudanças na composição como, por exemplo, quando:

- ◆ SR = 0 Todas as moléculas reagem diretamente para formar o ácido esteárico.
- ◆ SR = 1 As reações dos ácidos linoléico e oléico são semelhantes.
- ◆ SR = 2 As reações de cada dupla são iguais. O ácido linoléico reage duas vezes mais rápido que o ácido oléico.
- ◆ SR = 50 O ácido linoléico reage 50 vezes mais rápido que o ácido oléico. Os bons catalisadores de níquel podem produzir este valor.
- ◆ SR ≥ 50 Todo o ácido linoléico reage antes que o ácido oléico seja hidrogenado.
- ◆ SR = ∞ A formação do ácido esteárico é inibida. Este caso é semelhante à hidrogenação com catalisador de cobre (COENEN, 1976; PATTERSON, 1983).

A maioria dos catalisadores comerciais, sob condições de hidrogenação normais (10 - 50 psig, 150 - 225°C), têm valores de SR entre 30 - 90 (ALLEN, 1982).

Para baixos valores de SR, o ácido esteárico é formado desde o início da reação; para altos valores, sua formação é inibida até que o poli-insaturado tenha sido eliminado, quando o monoinsaturado atinge seu máximo (COENEN, 1976; DRAGUEZ & DEMOULIN, 1984).

A Tabela 1 apresenta uma comparação entre duas amostras de óleo de soja hidrogenado com o mesmo índice de iodo, sob condições pré-determinadas de alta e baixa seletividade (WEISS, 1983).

Tabela 1: Comparação entre a hidrogenação seletiva e não seletiva de óleo de soja.

Análise	Método de Hidrogenação	
	Seletiva	Não seletiva ¹
Índice de iodo	75,8	75,0
FAC ponto de fusão °C (°F)	32 (90)	50 (122)
Wiley ponto de fusão °C (°F)	31 (88)	46 (115)
Ponto de congelamento °C (°F)	28 (83)	36 (97)
SFI a 10,0 °C (50 °F)	33,0	34,4
21,1 °C (70 °F)	18,0	25,6
26,7 °C (80 °F)	10,2	23,1
33,3 °C (92 °F)	1,8	15,1
37,8 °C (100 °F)	0,4	9,1
Ácidos graxos (%)		
Linolênico	0,01	0,57
Linoléico	2,2	8,5
Oléico	83,7	68,4
Palmitico	10,0	10,0
Estearico	4,1	12,5

Fonte: MERKER, 1958 (citado por WEISS 1983).

1 = Ácido fosfórico foi adicionado à carga para eliminar a seletividade da hidrogenação.
 FAC = Fat Analysis Committee of the American Oil Chemists' Society; o método é conhecido como "capilar fechado", AOCS Cc 1-25.

SFI = Solid fat index

Tabela 2: Valores de sólidos SFI para óleo de soja hidrogenado, com vários níveis de dureza.

Índice de iodo	Valor de SFI				
	10,0 °C 50 °F	21,1 °C 70 °F	26,7 °C 80 °F	33,3 °C 92 °F	37,8 °C 100 °F
99,3	7	2	0	0	0
90,5	11	5	2	0	0
88,4	15	6	3	0	0
82,5	23	10	4	0	0
78,0	32	16	9	2	0
72,7	40	23	16	5	0
70,0	49	32	25	10	3

Fonte: SWERN, 1964 (citado por WEISS, 1983).

SFI = Solid fat index.

A baixa seletividade resultaria na formação de ácidos graxos completamente saturados durante o processo de hidrogenação ao mesmo tempo que manteria uma pequena quantidade residual dos ácidos linolênico e linoléico.

O óleo endurecido sob condições de alta seletividade funde-se rapidamente, tendo comportamento similar ao da margarina. Amostras hidrogenadas com baixa seletividade assemelham-se a "shortenings" nas características de fusão e de sólidos. No entanto, as gorduras duras formadas por meio da hidrogenação de baixa seletividade cristalizam em forma β e são indesejáveis para utilização como "shortenings". A Tabela 2 mostra as mudanças nos teores de sólidos (SFI) das gorduras a medida que decresce o índice de iodo no decurso de uma hidrogenação, sob condições normais (WEISS, 1983).

A importância da seletividade deve-se à simplificação dos ácidos graxos produzidos, aproximando-se o produto hidrogenado das características de substâncias puras, o que significa gorduras produzidas por hidrogenação seletiva implicam em menor faixa de temperatura de derretimento (SCHMUTZLER, 1994a).

Para a determinação quantitativa de SR faz-se necessário conhecer as análises da matéria-prima e do produto hidrogenado, as quais podem ser efetuadas utilizando-se cromatografia gás-líquido. Por meio do computador, as constantes das velocidades de reação de pseudo primeira ordem K_1 , K_2 e K_3 podem ser calculadas a partir da composição em ácidos graxos do produto inicial e final e do tempo de hidrogenação. Os valores necessários para o cálculo a partir da composição, mostram-se como linhas (Figura 5) e os valores experimentais como pontos (ALLEN, 1978).

No entanto, também é possível efetuar estes cálculos utilizando o método gráfico publicado por ALBRIGHT (1965). Estes gráficos foram preparados a partir dos cálculos da composição em ácidos graxos para várias relações de seletividade. A Figura 6 apresenta o gráfico para o cálculo da seletividade linoléica durante a hidrogenação de óleo de soja, na qual o eixo y representa a quantidade de ácido esteárico formado durante a hidrogenação e o eixo x a proporção entre ácido linoléico no início e no final do processo. Estas curvas foram calculadas assumindo que a velocidade da reação era de primeira ordem e que os isômeros do ácido

oléico (*trans*- ou isoléicos) hidrogenam-se à mesma velocidade que o oléico (ALLEN, 1978).

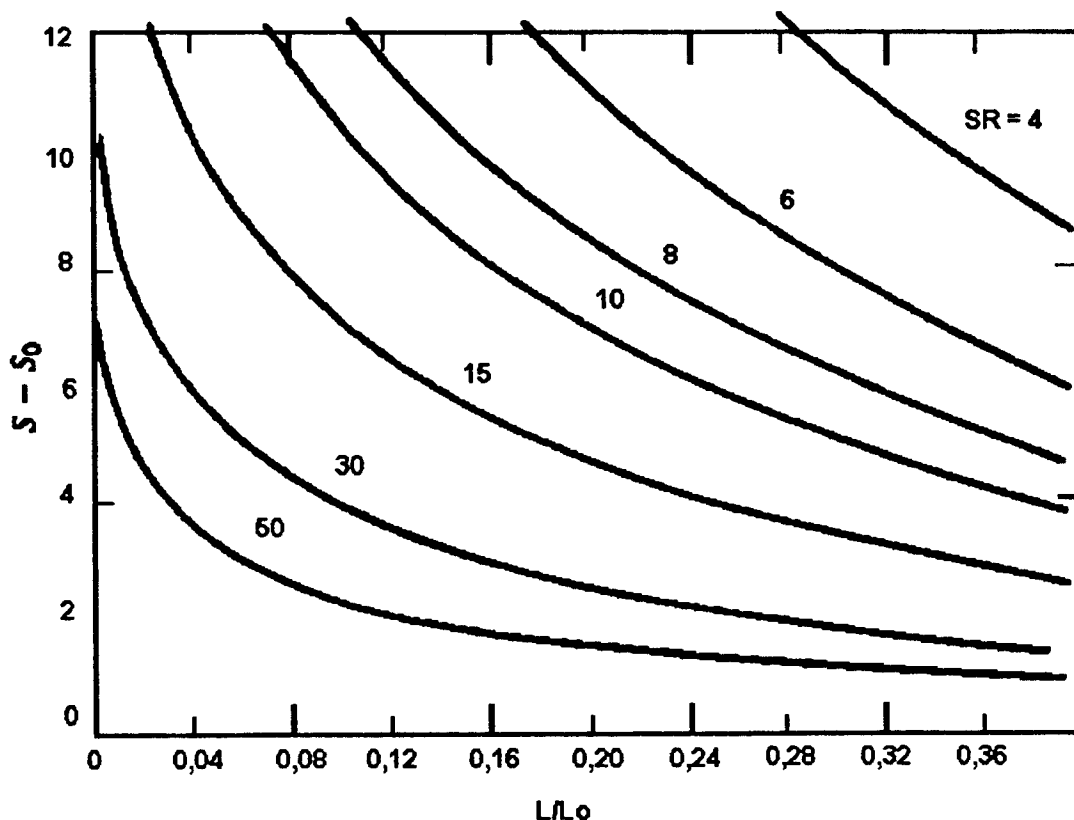


Figura 6: Estimativa da seletividade linoléica SR a partir das mudanças na composição dos ácidos graxos presentes no óleo de soja.

S = ácido esteárico

L = ácido linoléico

S_0 = ácido esteárico inicial

L_0 = ácido linoléico inicial

Fonte: ALLEN (1978, 1981).

2.1.3.3 Seletividade linolênica

Outro tipo de seletividade muito importante é a seletividade linolênica, S_{II} , $LnSR$, SLn ou relação entre as constantes de velocidade de hidrogenação do ácido linolênico para ácido linoléico e do ácido linoléico para ácido oléico (PATTERSON, 1983).

Já que a reversão de sabor do óleo de soja foi associada à presença do ácido trieno linolênico, a hidrogenação do linolênico, sem a hidrogenação do linoléico, é um processo que merece consideração. Os catalisadores de níquel apresentam a seletividade linolênica de aproximadamente 2. Esta seletividade não se altera com as diferentes condições do processo (ALLEN, 1978; ALBRIGTH, 1987). Na Figura 5 (pág.15) mostra-se que o ácido linolênico é hidrogenado 2,3 vezes mais rápido que o ácido linoléico (ALLEN, 1978, 1982).

O método gráfico para estimar a seletividade linolênica é ilustrado na Figura 7.

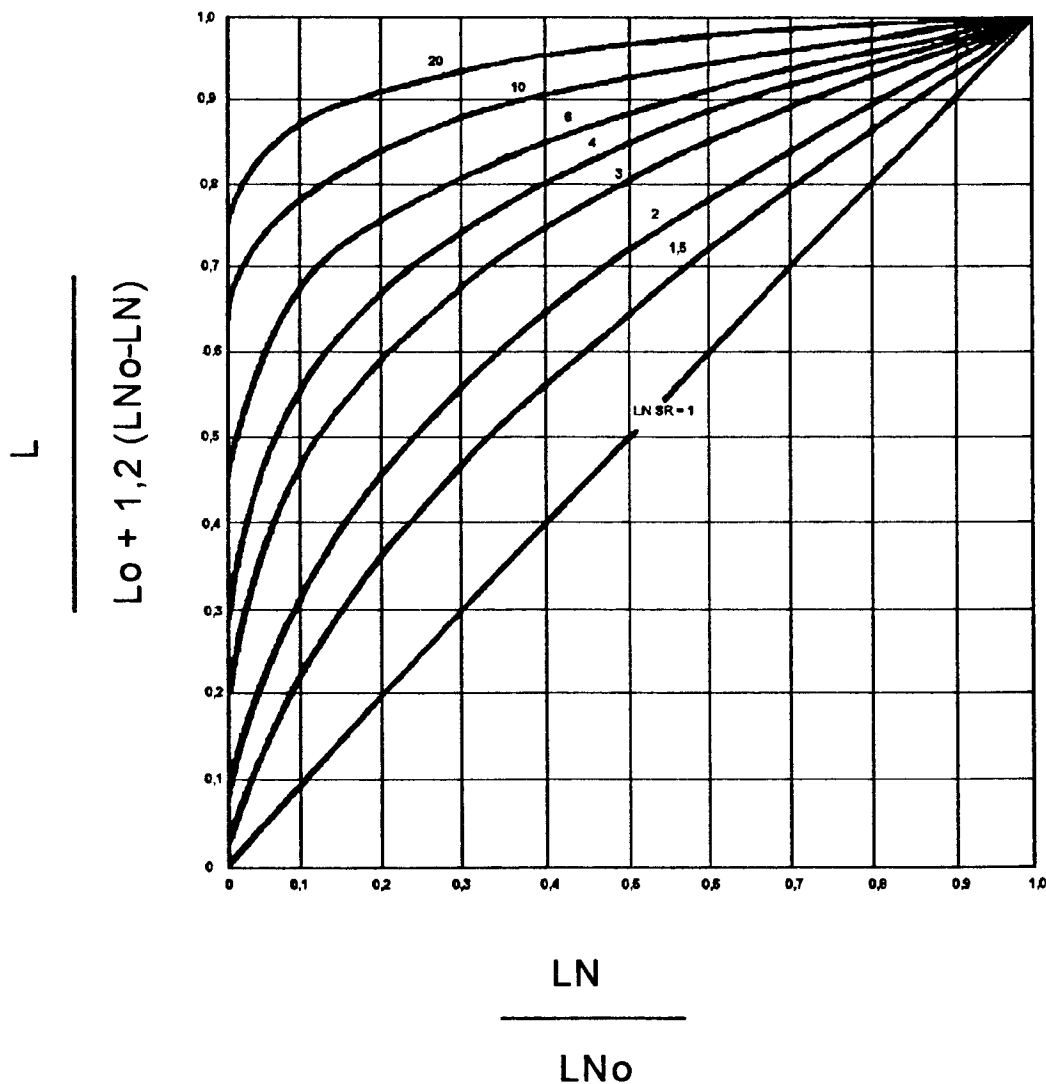


Figura 7: Estimativa da seletividade linolênica $L_n S_r$ de acordo com a composição em ácidos graxos inicial e final.

L = ácido linoléico

L_n = ácido linolênico

L_o = ácido linoléico inicial

L_{no} = ácido linolênico inicial

Fonte: ALLEN (1978).

2.1.3.4 Seletividade triglicerídica

Desde que óleos e gorduras são constituídos por moléculas de diferentes ésteres de ácidos graxos e que a reação de hidrogenação ocorre simultaneamente com esses ácidos em maior extensão, uma reatividade relativa entre os mesmos pode ser estabelecida. A Tabela 3 a seguir mostra essa reatividade para alguns ésteres de ácidos graxos em relação à hidrogenação.

Tabela 3: Reatividade relativa de hidrogenação dos diferentes ácidos graxos C:18.

Ésteres de ácidos graxos	Reatividade relativa
Linolênico ($\Delta 9, \Delta 12, \Delta 15$) e ($\Delta 6, \Delta 9, \Delta 12$)	40
Linoléico ($\Delta 9, \Delta 12$)	20
Oléico ($\Delta 9$)	1

Fonte: MEHLENBACHER, 1970; BECKMAN, 1983.

Quando uma molécula de triacilglicerídio entra em um poro de catalisador ela pode ter todos os 3 ácidos graxos hidrogenados, 2 ou apenas 1 parcialmente hidrogenados, ou simplesmente isomerizados. É nesse ponto que o conceito de seletividade triglicerídica adquire importância.

A seletividade triglicerídica (ST) representa o grau de distribuição dos diferentes ácidos graxos no triglicerídio. Se a ST é alta, os triglicerídios serão hidrogenados ao acaso fazendo com que os ácidos tendam a ter um comportamento independente devido a molécula estar mais livre, movimentando-se rapidamente dentro dos poros e provocando uma distribuição mais homogênea dos ácidos graxos. Se é baixa alguns triacilglicerídios serão totalmente saturados, independentemente da sua composição de ácidos graxos em relação aos demais. Neste caso, o óleo hidrogenado será uma mistura de óleo líquido e triestearina (COENEN, 1976; SCHMUTZLER, 1994a).

Em um caso hipotético de seletividade triglicerídica máxima, a presença de um ácido graxo saturado em cada molécula de triacilglicerídio, resultará em um ponto de fusão muito baixo. Em situação totalmente aleatória, a mesma quantidade

de ácidos graxos saturados poderia resultar em m ponto de fusão aproximadamente 10°C maior. Se este ácido graxo saturado está concentrado apenas em moléculas trisaturadas misturadas com óleo não hidrogenável, tem-se como resultado uma mistura de cristais de gordura de alto ponto de fusão e de óleo líquido, o que é uma situação muito indesejável. Na prática, a maior seletividade tem como resultado uma distribuição totalmente aleatória (LIPS, 1993).

Esta seletividade é mais difícil de expressar em termos quantitativos. Se a composição triglicéridica é determinada, o valor obtido pode ser interpretado como o grau de não aleatoriedade da sua composição segundo a expressão:

$$ST = \frac{(s - S_3)}{(s - s^3)}$$

onde: s = ácido esteárico; S = triestearina.

A equação acima forneceria a medida do grau de aproximação da curva ideal, na qual $ST = 1$, e a linha sólida, os casos extremos de $S_3 = s^3$ (alta ST, perfeita seletividade triglicéridica) e $S_3 = s$ (baixa ST, menor seletividade triglicéridica possível). Esta situação está visualizada na Figura 8.

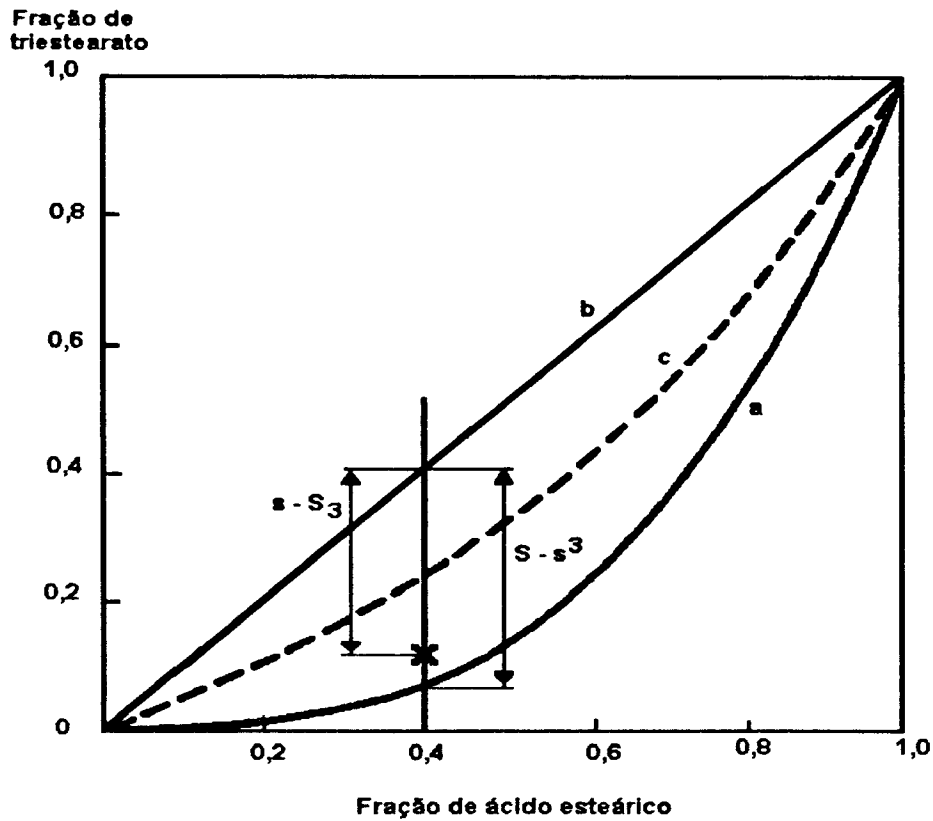


Figura 8: Definição de seletividade triglicerídica, ST.

a = perfeita seletividade triglicerídica; $S_3 = s^3$

b = menor seletividade triglicerídica possível; $S_3 = s$

Fonte: COENEN (1976, 1981).

2.1.3.5 Isomerização específica

A isomerização específica (S_i) está relacionada com a isomerização geométrica (*cis*-, *trans*-) das duplas ligações que ocorre na hidrogenação catalítica, podendo ser expressa pelo número de duplas *trans*-isomerizadas em relação ao número de duplas eliminadas (COENEN, 1976; GRAY & RUSSELL, 1979).

2.1.4 Influência das variáveis de processo na reação de hidrogenação

A concentração dos reagentes na superfície do catalisador está relacionada com a seletividade da reação, a atividade e a isomerização, as quais dependem também de outras condições de operação. Esta influência juntamente com as variáveis do processo, foi estudada amplamente por COENEN em 1976. A Tabela seguinte apresenta o resumo dos efeitos destas variáveis.

Tabela 4: Efeito das variáveis de processo na hidrogenação.

Variável do processo	Efeito na velocidade de hidrogênio		Efeito na seletividade	
	Transferência	Consumo	Seletividade	Formação de isômeros trans
Agitação	+	0	-	-
Pressão	+	+	-	-
Temperatura	+ ¹	+	+	+
Quantidade de catalisador	0	+ ²	+	+
Tipo de catalisador	0	+/-	-/+	-/+

+ = incrementa; - = decresce; 0 = não afeta; 1 = leve incremento; 2 = até certo limite.

Fonte: ALLEN (1978); PURI (1980).

2.1.4.1 Pressão

A maioria das hidrogenações industriais de óleos são efetuadas sob pressões de hidrogênio de 10-60 psig. Apesar de ser uma faixa muito limitada as mudanças na pressão têm um efeito profundo nos produtos obtidos.

A solubilidade do hidrogênio nos óleos vegetais pode ser descrita aproximadamente, como uma função linear da temperatura:

$$c = L \text{ de H}_2 \text{ CNTP / kg óleo} = (47,04 + 0,294 T) \times 10^{-3} P$$

no qual T é temperatura em graus Celsius na faixa de 130 a 190°C, P é pressão em atmosferas entre 1 e 10 atm e c concentração de hidrogênio em litros de H₂ CNTP / kg de óleo. Portanto a quantidade de hidrogênio no óleo se duplicará quando a pressão for dobrada. Desta maneira, à temperatura de 200°C e pressão de 30 psig, a solubilidade do hidrogênio é de 0,216 L CNTP / kg, e a 60 psig a solubilidade é de 0,432 L CNTP / kg (ALLEN, 1982; ANDERSSON et alii, 1974).

Na Figura 9 apresenta-se o efeito da pressão na velocidade de hidrogenação de óleo de soja em duas diferentes temperaturas, com agitação homogênea e constante. Se a pressão é dobrada, a velocidade se duplica em ambas as temperaturas.

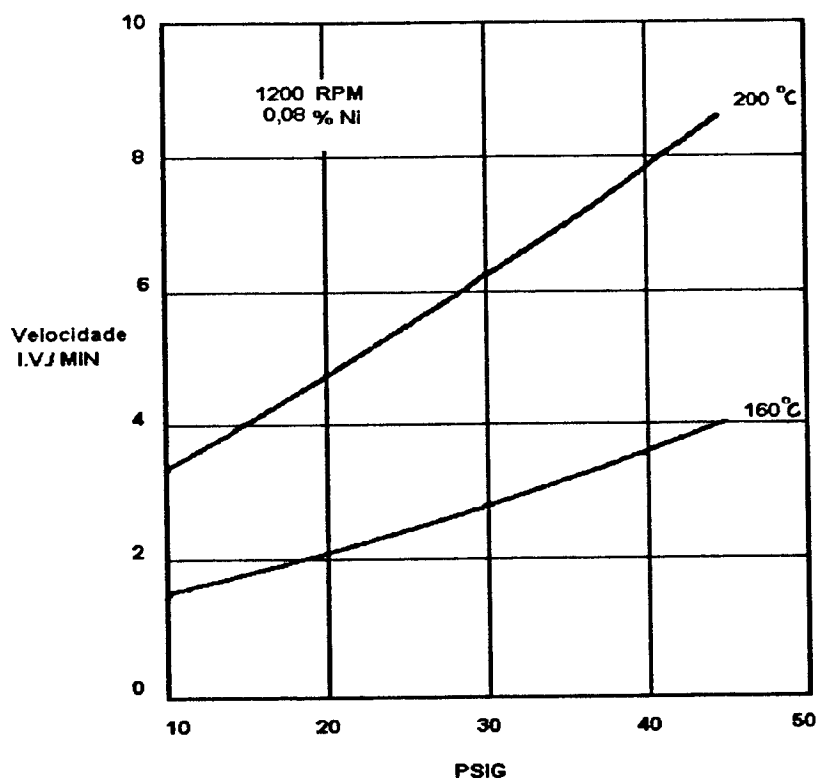


Figura 9: Efeito da pressão e da temperatura de reação na velocidade de hidrogenação de óleo de soja

IV = índice de iodo.

Fonte: (ALLEN, 1982).

Sob pressões elevadas, a quantidade de hidrogênio dissolvida no óleo disponível para a reação é mais alta. Desta forma o catalisador estará coberto com maior quantidade de hidrogênio o que reduzirá a influência do hidrogênio vizinho à dupla ligação no processo. A isomerização *trans*- será menor e a produção de gorduras saturadas maior, resultando em uma curva de sólidos mais plana. Na utilização de pressão mais baixa, ocorre alta formação de *trans*- e baixa produção de gorduras saturadas. Naturalmente, a velocidade de reação é maior, sob pressões maiores (ALLEN, 1987; HASTERT, 1991b).

A seletividade linoléica é inversamente proporcional ao efeito da pressão devido à concentração de hidrogênio dissolvido na superfície do catalisador, que é o único disponível para a reação, aumentar com o aumento da pressão (ALLEN, 1982).

A Figura 10 apresenta as curvas de composição de ácidos graxos e de isômeros *trans*- formados quando a hidrogenação ocorre sob diferentes pressões, 0,5 e 3 atm, mantendo constantes a concentração do catalisador e a temperatura. Os resultados mostram que o incremento da pressão faz decrescer a seletividade e também a formação de isômeros *trans*-.

Na curva de sólidos, representada na Figura 11, observa-se que sob pressão mais alta a curva de sólidos é mais plana.

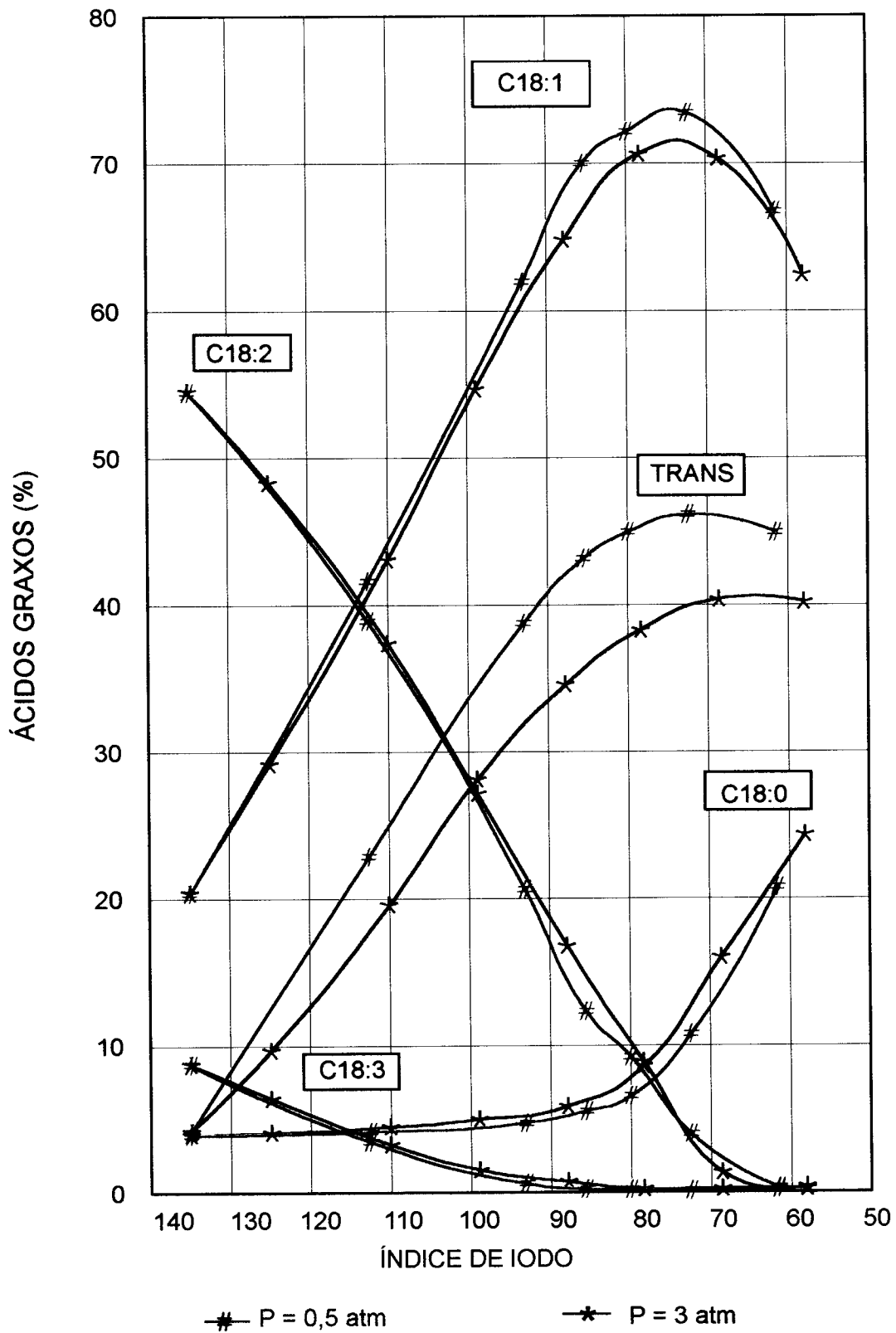


Figura 10 : Efeito da pressão sobre a seletividade do processo na hidrogenação de óleo de soja em reator "dead-end"

Condições da reação: temperatura 140 °C; pressão de hidrogênio: 0,5 e 3 atm; concentração de catalisador: 0,02% Ni/peso óleo; 950 rpm.

Fonte: Harshaw Catalysts, s.d.

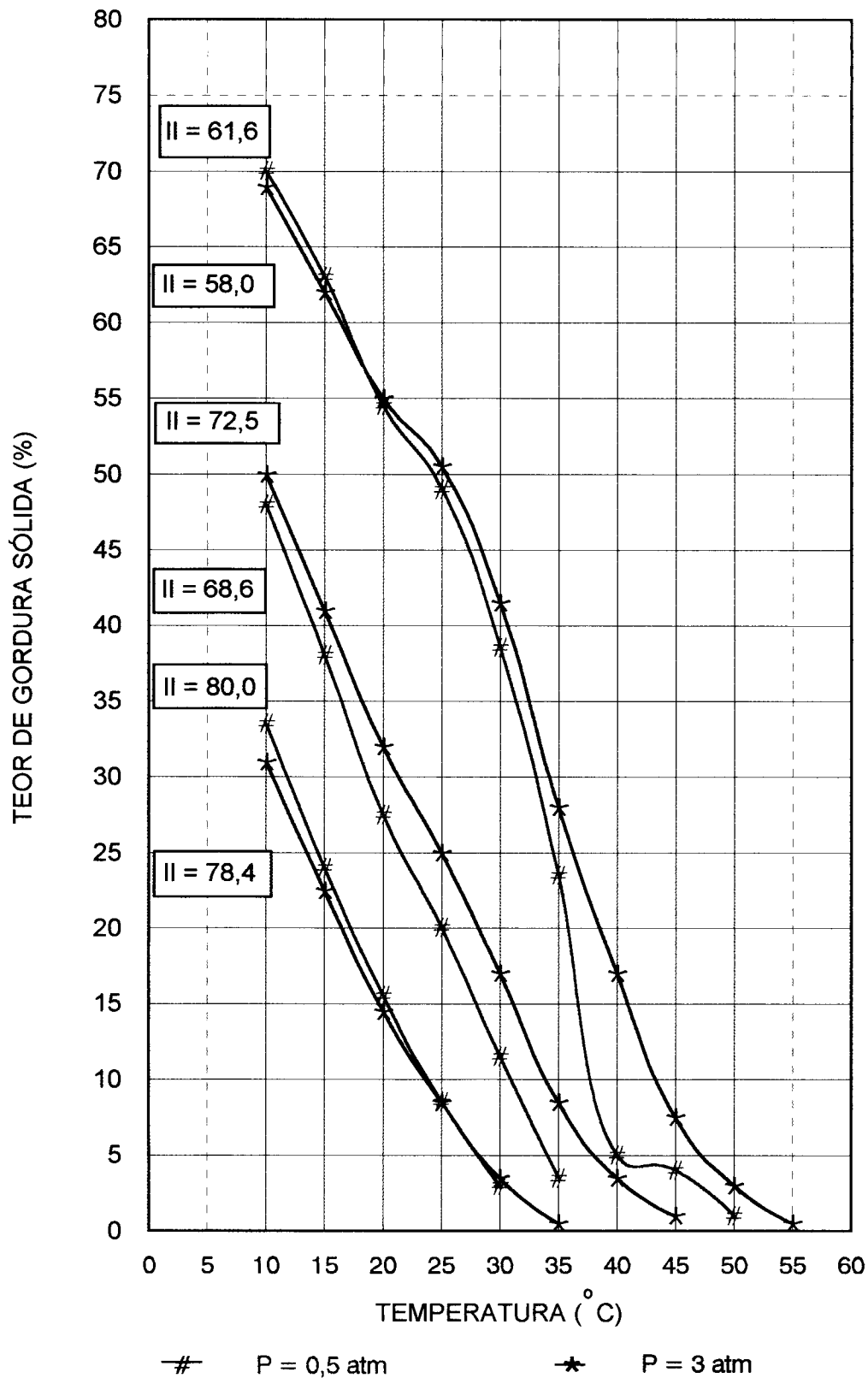


Figura 11 : Efeito da pressão sobre o teor de sólidos na hidrogenação de óleo de soja em reator "dead-end"

Condições da reação: temperatura 140 °C; pressão de hidrogênio 0,5 e 3 atm; concentração de catalisador 0,02% Ni/peso óleo; agitação 950 rpm.

Fonte: Harshaw Catalysts, s.d.

O período de indução, quando o catalisador está sendo ativado, está presente mesmo à altas pressões (Figura 12) e deve ser considerado quando se estuda o efeito da pressão sobre a velocidade da reação. Este período só não ocorre quando o catalisador é reutilizado (ALBRIGHT, 1987).

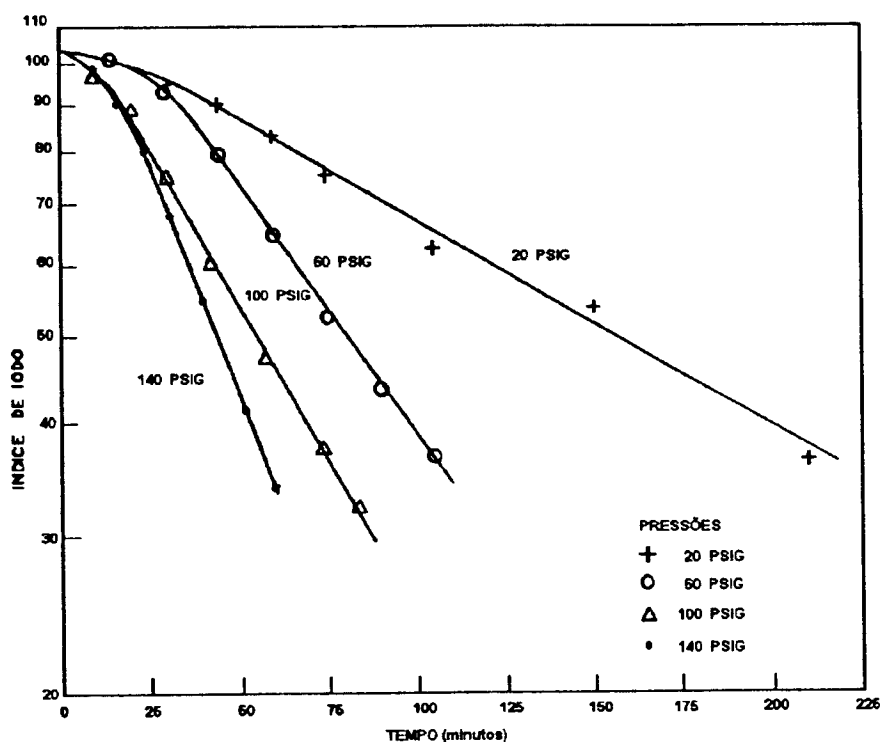


Figura 12: Efeito da pressão na velocidade de hidrogenação.

Temperatura = 130°C, catalisador 0,07% Ni, agitação 1175 rpm.

Fonte: ALBRIGHT (1987).

2.1.4.2 Temperatura

A influência da temperatura sobre a velocidade da reação é muito menor do que na maioria dos processos químicos. A solubilidade do hidrogênio no óleo aumenta com o acréscimo da temperatura. A velocidade da reação também aumenta, já que a temperatura favorece a cinética da mesma. Com o rápido consumo de gás o catalisador não fica completamente coberto com o hidrogênio e por conseguinte ocorre mais isomerização, maior formação de *trans*- e menor produção de gorduras completamente saturadas, pois o processo torna-se mais seletivo (ALLEN, 1987).

O efeito da temperatura observado na hidrogenação é a soma de todos os efeitos nas diferentes etapas da reação. O incremento da temperatura aumenta a solubilidade do hidrogênio no óleo, fazendo com que diminua a viscosidade e como consequência aumentando a velocidade de agitação e a difusão do hidrogênio desde as bolhas através da superfície, até a fase oleosa (ALLEN, 1982).

Altas temperaturas provocam uma reação mais rápida sobre a superfície do catalisador. Com aumento de agitação e de pressão, o suprimento de hidrogênio é mantido na superfície do catalisador, para saturação. Não obstante, se somente a temperatura é incrementada, embora mais hidrogênio seja fornecido na superfície catalítica, a reação é muito rápida com esgotamento parcial do hidrogênio no catalisador. Este fato colabora no aumento da isomerização a temperaturas altas e como não há suficiente hidrogênio na superfície catalítica para completar a saturação, o catalisador aceita de novo o hidrogênio formando uma dupla ligação com isomeria geométrica (ALLEN, 1982).

O mesmo raciocínio se aplica para a seletividade linoléica. O dieno tenderia a ser hidrogenado muito mais rápido que o monoeno, porque a escassez de hidrogênio na superfície ocasionaria mais dienos conjugados e, conseqüentemente, a saturação rápida de uma ligação. De qualquer forma o aumento da seletividade com a temperatura tenderia a diminuir já que o fornecimento de hidrogênio no catalisador torna-se cada vez menor, dependendo do incremento da temperatura. Embora a velocidade da reação aumente, os átomos de hidrogênio disponíveis diminuirão e o efeito global será a diminuição da velocidade de aumento da temperatura (ALLEN, 1982).

Com relação ao efeito sobre a velocidade de reação é preciso esclarecer conceitos sobre a cinética da reação. A reação de hidrogenação é essencialmente de primeira ordem e a sua expressão matemática está relacionada ao grau de insaturação, o qual é medido por meio do índice de iodo (IV):

$$\frac{-d(IV)}{dt} = k(IV)$$

na qual t é o tempo e k a constante da velocidade de reação de pseudo primeira ordem. Quando a cinética de primeira ordem é aplicável, ao obter-se o gráfico do logaritmo do IV contra tempo (t) obtem-se linhas retas cuja inclinação é $-k$. Em testes realizados sob diferentes temperaturas, os valores de k foram inicialmente baixos, aumentando conforme o progresso da reação até se tornarem constantes. Este comportamento é mostrado na Figura 13, como função da existência de um período de indução durante os primeiros minutos no qual o catalisador está sendo ativado, principalmente quando a reação é efetuada a temperaturas menores que 160°C . A partir desta temperatura a ativação é rápida, de 1 a 2 minutos, e uma linha reta pode ser observada (ALBRIGHT, 1987).

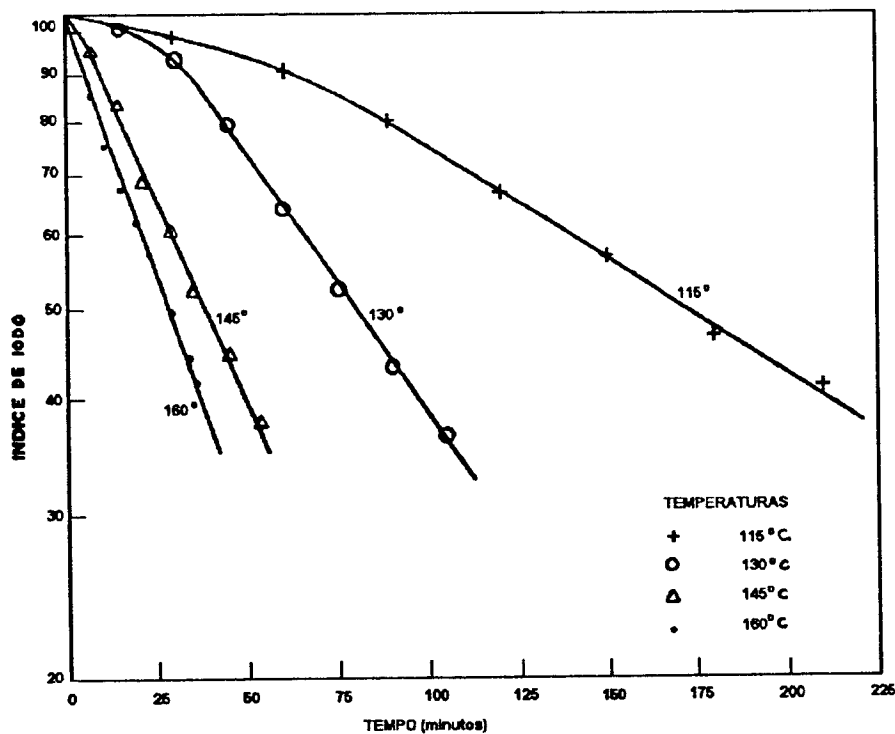


Figura 13: Efeito da temperatura na velocidade de hidrogenação.

Pressão 60 psig; catalisador 0,07% Ni; agitação 1175 rpm.

Fonte: ALBRIGHT (1987).

O período de indução pode ser explicado assim: durante o armazenamento, parte do oxigênio do ar se difunde na superfície catalítica, apesar de estar protegida com óleo endurecido. Aqui alguns óxidos de níquel na superfície são convertidos

para hidretos de níquel e se localizam nos sítios ativos do catalisador. Alguns experimentos indicam que o catalisador de níquel parcialmente oxidado poderia ser parcialmente reativado durante a hidrogenação (ALBRIGHT, 1987).

A velocidade da reação e o valor de k aumentam com o aumento da temperatura, da pressão, da quantidade de catalisador e da agitação, exceto para velocidades muito altas de agitação, quando se elimina a resistência para a transferência de hidrogênio do gás para a fase líquida (ALBRIGHT, 1987).

A Figura 14 descreve o comportamento dos ácidos graxos na hidrogenação do óleo de soja, em diferentes temperaturas, 140 e 200°C, com 0,02% de catalisador (níquel) e 0,5 atm de pressão. Nessas condições o menor teor de saturados formados a uma temperatura maior, associado ao desaparecimento rápido do ácido linoléico e a equivalente formação de ácido oléico, demonstram que o incremento da temperatura favorece a seletividade preferencial. Além disso, a elevação da temperatura favorece a formação de isômeros *trans*-. Como seria previsível, a velocidade de reação é maior à temperatura alta (HASTERT, 1991b).

Na Figura 15, a tendência das curvas dilatométricas é ser mais inclinada, à medida em que se aumenta a temperatura.

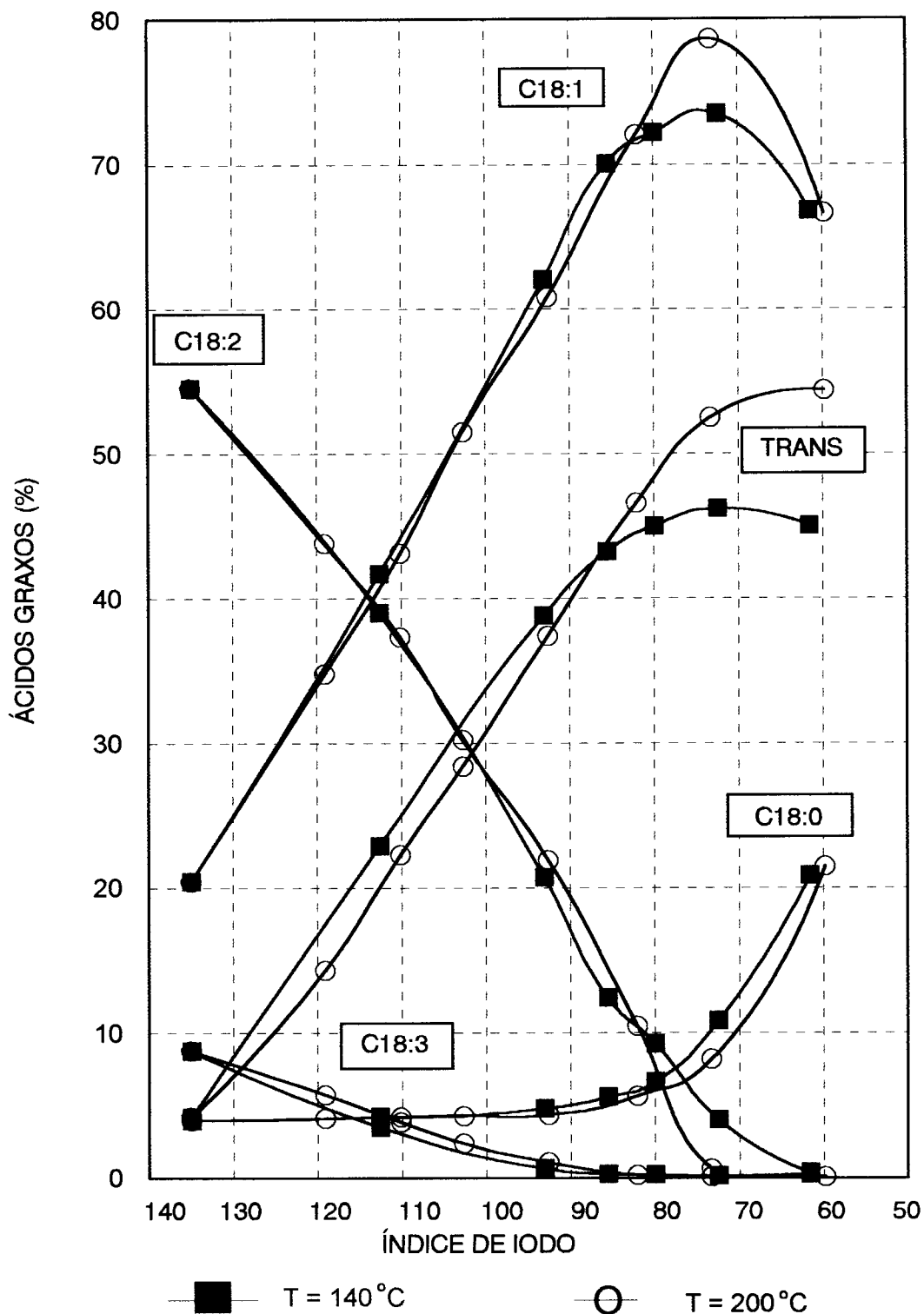


Figura 14 : Efeito da temperatura sobre a seletividade do processo na hidrogenação de óleo de soja em reator reator "dead-end"

Condições da reação: temperatura 140 e 200°C; pressão de hidrogênio: 0,5 atm; concentração de catalisador: 0,02% Ni/peso óleo; agitação: 950 rpm.

Fonte: Harshaw Catalysts, s.d.

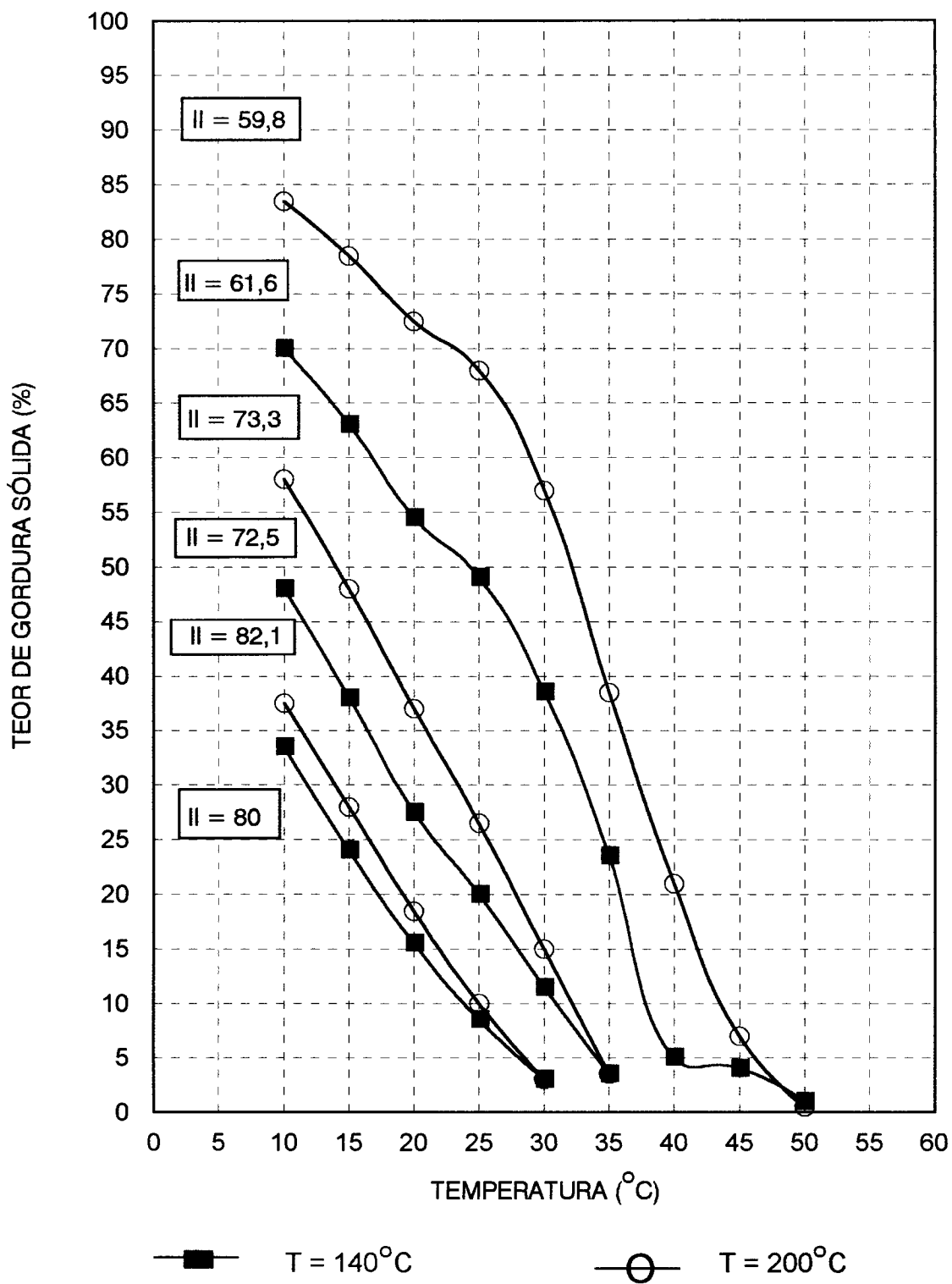


Figura 15: Efeito da temperatura sobre o teor de sólidos na hidrogenação de óleo de soja em reator "dead-end"

Condições da reação: temperatura 140 e 200°C; pressão de hidrogênio: 0,5 atm; concentração de catalisador: 0,02% Ni/peso óleo; agitação: 950 rpm.

Fonte: Harshaw Catalysts, s.d.

Na prática, existem vários níveis de temperatura, nos quais é possível observar efeitos críticos durante o curso da reação. Um resumo destes efeitos é descrito a seguir:

Tabela 5: Faixa de temperatura no processo de hidrogenação e seus efeitos.

Temperatura (°C)	Efeito
100 - 115	Hidrogenação parcial de óleo vegetal, para reduzir a maior parte de ácido linolênico com o mínimo de formação de isômeros <i>trans</i> -.
cerca de 120	Primeira de duas etapas na hidrogenação, na qual se procura obter o mínimo de conteúdo de sólidos com estabilidade de sabor.
150	a) Não exceder até que um certo valor de índice de iodo seja atingido, principalmente nos óleos que contém grandes quantidades de ácido linolênico e de outros grupos insaturados, para evitar ciclização da cadeia. b) Nível usual de trabalho para produção de "shortenings" vegetais com faixa de fusão prolongada.
160	a) Acima desta temperatura, o "nickel carbonyl" é completamente instável e, conseqüentemente, o efeito de envenenamento do CO sobre o níquel cessa. b) Acima desta temperatura, a migração das duplas ligações e a formação de isômeros <i>trans</i> - se desenvolvem até atingir seu nível de equilíbrio.
180	É o nível usual para hidrogenação de óleo comestível. Se for necessária uma faixa de fusão relativamente estreita, esta temperatura deverá ser usada sempre e quando estiver acompanhada das análises de controle. Neste nível, os poli-insaturados diminuem marcadamente.
200	Esta temperatura não deve ser excedida na produção de gorduras comestíveis. A temperatura mais alta, o risco de problemas de cor e de ácidos graxos livres aumenta.
210	É o máximo para a maioria das hidrogenações técnicas ou para produção não comestível. Acima desta temperatura, a velocidade da reação pode ser retardada levemente.
240	Máximo aceitável para hidrogenação de ácidos graxos dímeros e trímeros.

Fonte: PATTERSON (1983).

2.1.4.3 Catalisador

A influência da concentração do catalisador no processo de hidrogenação é facilmente compreendida, na medida que se relaciona com a superfície acessível aos reagentes. Assim a velocidade da reação deverá aumentar quando se aumenta a concentração de catalisador, desde que o fornecimento de hidrogênio seja mantido em níveis adequados.

COENEN (1976) reportou resultados semelhantes a ALLEN (1978) em relação à seletividade preferencial. PURI (1980) e COENEN (1976) estudaram a seletividade dos isômeros *trans*- e concluíram que o acréscimo na concentração do catalisador leva à maior formação de isômeros *trans*-.

A concentração do catalisador aumenta a velocidade da hidrogenação, dentro de certos limites e dependendo do tipo de óleo e das condições da reação. Uma concentração acima de 0,1% de níquel pode ter um efeito negativo e reduzir a velocidade da reação (ROHR, 1993).

Como ilustra-se na Figura 16, o aumento na quantidade de catalisador de níquel para hidrogenação de óleos apresenta um regresso decrescente. A partir de baixos níveis de catalisador, um aumento na concentração deste provoca o correspondente aumento na velocidade da reação. No entanto, se mais catalisador é utilizado, um ponto é finalmente atingido, a partir do qual nenhum aumento na velocidade é observado (ALLEN, 1982).

A estrutura porosa do catalisador afeta a velocidade e a seletividade da reação. Se os espaços são relativamente amplos ($\geq 26 \text{ \AA}$), a composição do líquido nos poros difere um pouco daquela carga. O intercâmbio de substâncias parcialmente hidrogenadas dos poros para a carga do óleo é rápido e nenhum acúmulo de substância hidrogenada é retida nos poros. No entanto, os produtos da hidrogenação acumulam-se dentro dos poros de amplitude média (20 - 25 \AA), e se estes forem compridos ocorrerão gradientes de concentração significativos, entre eles (ALLEN, 1982).

As substâncias hidrogenadas nos poros fluem para o líquido e desta maneira mais substâncias saturadas são produzidas, diminuindo-se assim a seletividade.

No caso de triacilgliceróis ingressando nos poros, a seletividade será zero, já que serão convertidos a triestearina (ALLEN, 1982).

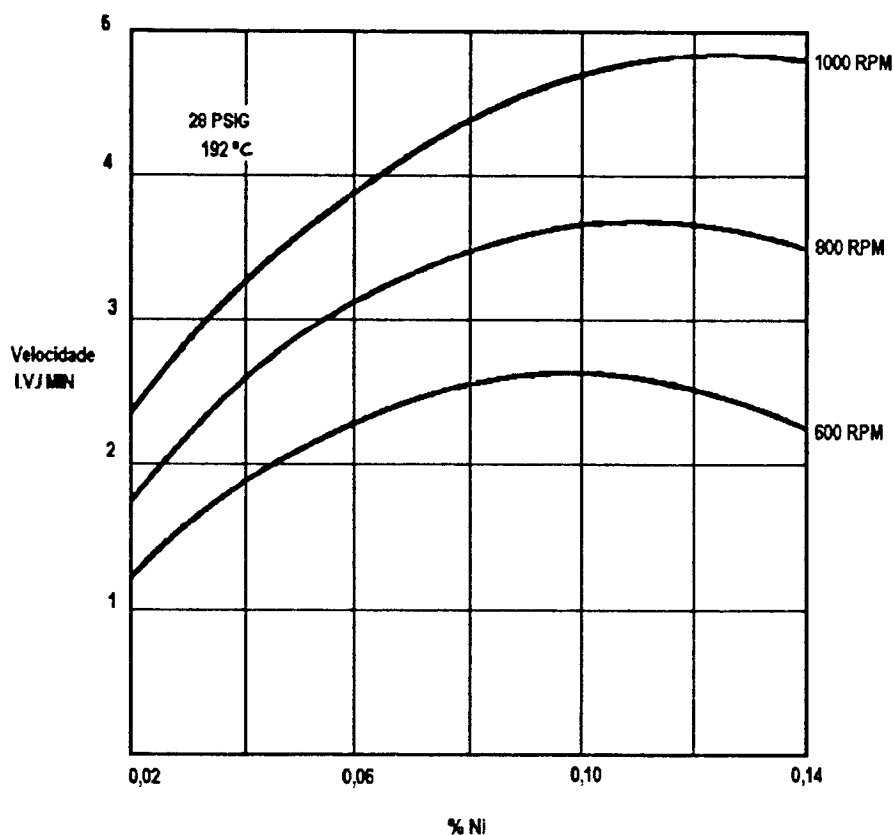


Figura 16: Efeito da concentração de catalisador na velocidade de hidrogenação de óleo de soja.

IV = índice de iodo

Fonte: ALLEN (1978, 1982).

2.1.4.4 Agitação

Outro parâmetro que afeta as relações de seletividade é o grau de agitação dos reagentes. A agitação durante a hidrogenação produz determinados efeitos, dentre os quais destacam-se:

- ◆ rápida dissolução do hidrogênio, para torná-lo mais disponível;

- ◆ suspensão do catalisador no óleo, para que este entre em contato com o hidrogênio e com os carbonos insaturados dos ácidos graxos;
- ◆ dissipação do calor da reação, para prevenção do sobre-aquecimento durante a reação (ALLEN, 1978).

A intensificação da agitação provoca decréscimo na formação de isômeros *trans*- e nas relações de seletividade, enquanto incrementa a velocidade da reação devido ao aumento da disponibilidade de hidrogênio na superfície do catalisador.

Na Figura 17 estão representados os efeitos da agitação e da concentração de catalisador sobre as relações de seletividade. Para uma mesma concentração de catalisador o aumento da agitação promove um decréscimo na seletividade. Por outro lado em uma mesma velocidade de agitação o aumento da concentração do catalisador aumenta a seletividade.

O estudo dos efeitos da seletividade através dos aumentos na agitação e na concentração do catalisador tem interesse do ponto de vista teórico mas pouco valor prático. Por outro lado, aumentar a quantidade de catalisador ou diminuir o grau de agitação não são ações economicamente atraentes. Além disso, os conversores com agitador são construídos normalmente para uma velocidade fixa (ALLEN, 1978; HASTERT, 1991b).

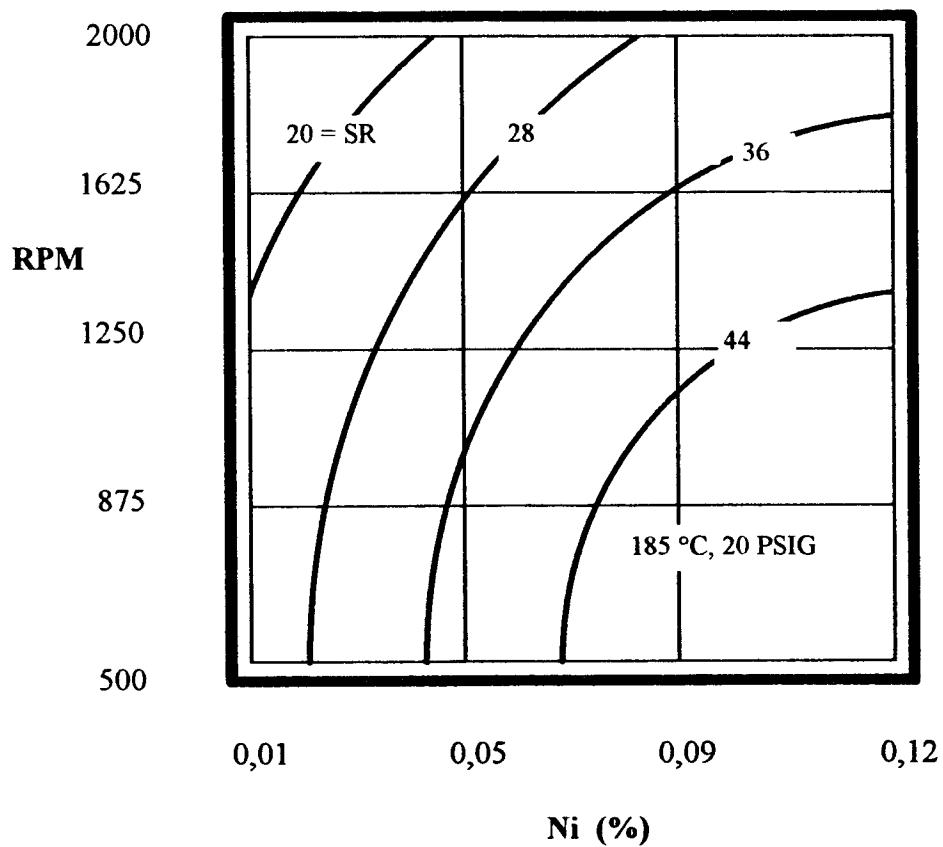


Figura 17: Efeitos da agitação e da concentração de catalisador na relação de seletividade SR.

Fonte: ALLEN, 1978; HASTERT, 1991b.

2.2 Sistemas de hidrogenação

A hidrogenação é um dos processos mais pesquisados e discutidos na Indústria de Óleos e Gorduras. Muitos artigos têm sido publicados em relação ao processo e à aplicabilidade dos diferentes equipamentos. No presente trabalho, a descrição dos sistemas de hidrogenação será realizada de forma breve, dando-se maior ênfase aos sistemas “dead-end” e de circulação de óleo (“loop”).

Em geral os processos comerciais estão classificados da seguinte forma:

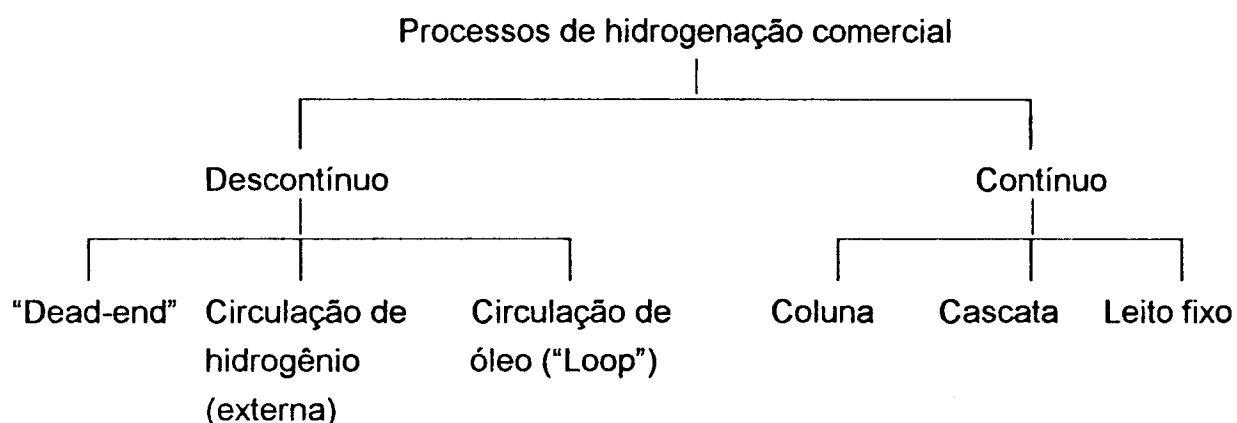


Figura 18: Classificação dos processos de hidrogenação comercial.

Fonte: PURI (1980).

Devido à variação nas matérias-primas e à multiplicidade de produtos hidrogenados, a aplicação da hidrogenação contínua permanece limitada. Portanto, a maioria das hidrogenações são efetuadas em reatores descontínuos (COENEN, 1976; CARLSON, 1989).

2.2.1 Sistema descontínuo

Este sistema, também denominado de batelada, é o processo no qual o óleo e o catalisador constituem uma carga definida que recebe o hidrogênio necessário para atingir as especificações requeridas. Estas especificações são flexíveis, sendo que cada carga pode ser diferente da anterior, com oportunidade de utilização de

diferentes tipos de catalisadores para diferentes variedades de óleos. Esta prática é muito comum na Europa (LEFEBVRE, 1983).

Entre as vantagens deste sistema, estão:

- ◆ Melhor seletividade em cada carga: a cinética não é tão importante quanto no sistema contínuo.
- ◆ Permite maior manuseio de pequenas cargas de óleos diferentes.
- ◆ Nos reatores modernos, a reação é facilmente monitorada com ajuda da automação.
- ◆ O dimensionamento dos reatores pode se adaptar facilmente às necessidades requeridas. A capacidade dos reatores comerciais está na faixa de 5 a 30 toneladas.
- ◆ O investimento e a manutenção requerem menores custos (LEFEBVRE, 1983).

2.2.1.1 Sistema "Dead-end"

É um conversor fechado, o qual é enchido até 3/4 da sua capacidade com o óleo a ser hidrogenado. O óleo é aquecido à temperatura de reação, com vapor passando através das serpentinas internas. O lodo, catalisador dissolvido em pequena quantidade de óleo, é bombeado para o conversor e o hidrogênio é introduzido pela parte inferior. Uma forte mistura, utilizando um agitador de turbina, mantém o hidrogênio em forma de pequenas bolhas, facilitando desta forma a sua dissolução no óleo. Devido à reação ser exotérmica, a temperatura pode subir até um nível crítico e, neste caso, o conjunto de serpentinas pode ser utilizado para resfriamento do sistema através de circulação de água (HASTERT, 1991b) (Figura 19).

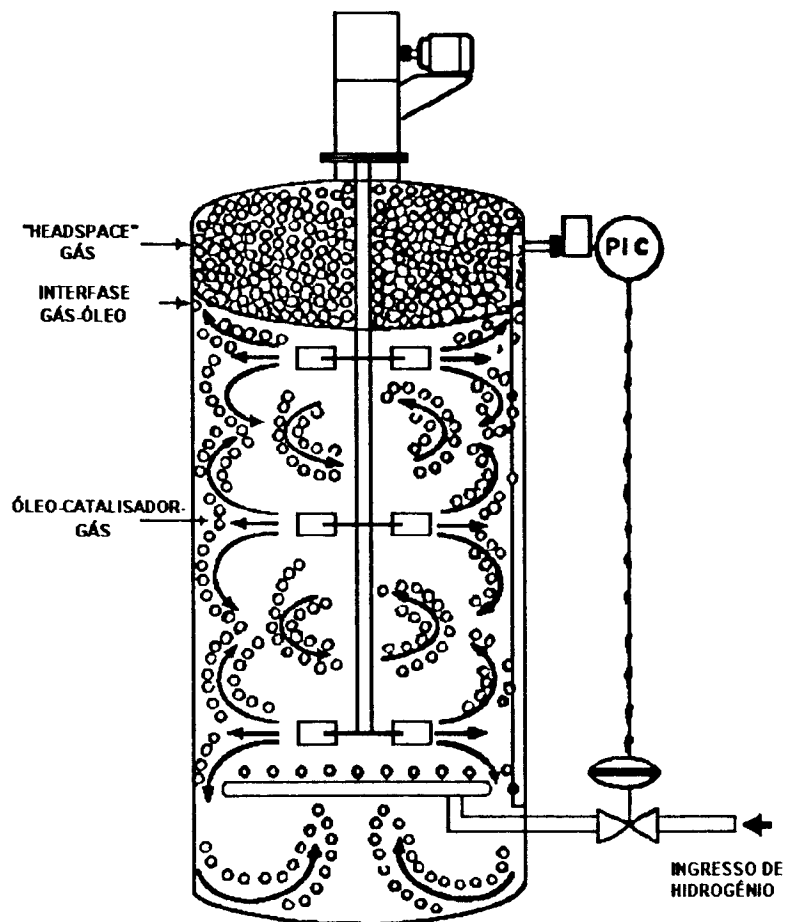


Figura 19: Reator "Dead-end".

Fonte: ALLEN (1981).

Este sistema é mais utilizado porque:

- ◆ requer menos energia;
- ◆ possui mais versatilidade segundo o tipo de matéria prima;
- ◆ envolve menores custos de capital e de operação, pois é possível obter um melhor controle do processo em função das reações que ocorrem à temperatura definida e constante;
- ◆ a queda de índice de iodo pode ser calculada a partir da queda de pressão no cilindro de hidrogênio (EDVARDSSON & IRANDOUST, 1994).

2.2.1.2 Sistema com circulação externa de hidrogênio

Na Figura 20, apresenta-se o esboço geral e o funcionamento de uma planta de hidrogenação com recirculação externa de hidrogênio. Este tipo de reator é um conversor cilíndrico alto de 10.000-30.000 kg de capacidade, que contém serpentinas de aquecimento e o dispositivo de distribuição no fundo do reator para dispersão do hidrogênio injetado. O hidrogênio é removido continuamente do "headspace" (espaço vazio), purificado e aspergido dentro do reator. O equipamento requer de um sistema para circulação do hidrogênio. Isto é necessário para purgar 3-4% do hidrogênio e evitar o acúmulo de nitrogênio e outras impurezas não elimináveis. Embora o hidrogênio seja suprido diretamente ao reator desde os cilindros de estocagem de alta pressão, o mais comum é armazená-lo em grandes gasômetros, nos quais a pressão é baixa. Com relação às vantagens do sistema de purificação de hidrogênio, há diversas opiniões, pois as primeiras plantas tratavam o gás de recirculação com água, solução de álcali e carvão ativado. Devido ao emprego atual de hidrogênio relativamente puro, quase todas as fases são omitidas, exceto a de lavagem com água, que também é utilizada para resfriar o hidrogênio procedente do reator antes de atingir o compressor de recirculação (EDVARDSSON & IRANDOUST, 1994).

Quando o equipamento está em operação, o aparelho está sempre com o hidrogênio na mesma pressão do gasômetro, exceto no início da hidrogenação. Depois de adicionar-se o catalisador na carga de óleo o processo se inicia já na fase de aquecimento e se prolonga até atingir o índice de iodo desejado e, posteriormente, a água flui através do refrigerante interior para eliminar o calor de reação e manter a temperatura dentro dos limites adequados. Ao finalizar a reação, a hidrogenação é detida, interrompendo-se o funcionamento do compressor e bombeando-se a carga processada através de um refrigerante exterior até atingir o filtro, onde o catalisador será separado (ALLEN, 1982).

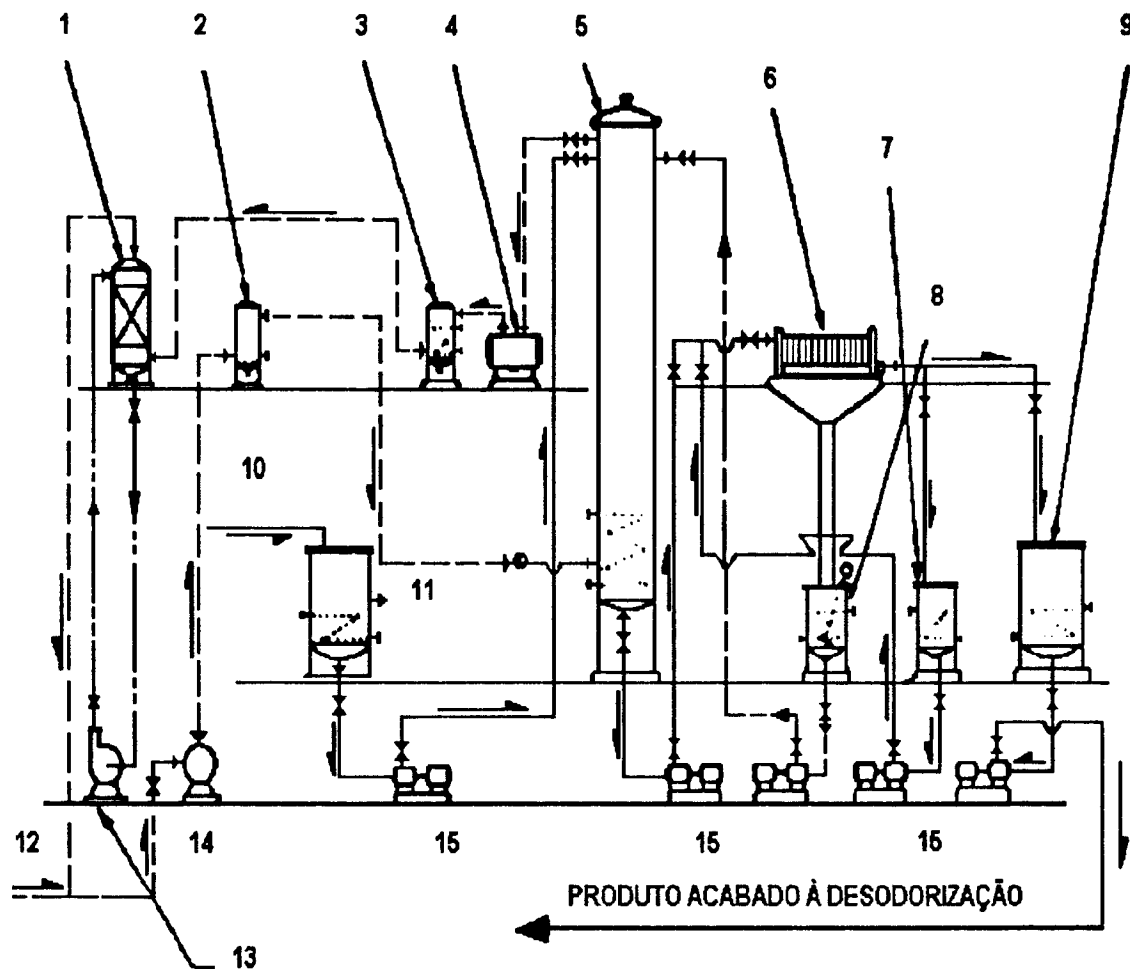


Figura 20: Sistema de hidrogenação com recirculação externa de hidrogênio.

1.Lavador de soda; 2.Secador do gás; 3.Refrigerante do gás; 4.Trompa quente;
 5.Reator; 6.Filtro prensa do catalisador; 7.Tanque intermediário do óleo
 hidrogenado; 8.Tanque de armazenamento do catalisador; 9.Tanque de produto
 acabado; 10.Carga de óleo; 11.Tanque de armazenamento da carga de óleo;
 12.Entrada de hidrogênio; 13.Bomba de soda; 14.Recirculador do gás; 15.Bombas;
 16.Produto acabado a desodorização.

Fonte: ALLEN (1982).

2.2.1.3 Sistema com circulação de óleo "loop"

Outro sistema, muito diferente, é o "loop", que é composto basicamente de: um reator, uma bomba e um trocador de calor. O princípio básico de operação deste sistema "loop" está apresentado na Figura 21, e seu funcionamento poderia ser resumido assim: a carga de óleo, junto com o "slurry" (óleo-catalisador) são bombeados continuamente através do trocador de calor externo para misturar-se com o hidrogênio dentro do ejetor que está localizado no interior do reator, preso a cabeça da autoclave.

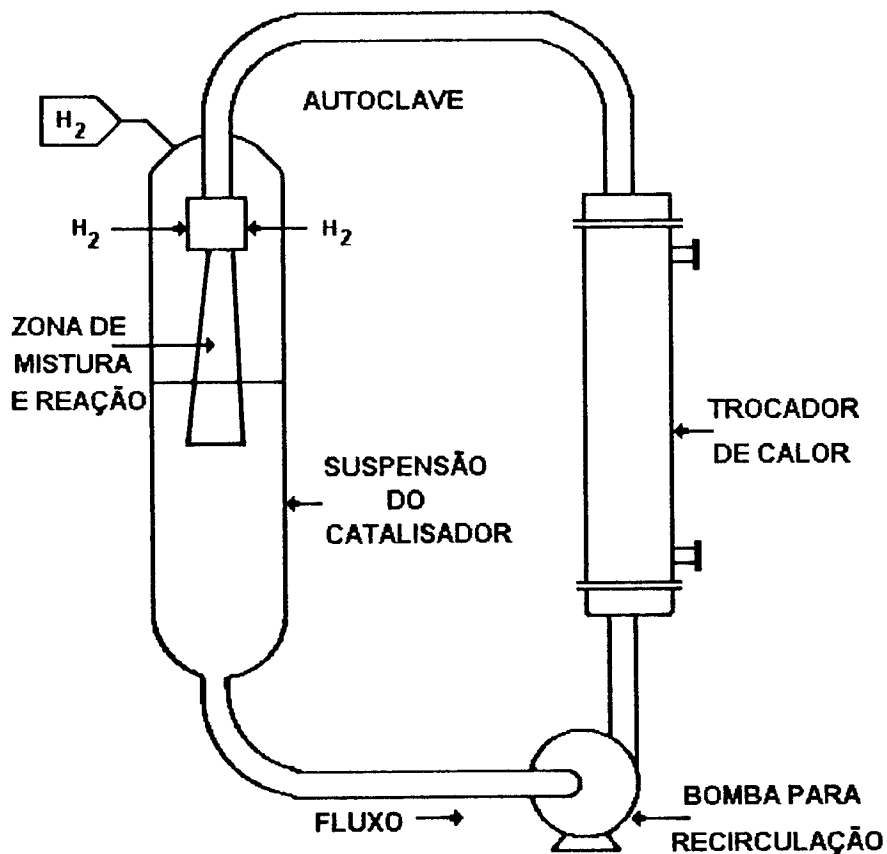


Figura 21: Princípio de operação do sistema "loop".

Fonte: MALONE (1980).

O reator possui um ejetor baseado no princípio do venturi, que atua como um bocal misturador (Figura 22). Este bocal produz o jato de óleo, que aspira e acelera

o hidrogênio que encontra-se ao redor na câmara de sucção, provocando como resultado uma íntima mistura de óleo, catalisador e gás, a nível da garganta. No outro bico da seção estendida do tubo, chamada difusor, a velocidade da mistura é reduzida e a pressão aumentada. As forças de cisalhamento dispersam o gás finamente no líquido e, ao mesmo tempo quebram a interface de bolhas de gás com as partículas do catalisador, fazendo com que a concentração de hidrogênio seja maior na superfície deste, que é a zona de reação. Quando o fluxo gás-líquido sai do ejetor, obtém-se a dispersão secundária das bolhas de gás na carga do óleo da autoclave (HASTERT, 1991a; DIRIX & van der WIELE, 1990).

Este sistema conta com circulação interna do gás, pois o excesso de hidrogênio que sai da segunda parte do ejetor é separado da suspensão no fundo do conversor e arrastado novamente pela ação misturadora do bocal (UROSEVIC, 1986).

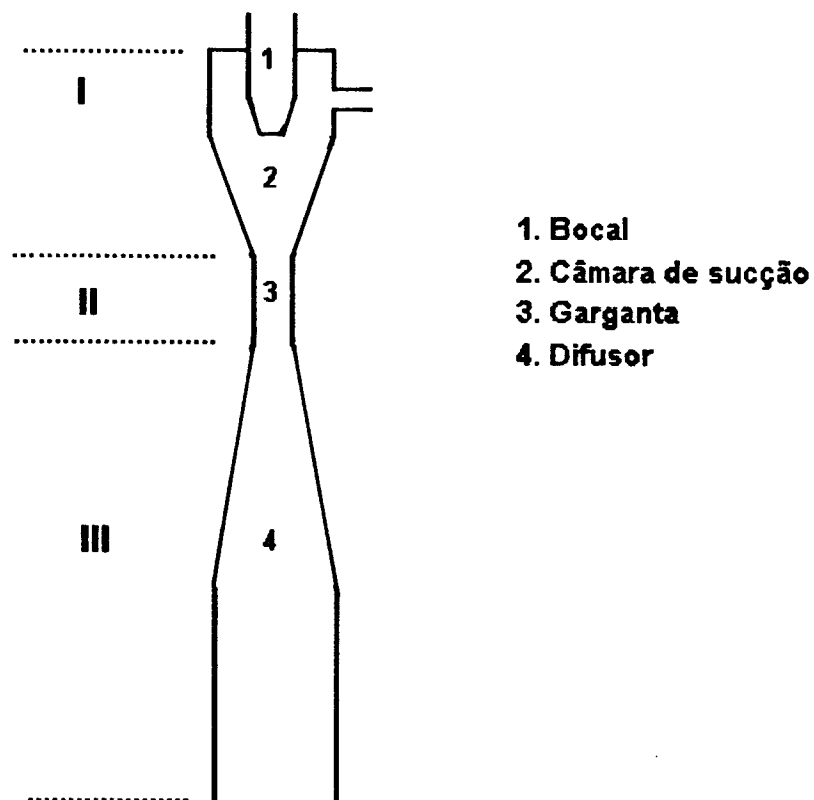


Figura 22: Esquema do ejetor de jato.

Fonte: DIRIX & van der WIELE (1990).

O projeto do ejetor é importante para criar a dispersão primária no bocal enquanto que a energia cinética do jato do líquido é importante para o arraste do gás e a subsequente dispersão, primária e secundária, do gás arrastado (RADHAKRISHNAN & MITRA, 1984; DUTTA & RAGHAVAN, 1987).

Quando a mistura gás-líquido sai do difusor possui velocidade muito maior e conseqüentemente maior energia. Esta energia adicional ingressará na carga do óleo do conversor, provocando a circulação vigorosa deste e a criação da dispersão secundária, que é responsável pela transferência de massa nesta seção (DIRIX & van der WIELE, 1990).

A Figura 23, subdividida nas contribuições individuais de ambas seções do reator, ilustra a magnitude da transferência de massa total no sistema. Evidentemente, o regime do fluxo no ejetor exerce uma maior influência no mecanismo de transferência de massa.

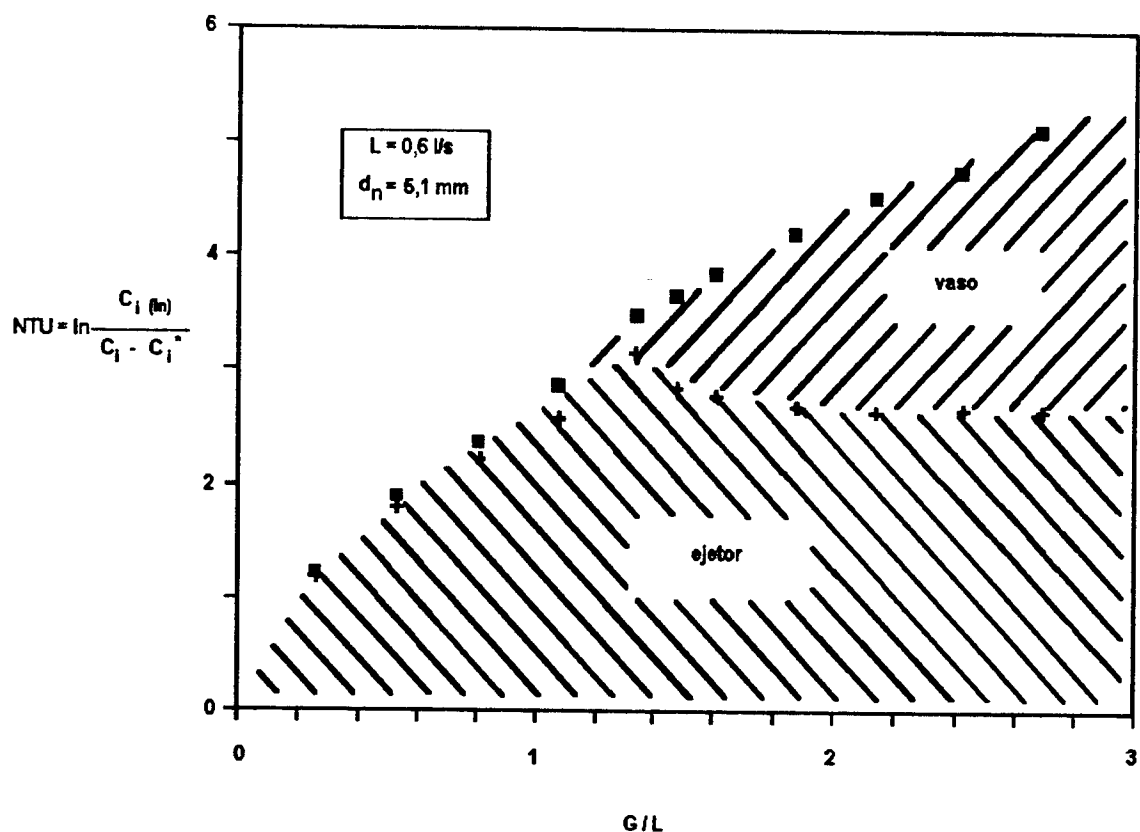


Figura 23: Transferência de massa total no sistema do reator "loop".

G = fluxo do gás; L = fluxo do líquido; NTU = unidades de transferência de massa. Fonte: DIRIX & van der WIELE (1990).

Através do diagrama conclui-se que a maior transferência de massa total é atingida nos reatores "loop" de jato, especialmente para o caso de grandes relações gás-líquido, onde o transporte de massa acontece (DIRIX & van der WIELE, 1990).

O modelo do reator é simples, não requer mecanismo de compressão extra para a dispersão do gás no líquido e pode ser regulado para aumentar o tempo de residência do líquido (DUTTA & RAGHAVAN, 1987).

A bomba para circulação é uma bomba centrífuga a prova de explosão, especialmente projetada para transporte de óleo com catalisador em suspensão. Fornece a agitação apropriada para a carga e elimina a necessidade do agitador convencional de turbina. O trocador de calor é do tipo tubular, no qual a mistura óleo/catalisador flui no interior dos tubos e o fluido refrigerante ou de aquecimento, flui no exterior destes em contracorrente (REIMANN, 1978).

Pelas características do equipamento os efeitos resultantes são:

- ◆ alta velocidade de processo, o que leva a um menor consumo de catalisador;
- ◆ remoção mais eficiente de calor pelo trocador externo;
- ◆ qualidade mais facilmente reprodutível;
- ◆ grande capacidade, devido ao ciclo total mais curto;
- ◆ menor quantidade de formação de isômeros *trans*-;
- ◆ utilização de condições de operação mais brandas;
- ◆ maior área de transferência de massa por volume da reação;
- ◆ devido a agitação constante, não é apropriado para a hidrogenação seletiva. (LEUTERITZ et alii, 1976; MALONE, 1980; GREENWOOD, 1986; SCHMUTZLER, 1994b).

2.2.1.4 Comparação entre os sistemas "dead-end" e "loop"

Os principais objetivos, quando o conversor é projetado, são minimizar o tempo de reação requerido e possibilitar o uso de hidrogênio e de catalisador com boa distribuição e mistura. Por outro lado, as técnicas de mistura não devem complicar a hidrogenação seletiva, quando esta é requerida. Estes dois objetivos são difíceis de combinar, já que a seletividade pode ser reduzida pela agitação intensa (UROSEVIC, 1986; HASTERT, 1981).

O modelo "loop" tem maior potencial para promover um contato rápido e próximo entre óleo, gás e catalisador. A possível redução de consumo de catalisador e de tempo de reação devem ser avaliados contra o risco de condições de operação mais difíceis para assegurar a reprodutibilidade da seletividade. Outrossim, os requerimentos de energia e manutenção da bomba de circulação do conversor "loop" devem ser comparados com os do agitador de turbina do "dead-end".

A recirculação do gás poderia ser adicionada a ambos modelos para reduzir as perdas de gás através da ventilação. Isto é especialmente efetivo para os conversores "dead end", pois ajuda na remoção da umidade, principalmente quando os conversores são mantidos sob pressão de hidrogênio entre as bateladas (CARLSON, 1989).

A Tabela 6 provê a média de bateladas para o endurecimento de óleos e gorduras vegetais comerciais e óleos de peixe em diferentes sistemas de hidrogenação. Esta Tabela mostra que o tempo real da reação no sistema "loop" é de 100 minutos, com 7-8 bateladas hidrogenadas, em 24 horas, na planta padrão da Companhia Buss. Isto indica uma maior produtividade quando comparada com uma planta de hidrogenação de autoclave agitada, baseada no óleo vegetal. (UROSEVIC, 1986).

Tabela 6: Número de bateladas por dia na planta de hidrogenação comercial, em óleos e gorduras pré-refinados.

Tempo de cada etapa do processo (minutos)	Autoclave com agitação	Reator com recirculação de óleo "Loop"	
	Óleo vegetal	Óleo vegetal	Óleo de peixe
Carga, secagem e pré-aquecimento	90	75	75
Reação	180	100	150
Descarga	18	15	15
Tempo de hidrogenação (minutos)	288	190	240
Batelada/dia	máximo 5	7,5	6

Fonte: UROSEVIC (1986).

2.2.2 Sistema contínuo

Sistema no qual o óleo e o catalisador percorrem colunas ou vasos reatores, em cascata, na qual as condições de processo podem ser variadas. É indicado para grandes vazões e para hidrogenações específicas (Figura 24).

Entre as vantagens que estes sistemas apresentam estão:

- ◆ economia no consumo de gás e catalisador;
- ◆ a energia pode ser mais facilmente recuperada;
- ◆ as características dos produtos hidrogenados são mais regulares;
- ◆ maior seletividade uniforme, devido à reação ser mais isotérmica (LEFEBVRE, 1983; HASTERT, 1991b).

Utilizando este tipo de hidrogenadores têm-se baixa seletividade e os produtos obtidos podem ter baixo teor de isômeros. Este sistema possui o inconveniente de apresentar certa facilidade para contaminar produtos, especialmente quando realizam-se as mudanças destes, tendo ainda, maior dependência de instrumentação (HASTERT, 1991b).

ALBRIGHT (1973), HASTERT (1991b) e ALLEN (1981) descreveram vários tipos de reatores contínuos de uso comercial. Um exemplo é o processo "Lurgi", o qual consiste de uma coluna vertical com várias câmaras onde o óleo, o hidrogênio e o catalisador fluem simultaneamente da parte inferior. Entre as câmaras, estão as bandejas com aberturas que propiciam o fluxo de hidrogênio através do óleo e do catalisador, para melhorar a mistura.

A seletividade resultante na hidrogenação contínua não é muito alta e os tempos de residência longos, dificultam as trocas entre os produtos (EDVARSSON & IRANDOUST, 1994).

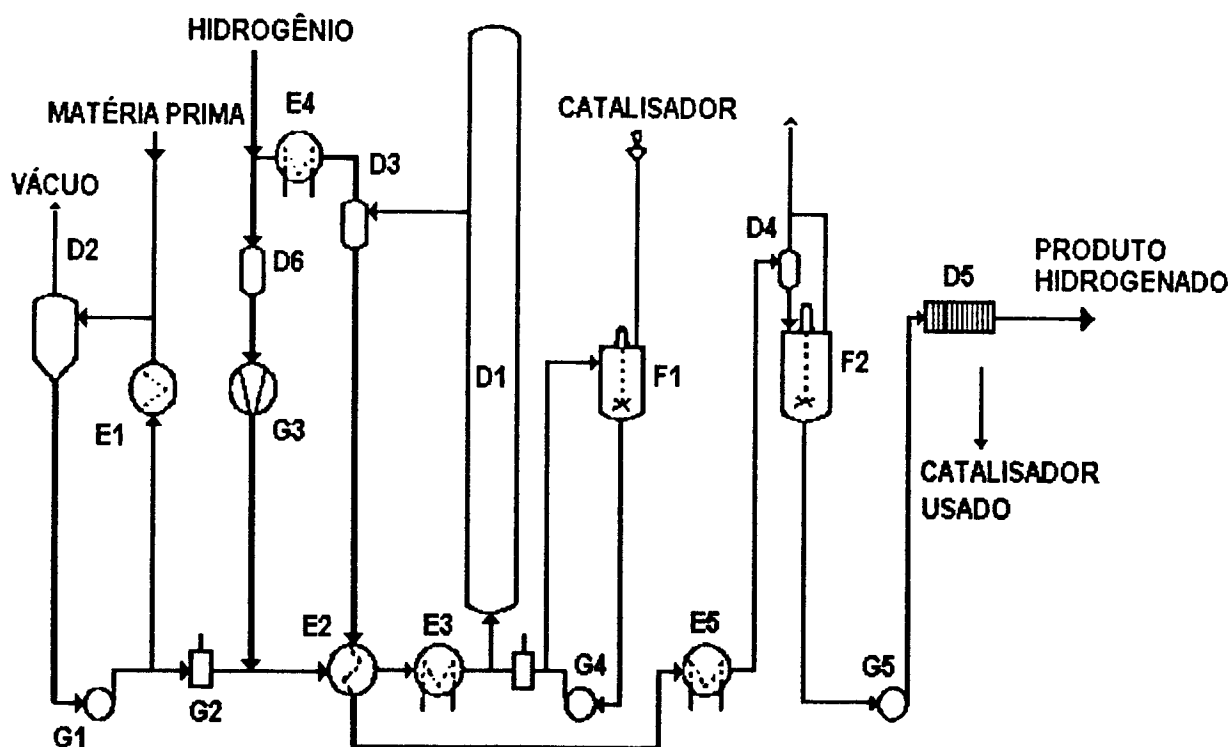


Figura 24: Sistema de hidrogenação Lurgi.

D1: hidrogenador; D2: secador a vácuo; D3: vaso separador; D4: vaso "flashing"; D5: filtro de catalisador; D6: vaso intermediário; E1-E5: trocadores de calor; F1: tanque de preparação do catalisador; F2: vaso intermediário; G1-G5: bombas e compressores.

Fonte: ALLEN (1982); EDVARSON & IRANDOUST (1994).

2.3 Análise e controle do processo

Conforme a matéria-prima e o produto a ser elaborado, durante a hidrogenação de óleos vegetais, tornam-se essenciais, as seguintes determinações de controle do processo:

- ◆ índice de iodo;
- ◆ índice de refração;
- ◆ curva de sólidos (SFC ou SFI);
- ◆ teor de ácidos graxos *trans*-;
- ◆ composição em ácidos graxos;
- ◆ ponto de fusão;
- ◆ teor de níquel residual;
- ◆ conteúdo de isômeros posicionais.

O controle analítico, através do índice de iodo e do índice de refração do produto final, juntamente com a curva de sólidos e ponto de fusão, fornecerão as características do produto final desejado. O teor residual de níquel exigido pela legislação brasileira e o teor de ácidos graxos *trans*- devem estar em níveis baixos, de acordo com exigências toxicológicas e/ou nutricionais.

Este trabalho discutirá alguns aspectos envolvendo as principais determinações analíticas. Níveis de clorofila, fósforo, sabões e enxofre devem estar bem estabelecidos para não afetar a qualidade do produto desejado e não envenenar o catalisador.

2.3.1 Monitoramento do processo

2.3.1.1 Índice de iodo

Este índice, conhecido como Índice de Iodo Wijs, tem sido apresentado como o melhor índice para avaliação de insaturações em óleos e gorduras. Outros métodos como Hanus, Kaufman e Hubl foram usados, mas além de trabalhosos e demorados, sempre apresentaram resultados inferiores ao Wijs. A determinação do índice de iodo em gorduras que contém duplas ligações isoladas, baseia-se na absorção do halogênio sob condições determinadas, para promover resultados estequiométricos. O índice de iodo, calculado a partir da Composição em Ácidos

Graxos (Método AOCS Tz 1c-85, 1995), é uma boa ferramenta para avaliação das amostras.

Além de ser um indicador do grau de insaturação, quando relacionado com o tempo, o índice de iodo é também um indicador da velocidade de reação (MEHLENBACHER, 1970; PATTERSON, 1983).

2.3.1.2 Índice de refração

O índice de refração é a medida da velocidade relativa da luz no ar e no meio sob teste, como um óleo ou um ácido graxo. Seu valor adimensional é influenciado pelo comprimento de onda, temperatura, densidade e constituição da substância analisada, sendo desta forma uma técnica simples, rápida e útil para a identificação e análise quantitativa das amostras (MEHLENBACHER, 1970; WAN, 1991).

Esta análise é de grande importância, pela estreita relação que apresenta entre o peso molecular médio e o grau de insaturação das substâncias oleosas e pela facilidade e rapidez com que pode ser determinada. É muito útil para classificar rapidamente óleos de identidade desconhecida, para observar o progresso da hidrogenação catalítica e estipular o ponto final da reação, já que mantém boa correlação com índice de iodo. Curvas bem estabelecidas de índice de iodo, elaboradas a partir de produtos com diferentes níveis de hidrogenação, levam a diferentes valores de índice de refração. Estipuladas as temperaturas padrões de 20-65°C, conforme ponto de fusão máximo das gorduras utilizadas como esqueleto, observa-se que este índice aumenta com o número de duplas ligações, diminui com o peso molecular dos ácidos graxos e decresce com a elevação da temperatura (SONNTAG, 1986; PATTERSON, 1983).

Quando a hidrogenação forma sistemas conjugados e polímeros estes são detectados pelo aumento rápido do índice de refração.

2.3.2 Análise do produto hidrogenado

2.3.2.1 Curva de sólidos

A proporção entre o teor de gordura sólida e líquida representa um dos principais determinantes da consistência, pois é o parâmetro que confere maior ou menor grau de dureza na gordura a uma temperatura dada. Os graus de hidrogenação e isomerização estão associados com o aumento do teor de gordura sólida.

O método que vem sendo tradicionalmente utilizado desde 1930 para a determinação do conteúdo de sólidos em uma gordura é a dilatométrica, que determina a porcentagem de gordura cristalina a determinadas temperaturas (Solid Fat Index) pelas mudanças de volume que ocorrem quando se fundem os cristais. Atualmente a ressonância magnética nuclear pulsante é o método adotado como substituto devido à análise de SFI ser muito laboriosa, subjetiva e demorada (WAN, 1991, HUIZENGA, 1983).

Na técnica de RMN (Ressonância Magnética Nuclear) pulsante, a amostra contendo próton é colocada em um campo magnético. Os prótons, comportando-se como pequeninos magnetos, tendem a alinhar-se na direção do campo. Quando um segundo campo é aplicado na forma de uma radiação pulsante de radio frequência, o alinhamento dos prótons muda em um ângulo de 90°.

A energia absorvida pelo próton, para induzir sua transição para estados de energia mais altos, fornece uma força direcional para certos processos de relaxamento, os quais são capazes de trocar energia entre seus prótons e a rede cristalina. A velocidade na qual o sistema relaxa, ou seja, a velocidade na qual os prótons trocam suas energias, pode ser caracterizada pelo tempo de relaxamento T_2 . Esta é a diferença para prótons no estado sólido e prótons no estado líquido. Assim, para sólidos, a troca de energia é feita rapidamente porque as distâncias intermoleculares são relativamente pequenas e a rede rígida facilita esta transferência de energia. Para líquidos, no entanto, os prótons estão muito mais separados e não há uma estrutura rígida, levando a um maior tempo para

relaxamento. Estes fundamentos são os que habilitam esta técnica para determinar o conteúdo de gordura sólida (SFC).

Este atributo muito importante dos óleos hidrogenados, o teor de gordura sólida (Solid Fat Content), é avaliado a 3 temperaturas: a da geladeira (10°C), a ambiente (25°C) e a temperatura corporal (37°C). Estes dados pontuais, combinados com as características da inclinação da curva de sólidos, proporcionam uma informação mais detalhada sobre o comportamento plástico das gorduras (HUIZENGA, 1983).

2.3.2.2 Composição em ácidos graxos.

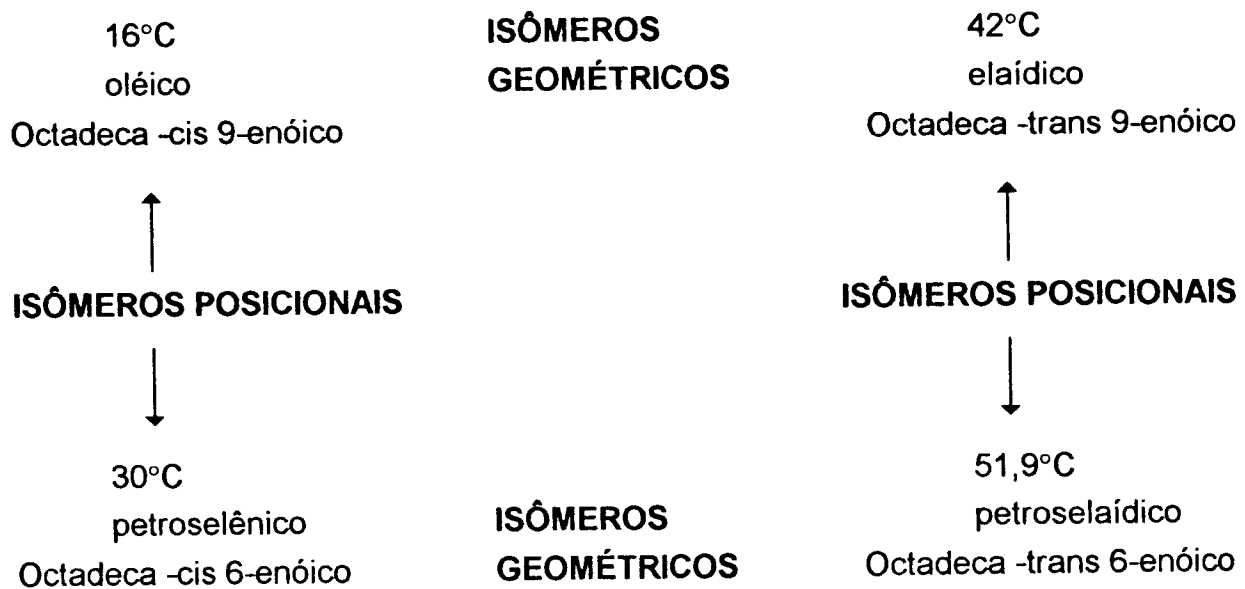
A cromatografia gasosa tem sido uma análise muito empregada para conhecer a composição dos diferentes óleos e gorduras. Esta análise envolve a hidrólise do óleo em ácidos graxos e a posterior metilação destes, antes da injeção no aparelho. Cada ácido graxo componente é identificado pelo tempo de retenção na coluna e reportado como porcentagem da quantidade total de ácidos graxos detectados (WAN, 1991).

A composição em ácidos graxos do produto inicial e final é uma ferramenta de controle para verificação dos níveis de hidrogenação atingidos, das insaturações afetadas e dos isômeros geométricos de metil ésteres de ácidos graxos.

2.3.2.3 Isômeros geométricos *trans*-

Visto que os isômeros *trans*- têm ponto de fusão mais alto que os correspondentes isômeros *cis*-, é de especial interesse para o processo de endurecimento conhecer seu teor.

Os pontos de fusão de 4 isômeros do ácido oléico ilustram a importância deste efeito:



Uma das formas mais convenientes para quantificar a formação de isômeros *trans*- nas gorduras insaturadas é a utilização da espectrofotometria de infravermelho. As duplas ligações isoladas com configuração *trans*- apresentam absorção máxima a 10,3 μm ou 968 cm^{-1} , sendo que essa absorção não é observada para as duplas ligações de configuração *cis*-. O uso do método do infravermelho limita a presença de ácidos graxos conjugados a menos de 5%, pelo fato dos mesmos aumentarem a absorção da linha de base, resultando em valores errôneos (PATTERSON, 1983; SONNTAG, 1986).

Os isômeros *trans*-, além de ter um efeito marcado no ponto de fusão, podem influenciar as características tecnológicas das gorduras hidrogenadas modificando os processos de cristalização e conseqüentemente a textura do produto final (HUIZENGA, 1983; WEISS, 1983).

2.3.2.4 Isômeros posicionais (dienos conjugados)

Quando as gorduras possuem grupos metilênicos reativos e são oxidadas a hidroperóxidos, estes impõem um movimento da dupla ligação em um arranjo conjugado. Se o hidroperóxido se transforma na forma de hidróxido, no qual os elementos da água são removidos, então, o sistema conjugado é estendido.

A espectrofotometria ultra-violeta é útil para identificar estruturas insaturadas e também para conhecer o grau de conjugação atingido pelas gorduras. Os dienos conjugados têm características de absorção em ultra-violeta a 232 nm e os trienos conjugados a 268 nm (PATTERSON, 1983; SONNTAG, 1986).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

3.1.1 Matéria-prima

Óleo de soja desodorizado embalado em latas de 900 ml, adquirido no comércio local.

3.1.2 Insumos de processo

3.1.2.1 Catalisador

Óxido de níquel, PRICAT 9910-6, finamente disperso em suporte de silicato, protegido com triacilglicerol hidrogenado, na forma de pastilhas. Contém aproximadamente 22% de níquel por peso de catalisador e é fabricado pela UNICHEMA INTERNATIONAL. Este catalisador foi selecionado segundo o desempenho apresentado no estudo efetuado por ANTONIASSI (1991).

3.1.2.2 Hidrogênio

O hidrogênio com grau de pureza 99,5%, foi adquirido em cilindros por fornecedores especializados.

3.1.2.3 Nitrogênio

O nitrogênio, com pureza nominal de 99,5%, foi igualmente adquirido por fornecedores especializados.

3.2 Equipamentos

3.2.1 Unidade de hidrogenação

Esta unidade consiste de um reator, um tanque de alimentação de catalisador, uma bomba para circulação e um trocador de calor (Figura 25).

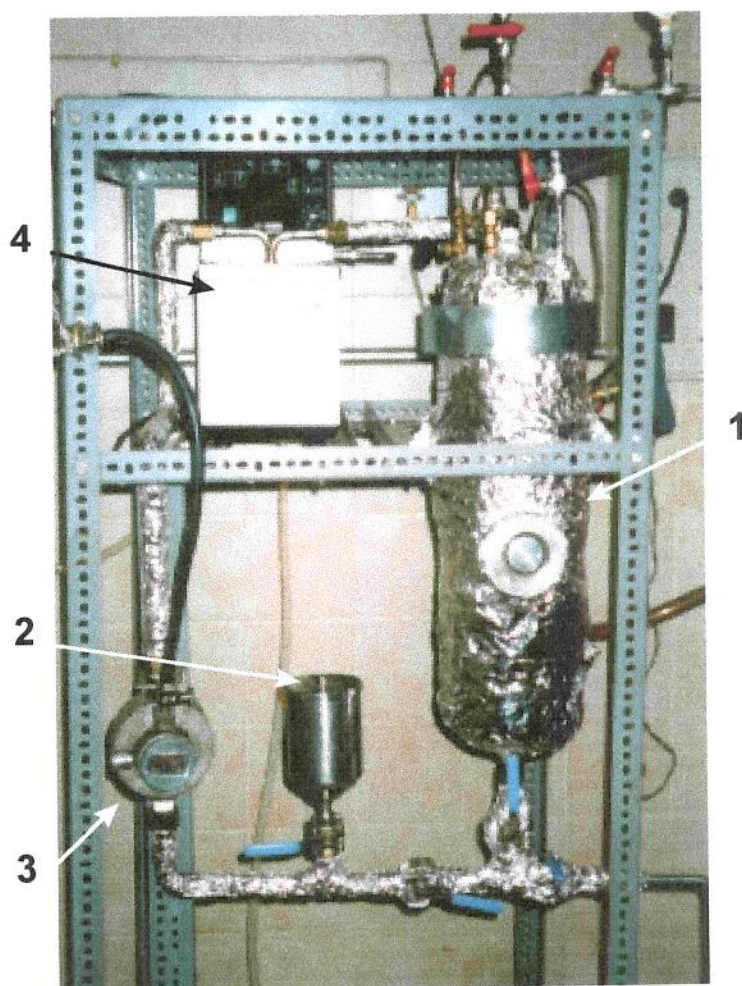


Figura 25 : Unidade experimental de hidrogenação com circulação de óleo.

1. Reator; 2. Tanque de alimentação de catalisador; 3. Bomba para circulação; 4. Trocador de calor

A unidade experimental de hidrogenação com circulação de óleo foi projetada e desenvolvida com a finalidade de dotar o Laboratório de Óleos e Gorduras da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP, com um hidrogenador seguro para as operações piloto. Esta unidade foi idealizada pelo Prof. Dr. Esteves e executada com a colaboração dos Profs. Dr. Gasparetto e Dra. Gonçalves, do MSc. Arévalo e do corpo técnico do Laboratório. Os recursos para tal desenvolvimento procederam do Projeto Alemão, do Acordo de Cooperação Técnica Brasil-Alemanha. Tendo em vista que o desenho, os testes de funcionamento e avaliação de desempenho dos componentes também foram idéia do Prof. Esteves, não existe literatura de apoio sobre esse assunto.

3.2.1.1 Reator

O reator consiste em um vaso cilíndrico de aço inoxidável 304, com as extremidades semi-esféricas e destituído do sistema convencional de agitação. Foi fabricado segundo as normas técnicas para este tipo de equipamento e adaptado para os requerimentos específicos do processo. A sua capacidade de trabalho é de 5 a 6 kg. de óleo. Possui na parte superior externa da tampa as entradas para o hidrogênio, o nitrogênio e o óleo. Conta ainda com acessórios como manômetro, vacuômetro, válvula de alívio automática de 2,5 bar de pressão e válvula de segurança manual. Acoplado ao centro, no interior da tampa, encontra-se o ejetor (Figura 26).

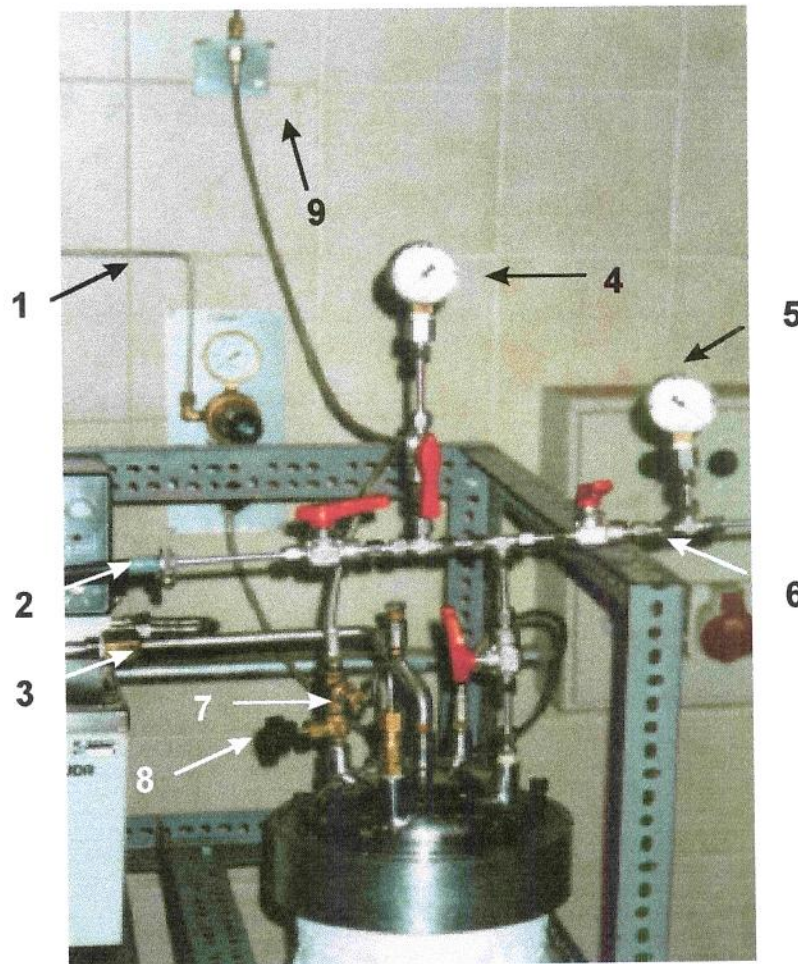


Figura 26: Região superior do reator.

- | | | |
|---------------------------------|--------------------------------|---------------------|
| 1. Linha de hidrogênio | 2. Linha de nitrogênio | 3. Ingresso do óleo |
| 4. Manômetro | 5. Vacuômetro | 6. Linha de vácuo |
| 7. Válvula de alívio automática | 8. Válvula de segurança manual | |
| 9. Linha de alívio da pressão. | | |

Na região inferior, à direita do reator, está inserido um dedal, contendo glicerol, no qual encontra-se o termômetro que proporciona, com boa precisão, leitura da temperatura da reação.

3.2.1.2 Ejetor

Internamente, na entrada do óleo, está localizado o ejeter. Este funciona como injetor-misturador, pois o jato de óleo aspira o hidrogênio do “head space” solubilizando-o no óleo, devido à aceleração sofrida pelo óleo dentro do venturi (Figura 27).

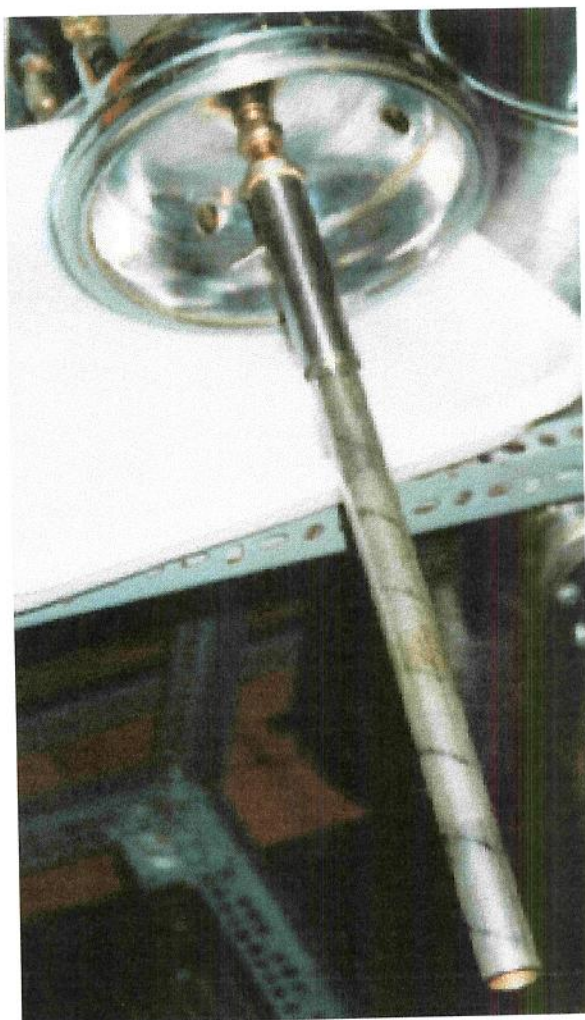


Figura 27: Aspecto externo do ejeter

Este ejetor foi desenvolvido com base no funcionamento das trompas de vácuo de uso comum nos laboratórios químicos e nas especificações descritas por DIRIX & van der WIELE (1990), OGAWA *et alii* (1983), OTAKE *et alii* (1981) e RADHAKRISHNAN & MITRA (1984) relativas ao comportamento dos fluidos em um venturi, levando-se em conta os ângulos e aberturas dos bicos e os comprimentos da garganta e do difusor (Figuras 28 e 29).



Figura 28: Bocal do ejetor.



Figura 29: Aspecto externo da sucção do ejetor.

O ejetor é constituído por:

- ◆ bocal, onde ocorre a aceleração do jato de óleo devido ao estrangulamento;
- ◆ cilindro-venturi, onde é realizada a sucção do gás;
- ◆ cilindro-difusor, onde efetua-se em grande parte a reação de hidrogenação.

O bocal do ejetor foi projetado como um parafuso com rosca externa macho para facilitar o seu acoplamento com o corpo do ejetor e o seu posicionamento na câmara de sucção. Esta modificação foi fundamental para a otimização da eficiência na vazão do líquido, permitindo a máxima sucção do gás (ESTEVES, 1993; ARÉVALO, 1995).

3.2.1.3 Tanque de alimentação de catalisador

Este pequeno tanque, construído de aço inoxidável, foi utilizado para introduzir a mistura quente (80°C) de óleo e catalisador no sistema.

3.2.1.4 Bomba para circulação

Foi utilizada uma bomba pneumática, marca ATRULLER, modelo AT-1000, com diafragma de teflón, para a impulsão do óleo e catalisador através da tubulação do sistema. Este tipo de bomba foi escolhido por ser o mais apropriado do ponto de vista de segurança do sistema, baixo custo e adaptabilidade aos requerimentos da operação.

3.2.1.5 Trocador de calor

Para efetuar o aquecimento/resfriamento da mistura óleo-catalisador foi utilizado um banho termostático contendo silicone, marca LAUDA, modelo K6. Este foi adaptado com duas serpentinas, uma para circulação do óleo e outra para a água de resfriamento.

3.2.1.6 Tubulação e válvulas

A tubulação usada foi de aço inoxidável de 10 mm de diâmetro interno e 13 mm de diâmetro externo. As válvulas são do tipo globo, para melhor regulação do fluxo.

3.2.2 Unidade de vácuo

Consiste em uma bomba que promove o vácuo até 944 mbar, o necessário para desaerar e secar o óleo antes da hidrogenação. Esta bomba é de fabricação alemã, do tipo Typ RS4 VACUUBRAND GMBH + CO.

3.2.3 Sistema de isolamento

Para evitar perdas de calor e por medida de segurança, o sistema completo foi isolado com lã de vidro e fita de amianto.

3.2.4 Unidade de filtração

Compreende um filtro de aço inoxidável com capacidade para 2 quilos de óleo, dotado de camisa de aquecimento e/ou resfriamento e tela de aço como suporte para o papel filtro, ao qual estão conectados um banho termostático, uma bomba de vácuo e um kitassato de vidro (Figura 30).

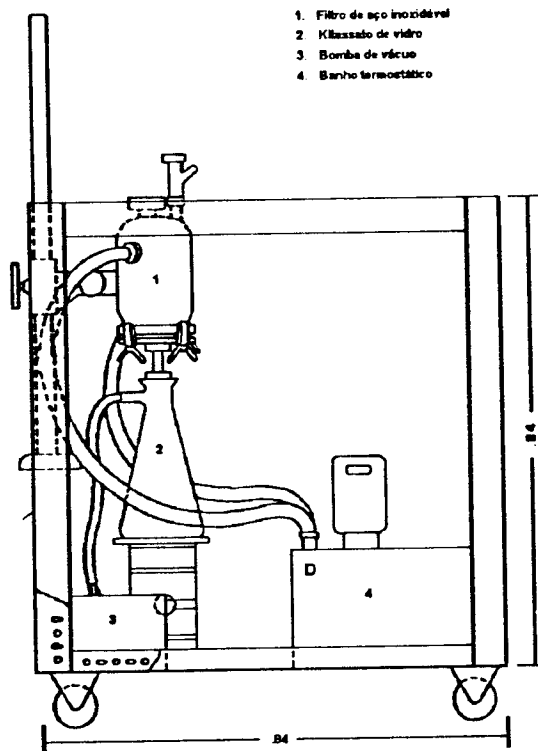


Figura 30: Unidade de filtração.

Fonte: ANTONIASSI (1991).

3.2.5 Equipamentos utilizados para avaliações analíticas

- ◆ Cromatógrafo gasoso Perkin Elmer, modelo Sigma 3B, com detector de ionização de chama, acoplado a um integrador de mesma marca.
- ◆ Espectrofotômetro ultravioleta e visível Perkin Elmer, modelo Lambda 3.
- ◆ Espectrômetro de Ressonância magnética nuclear Bruker, modelo Minispec Pc 120.
- ◆ Refratômetro ABBE 3L Milton Roy Company, acoplado a banho termostático MGW Lauda, modelo M3.
- ◆ Espectrofotômetro infravermelho (FT-IR) Perkin Elmer, modelo 1600.

3.3 Métodos

3.3.1 Testes preliminares dos componentes da unidade de hidrogenação

Para a otimização dos componentes da unidade de hidrogenação foram necessários efetuar os seguintes testes:

- ◆ Determinações das vazões produzidas pela bomba pneumática à pressão atmosférica.

A unidade foi ligada em condição de funcionamento regular, adaptando-se uma mangueira de silicone entre a saída do trocador de calor e a entrada do bico ejetor. Após a estabilização dos pulsos (110 a 120 por minuto) da bomba pneumática, os quais puderam ser regulados pelo acionamento da válvula de entrada de ar (pressão de ar 3-4 bar), a determinação das vazões foi realizada, através da medida do tempo necessário para recolher um volume líquido conhecido.

O comportamento da bomba em relação a mudança na pressão de entrada do ar pode ser observado na Tabela 7. A pressão de 4,0 bar foi escolhida pois nesta pressão obtiveram-se maiores vazões de óleo e funcionamento regular do mecanismo de sucção e descarga da bomba. A temperatura de operação utilizada nestas condições foi 80°C, por motivos de segurança do pessoal.

Tabela 7: Funcionamento da bomba pneumática segundo as condições de trabalho*.

Pressão de entrada do ar (bar)	Número de pulsos por minuto	Vazão de óleo (L / min)
3,0	100 - 110	2,7
4,0	110 - 120	4,6
5,0	115 - 125	3,1

* Medidas efetuadas à pressão atmosférica e à temperatura de 80°C.

Durante a realização da hidrogenação, embora as condições tenham sido fixadas no início do processo, estas foram modificadas e ajustadas de acordo com os requerimentos da operação. Estes ajustes atenderam às mudanças na viscosidade do óleo, durante as etapas de aquecimento e resfriamento e favoreceram a manutenção da pressão interna do gás, durante a hidrogenação e o resfriamento.

◆ Medições de temperatura do trocador de calor e do reator durante os períodos de aquecimento, hidrogenação e resfriamento.

Cabe mencionar que devido à reação de hidrogenação ser exotérmica e ser efetuada na faixa de temperatura de 130° a 180°C, o processo requer de um sistema de aquecimento/resfriamento eficiente que responda aos requerimentos da evolução da reação.

O banho termostático, utilizado como trocador de calor, possui controle automático de temperatura fornecido por um termostato mergulhado diretamente no fundo do banho. A escala é de 20 a 210°C e foram obtidas curvas do comportamento do banho e do óleo durante as etapas de aquecimento e resfriamento (Figuras 31 e 32). As medições apresentadas em ambas Figuras 31 e 32 foram realizadas à pressão atmosférica. Para as medições da temperatura do óleo foi colocado um termómetro de mercúrio, na tubulação entre o banho e o reator.

Ao pressurizar o sistema este termómetro foi retirado e colocado na base do reator, onde está inserido um dedal, para melhor controle do processo além de

evitar fatores de risco. A diferença de temperatura apresentada entre o indicador do banho termostático e o termômetro no reator foi de 20 a 30°C, prévio a atingir a temperatura da reação.

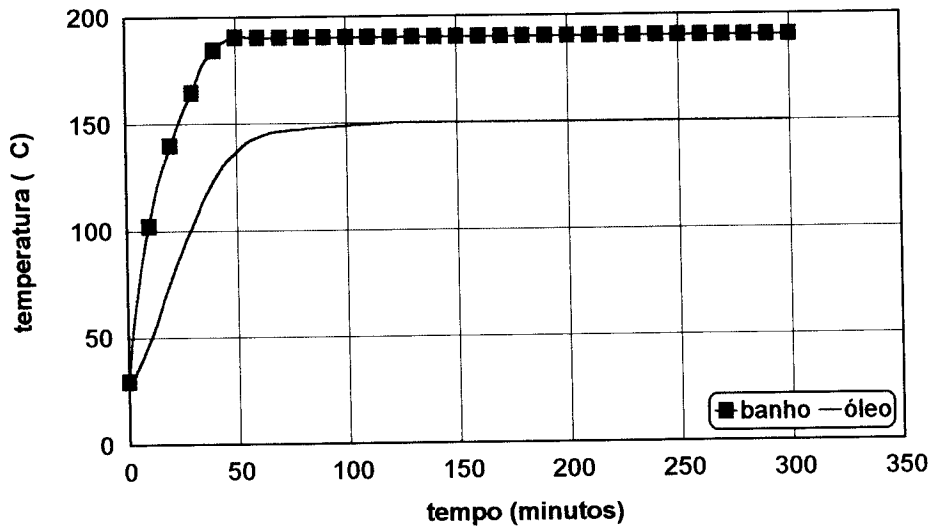


Figura 31: Curva de aquecimento do banho termostático utilizado como trocador de calor.*

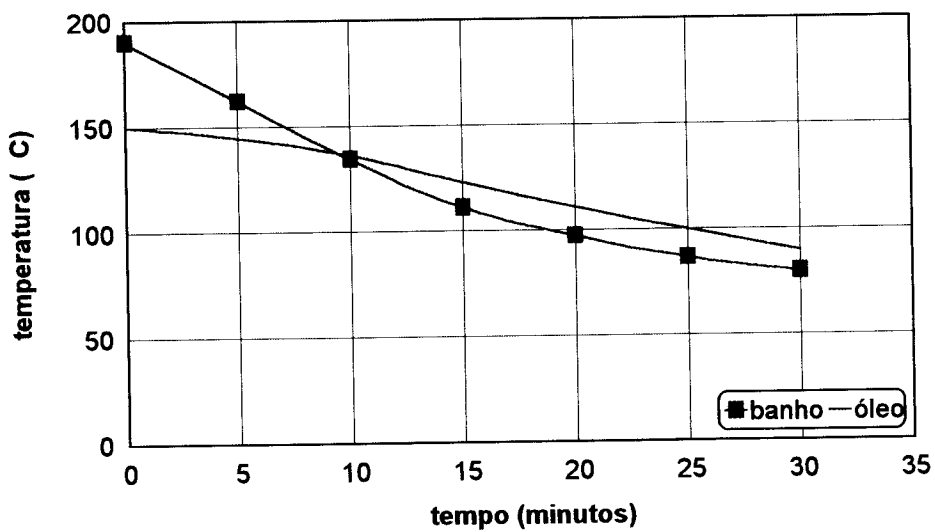


Figura 32: Curva de resfriamento do banho termostático utilizado como trocador de calor.*

* Medições efetuadas à pressão atmosférica.

◆ Otimização da vazão de sucção do ejetor.

Para a otimização da vazão de sucção foi utilizado o método da proveta invertida, no qual a extremidade de uma mangueira é conectada na parte inicial do bico da câmara de sucção do ejetor e a outra introduzida dentro de uma proveta invertida, mergulhada num balde de água. O valor medido corresponde ao tempo de sucção de um determinado volume de gás, por deslocamento da coluna de água no interior da proveta.

◆ Teste hidrostático do reator.

Foi realizado pela firma SUPRILAB, onde o reator foi testado até a pressão de 10 atm.

◆ Testes de hermeticidade da unidade de hidrogenação e das linhas de hidrogênio e nitrogênio.

Devido ao fato das misturas entre 74,2% e 4,1% (v/v) de hidrogênio/ar serem explosivas é importante manter-se fora desses limites para se trabalhar com segurança. Por outro lado o sistema de ventilação deve ser tal que seja fácil dispersar ou diluir rapidamente uma mistura de risco. Portanto, a utilização de um gás inerte como o nitrogênio é útil para purgar a unidade entre as trocas gasosas (ALLEN, 1982; PATTERSON, 1987).

Os testes de hermeticidade foram realizados com manutenção da unidade sob pressão de nitrogênio de 2,0 bar e pelo depósito de uma mistura de sabão e água em todas as juntas e válvulas. A ausência de bolhas indica uma boa hermeticidade e a sua presença requer reajustes na seção.

◆ Revisão das válvulas de segurança

As válvulas de segurança, a automática e a manual, foram revisadas utilizando pressão de nitrogênio.

3.3.2 Teste do sistema de segurança

A utilização da unidade de hidrogenação deve ser iniciada com a verificação do sistema de segurança, observando-se os seguintes itens:

- ◆ vazamentos em pontos críticos;
- ◆ válvulas de alívio;
- ◆ válvulas dos gases.

3.3.3 Etapa de condicionamento

O óleo homogeneizado (4,5 kg) introduz-se no reator e uma amostra é retirada para caracterização da matéria-prima. Após a introdução do óleo, o ar é retirado por meio da bomba de vácuo e a pressão manométrica de nitrogênio de 1,0 bar é mantida para que a bomba pneumática possa recircular o óleo através da tubulação. Este procedimento é repetido por duas vezes, para garantir a eliminação do ar do sistema. Uma vez desaerado, o óleo é aquecido até 80°C e é adicionado de catalisador, previamente disperso em uma pequena quantidade de óleo quente. Posteriormente a mistura é aquecida para atingir a temperatura inicial da reação.

3.3.4 Etapa de hidrogenação

O óleo homogeneizado (4,5 kg) introduz-se no reator e uma amostra é retirada para caracterização da matéria-prima. Após a retirada do nitrogênio, o hidrogênio é introduzido até atingir a pressão manométrica de 1,2 bar, iniciando-se o tempo de hidrogenação. Nos primeiros 5 minutos as condições de pressão e temperatura flutuam. Estabilizadas as condições, o controle passa a ser feito através do trocador de calor, que permite manter a temperatura do processo (130, 160 ou 180°C, segundo o teste respectivo) o mais constante possível, utilizando-se a água de resfriamento ou abaixando-se gradualmente a temperatura do indicador do banho.

O monitoramento do processo é feito através de amostragens periódicas do produto hidrogenado e de medidas do índice de refração. Quando este valor estiver próximo ao valor estimado, o ingresso de hidrogênio é fechado e o gás que permanece no "head-space" é parcialmente consumido até que a pressão interna se iguale à pressão atmosférica externa.

3.3.5 Etapa de resfriamento

No final do processo de hidrogenação, o hidrogênio residual é removido através da bomba de vácuo e o nitrogênio é introduzido até atingir a pressão manométrica de 1,0 bar. A atmosfera positiva de nitrogênio evita a oxidação do óleo e favorece o bom funcionamento da bomba, com recirculação constante do produto acabado. Esta recirculação permite o resfriamento do óleo até a temperatura de 90-95°C no trocador de calor.

3.3.6 Etapa de filtração

A mistura procedente do reator, ainda numa temperatura de 90°C, é submetida à filtração para separar o catalisador do óleo. A etapa é executada à vácuo, para facilitar a operação e proteger o óleo da oxidação.

O fluxograma completo do processo de hidrogenação empregado pode ser visto na Figura 33.

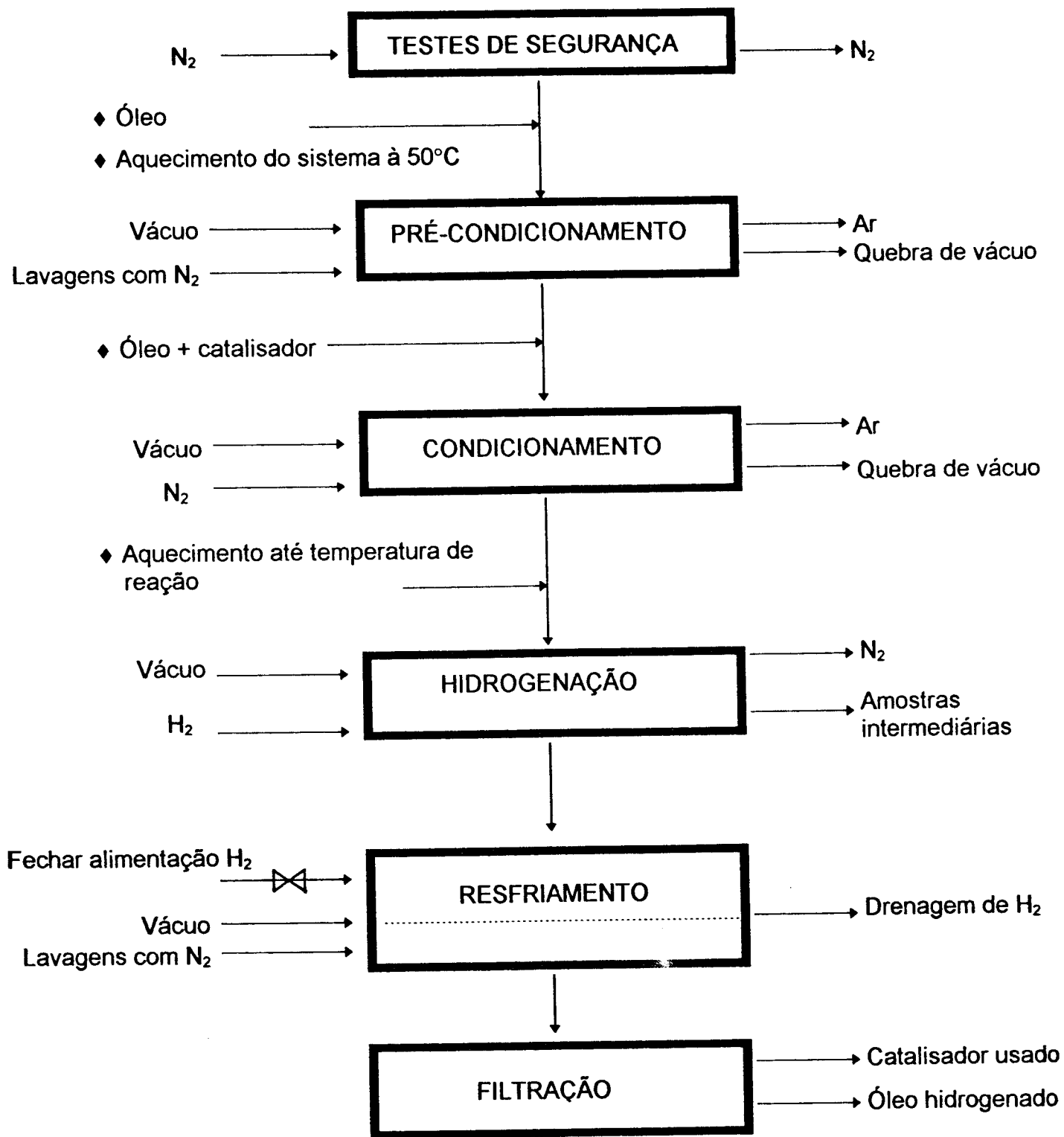


Figura 33: Fluxograma do processo de hidrogenação realizado.

3.3.7 Influência das condições do processo

Foram realizados testes para verificar a influência da temperatura e do catalisador no processo de hidrogenação de óleo de soja.

3.3.7.1 Influência da temperatura

Os testes foram realizados com 3 temperaturas diferentes, mantendo constantes a pressão e concentração do catalisador.

- ◆ temperaturas: 130, 160 e 180°C
- ◆ catalisador: 0,5 % (m/m %) peso catalisador/peso óleo
- ◆ pressão: 1,2 bar (manométrica)

As amostras hidrogenadas e filtradas foram armazenadas entre 4-10°C.

3.3.7.2 Influência do catalisador

Os testes foram realizados com 4 variações na concentração do catalisador, mantendo-se a pressão e temperatura constantes.

- ◆ catalisador: 0,1; 0,25; 0,50 e 1,0% (m/m %) peso catalisador/peso óleo
- ◆ temperatura: 160°C
- ◆ pressão: 1,2 bar (manométrica)

3.3.8 Amostragem

As características da amostragem foram as seguintes:

- ◆ periodicidade: 10 - 20 minutos
- ◆ volume: 50 - 60 ml.
- ◆ índice de refração final: 1,4525 - 1,4535 (a 60° C)

3.3.9 Determinações físicas e químicas de monitoramento de processo e de produto.

Na Tabela 8 apresentam-se as diferentes determinações físicas e químicas, necessárias para avaliar o desempenho da unidade durante o processo de hidrogenação.

Tabela 8: Determinações físicas e químicas durante o processo de hidrogenação.

Análise	Método analítico	Matéria prima	Amostras monitoramento	Produto hidrogenado	
Composição em ácidos graxos (m/m %)	CG dos ésteres metílicos	✓	-	✓ ²	✓
Isômeros <i>trans</i> - isolados (%)	AOCS Cd 14-61	✓	-	✓ ²	✓
Índice de iodo (cg I ₂ /g de amostra)	AOCS Cd 1b-87	✓	✓ ¹	✓ ²	✓
Índice de refração (60°C)	AOCS Cc 7-25	✓	✓ ¹	✓ ²	✓
Dienos conjugados (%)	DGF C-IV 6(68)	✓	-	✓ ²	✓
Fósforo (ppm)	AOCS Cd 12-55	✓	-	-	-
Ácidos graxos livres (%)	AOCS Ca 5a-40	✓	-	-	-
Umidade e matéria volátil (%)	AOCS Ca 2c-25	✓	-	-	-
Sabões (ppm oleato de sódio)	AOCS Cc 17-79	✓	-	-	-
Conteúdo de gordura sólida (%)	AOCS Cd 16-81	-	-	✓ ²	✓

* Todos os métodos AOCS utilizados foram reprovados em 1993.

✓¹ Todas as amostras foram analisadas para elaboração das curvas de velocidade de reação.

✓² Somente as amostras pré-selecionadas foram analisadas.

✓ Análise efetuada

- Análise sem efetuar

3.3.10 Cálculos

Baseando-se em algumas determinações físicas e químicas é possível conhecer o grau de seletividade e atividade atingido durante o processo. A Tabela 9 mostra de forma resumida a metodologia utilizada para efetuar os cálculos destes parâmetros.

Tabela 9: Metodologia empregada para os cálculos de seletividade, atividade e isomerização.

Parâmetro	Método
Seletividade linolênica	AOCS Tz 1b - 79 (1995); ALBRIGHT (1965)
Seletividade linoléica	ALLEN (1978) - gráfico
Variação na composição em ácidos graxos	ANTONIASSI (1991)
Atividade	ALLEN (1978)
Isomerização específica	COENEN (1976, 1981)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Projeto e construção do sistema de hidrogenação

A primeira parte desta pesquisa foi dedicada ao projeto e a construção da unidade de hidrogenação, cujo princípio de funcionamento está baseado no "loop" formado pela circulação do óleo, para conseguir solubilizar o hidrogênio de forma efetiva.

Com esta unidade experimental de processamento, descrita detalhadamente na seção 3.2 e no estudo efetuado por ARÉVALO em 1995, realizaram-se diferentes testes de hidrogenação parcial com óleo de soja, sendo os resultados altamente satisfatórios e concordantes com os reportados na literatura.

A seguir são descritos os diferentes aspectos testados para a avaliação tecnológica do funcionamento da referida unidade.

4.2 Caracterização da matéria prima

A Tabela 10 apresenta as especificações para o óleo de soja a ser utilizado no processo de hidrogenação segundo PURI (1980), PATTERSON (1983) e ERICKSON (1995) e os resultados da caracterização da matéria-prima. Estes resultados mostram que a matéria-prima utilizada encontra-se dentro dos limites recomendados. Somente o teor de fósforo se apresentou um pouco acima do limite, mas não em quantidades que chegassem a comprometer o processo.

A escolha de um óleo previamente refinado, branqueado e desodorizado (RBD) visou evitar a presença de possíveis interferentes ou venenos; tais como fósforo, sabões, umidade e ácidos graxos livres que inibem o efeito do catalisador, retardando ou provocando mudanças no tipo de reação (ALLEN, 1978; PURI, 1980)

Tabela 10: Especificações recomendadas para o óleo de soja a ser utilizado no processo de hidrogenação e resultados obtidos da caracterização da matéria-prima usada nos experimentos.

Análise	Especificações*	Matéria prima
Ácidos graxos livres	< 0,1 %	0,03 %
Sabões	< 1,5 ppm	ausente
Fósforo	< 3,33 ppm	3,5 ppm
Umidade e materia volátil	< 0,1 %	0,025 %
Índice de iodo	120 - 143	128,71
Índice de refração a 60°C	1,4590 - 1,4630	1,4606
Composição em ácidos graxos		
◆ C 16:0	7 - 12 %	10,95 %
◆ C 18:0	2 - 5,5	3,34
◆ C 18:1	20 - 50	25,40
◆ C 18:2	35 - 60	53,67
◆ C 18:3	2 - 13	5,93
◆ C 20:0	< 1,0	0,71

* Fonte: PURI, 1980; PATTERSON, 1983; ERICKSON, 1995.

Das análises expostas na Tabela 10, os índices de refração e de iodo, são particularmente importantes porque indicam o grau de insaturação do óleo em questão e por este motivo foram utilizados como indicadores para o monitoramento da reação.

4.3 Velocidade da reação de hidrogenação

Na Tabela 11 descrevem-se os testes realizados para efetuar a avaliação do equipamento. As variáveis de temperatura e concentração de catalisador, descritas nesta Tabela, foram escolhidas com base no estudo executado por ANTONIASSI (1991).

Tabela 10: Testes de hidrogenação

TESTE (No.)	NÚMERO DE AMOSTRAS ¹	TEMPO TOTAL HIDROGENAÇÃO (min)	PRESSÃO MANOMÉTRICA (bar)	TEMPERATURA FAIXA REAL (°C) ²	TEMPERATURA REFERÊNCIA (°C) ³	PULSOS BOMBA (/min)	CATALISADOR (m/m %) ⁴ - (Ni%)
3	10	105	1,2	172 - 180	180	120	0,50 -- 0,110
4	10	100	1,2	160 - 168	160	120	1,00 -- 0,220
5	11	128	1,2	158 - 166	160	120	0,25 -- 0,055
6	12	215	1,2	126 - 135	130	120	0,50 -- 0,110
7	11	120	1,2	158 - 166	160	120	0,50 -- 0,110
8	12	188	1,2	156 - 166	160	120	0,10 -- 0,022

¹ Número total de amostras tiradas em cada teste.

² Temperatura mínima e máxima de cada teste.

³ Temperatura predominante no decurso da reação.

⁴ (m/m %) = peso de catalisador/peso de óleo; Ni % = concentração de níquel no óleo.

Observação:

Os testes 1 e 2 foram testes preliminares que serviram para estabelecer a sequência do processo e avaliar as condições a serem testadas e por isso foram omitidos.

A Figura 34 mostra a evolução dos diferentes testes de hidrogenação através da diminuição do índice de refração no curso do processo. Nesta Figura observa-se bem a influência da temperatura na evolução da reação pois através dos testes 6, 7 e 3 (destacados em azul na Figura), correspondentes às temperaturas de 130°, 160° e 180°C, respectivamente, observa-se que a reação aconteceu de forma mais rápida a medida que a temperatura aumentou.

Por outro lado, a influência da concentração de catalisador manifestou-se de forma semelhante nos testes 8, 5, 7 e 4 (destacados em vermelho na Figura), onde a concentração foi de 0,10%, 0,25%, 0,50% e 1,00%, respectivamente, o que indica que quanto maior a concentração do catalisador, menor o tempo de reação e portanto maior a velocidade da reação.

Quando a concentração de catalisador é muito baixa, o óleo fica completamente saturado com o hidrogênio dissolvido. Por outro lado, se o óleo for altamente insaturado, a quantidade de catalisador será o fator limitante da velocidade da reação. Na mesma medida em que se aumenta a quantidade de catalisador, a concentração deste deixa de ser o fator limitante, passando a concentração de hidrogênio a estabelecer tal limitação. Neste caso, se a concentração do gás for muito baixa, a velocidade de reação chega a ser independente da quantidade de catalisador (ALLEN, 1981; LEFEVRE, 1983).

A Figura 35(i) mostra as curvas correspondentes aos diferentes testes de hidrogenação do óleo de soja, observando-se as diferenças nas velocidades de reação obtidas, ou seja, as diversas respostas de diminuição do índice de iodo em função do tempo. Aqui também se apresenta a mesma tendência mostrada na Figura 34, onde observa-se que na medida em que a temperatura e a concentração de catalisador aumentam, o tempo para atingir um mesmo estado final diminui.

Nesta Figura observa-se que o aumento de temperatura favorece a velocidade da reação, o que pode ser demonstrado pela redução mais rápida do índice de iodo. O efeito deste aumento solubilizou mais o hidrogênio no óleo, diminuiu a viscosidade deste e produziu melhor mistura da fase submersa facilitando a difusão do gás pelo óleo e melhorando assim, a transferência de hidrogênio para as partículas do catalisador concordando com CHOI et alii (1986).

Na Figura 35(i) observa-se a ordem crescente da velocidade da reação nos testes 6, 7 e 3, realizados com a concentração de catalisador 0,50% e nas temperaturas de 130°, 160° e 180°C, como destacado abaixo.

TESTE No.	TEMPERATURA REFERÊNCIA (°C)	TEMPO DE REAÇÃO* (min)
6	130	210
7	160	55
3	180	44

*tomando o índice de iodo de 100 como referência.

Esta redução do tempo de reação decorre do aumento da solubilidade do hidrogênio no óleo, proporcionado pela elevação de temperatura. Como consequência, favorece-se a cinética da reação fazendo com que o hidrogênio reaja de forma mais rápida, concordando com ALLEN (1982).

Por outro lado, os resultados dos testes 8, 5, 7 e 4 efetuados a 160°C (Figura 35(ii)), demonstraram o efeito positivo do aumento do catalisador na velocidade da reação, porém sem proporcionalidade, pois para atingir o índice de iodo de 100 os tempos de reação obtidos foram:

TESTE No.	CATALISADOR (%)	TEMPO DE REAÇÃO* (min)
8	0,10	115
5	0,25	64
7	0,50	55
4	1,00	47

A concentração de catalisador teve um efeito favorável na velocidade de reação, porque com o aumento da disponibilidade da superfície ativa de níquel aumentou-se também o efeito de adsorção sobre as moléculas reagentes.

Observa-se que nos testes 3 e 4 (Figura 35(i)) a diferença na variação de 20°C de temperatura (160-180) foi suficiente para igualar o efeito proporcionado pela duplicação do percentual de catalisador. Obteve-se com este resultado um critério de escolha das condições de processo, porém sem desprezar os fatores econômicos de custos, de disponibilidade de insumos e de operacionalidade.

As curvas dos testes 6 e 8 apresentaram perfis semelhantes com duas fases durante a reação. Na primeira fase a velocidade foi menor e sua mudança quase imperceptível. Na segunda fase a velocidade foi maior, destacada por uma linha reta com inclinação mais pronunciada. Este tipo de tendência é indicadora do período de indução, durante o qual o catalisador está sendo ativado, que nos testes realizados diminuiu com o aumento da temperatura e a concentração de catalisador. Este comportamento é característico de hidrogenações a baixas temperaturas e pressões. Este período de indução é consequência do tempo decorrido entre a fabricação e a utilização do catalisador, bem como das condições de estocagem. Parte da superfície ativa do níquel pode estar oxidada fazendo com que a velocidade de reação na hidrogenação seja mais lenta no início. Durante a primeira fase a oxidação superficial está sendo reduzida para expor o catalisador ativo (PATTERSON, 1983; ALBRIGHT, 1987).

As pequenas variações observadas nas curvas das Figuras 34 e 35(i) se devem em parte ao efeito do fluxo pulsante da bomba pneumática e aos pequenos desvios causados por erros experimentais. O fluxo pulsante provocou oscilações na vazão do óleo através do sistema e principalmente do ejetor, onde se realiza a sucção do hidrogênio. Além disto, ocorriam pequenas flutuações na pressão de entrada do ar que impulsionava a bomba. Apesar das pequenas interferências os testes planejados foram satisfatoriamente realizados.

Em todas as condições testadas, a tendência da hidrogenação foi de uma reação monomolecular, sendo a velocidade de reação, em qualquer instante, proporcional ao estado de insaturação do óleo. Isto demonstrou-se nas boas correlações apresentadas pelas curvas da Figura 35(ii), onde se observa a redução do índice de iodo em relação ao tempo, para todas as curvas. Este comportamento linear indica verdadeiras reações monomoleculares ou de primeira ordem, correspondentes às condições médias de processo, relativas à pressão, agitação e concentração de catalisador, como descreve ALLEN (1982).

A característica do óleo mais afetada pela hidrogenação é o índice de iodo, que diminui proporcionalmente com a quantidade de hidrogênio absorvido. Conseqüentemente este processo diminui também o índice de refração. Esta relação de índices, depende em grande parte do peso molecular médio dos glicerídeos e apresenta aproximadamente, a mesma relação para a maioria dos óleos e gorduras. Segundo ALLEN (1982), esta correlação não é muito precisa para todos os tipos de óleo, mas o índice de refração pode indicar o respectivo índice de iodo, do produto hidrogenado, com boa aproximação.

As Figuras 34 e 35(i) possibilitam avaliar o desenvolvimento da reação pois existe correspondência entre elas, denotando-se com isto, similaridade de resposta entre o índice de refração e o índice de iodo.

No caso do óleo de soja a Figura 36 mostra a correspondência entre estas duas características em função das condições de processo testadas. Na Figura 36A exibem-se as curvas dos diferentes testes com os 66 dados obtidos e na Figura 36B a tendência destes, representada através de uma reta de regressão linear que correlaciona os dois parâmetros analisados por meio da seguinte equação geral:

$$N_{D}^{60} = 1.4447 + 0.0001225 I$$

onde:

N_{D}^{60} → é o índice de refração a 60°C
 I → é o índice de iodo

R \longrightarrow é o coeficiente de correlação da reta (0,99759).

No eixo X, representado pelo índice de iodo, foi utilizada a escala de valores em forma descendente para facilitar a compreensão química do processo, embora matematicamente a forma ascendente seja a mais apropriada. Inicialmente, o grau de insaturação do óleo foi de 128,11 mas durante o curso da reação diminuiu de acordo com o estado de saturação.

Em alguns testes a relação entre índice de iodo e índice de refração não foi muito precisa, como no caso do teste 6 (Figura 36), onde a resposta foi irregular. No entanto, o índice de refração proporcionou o valor do índice de iodo do óleo hidrogenado, com uma aproximação de no máximo duas unidades, dependendo das condições testadas.

Devido à alta correlação encontrada, o índice de refração foi considerado como parâmetro de análise rápida e adequado para monitorar a hidrogenação no sistema estudado.

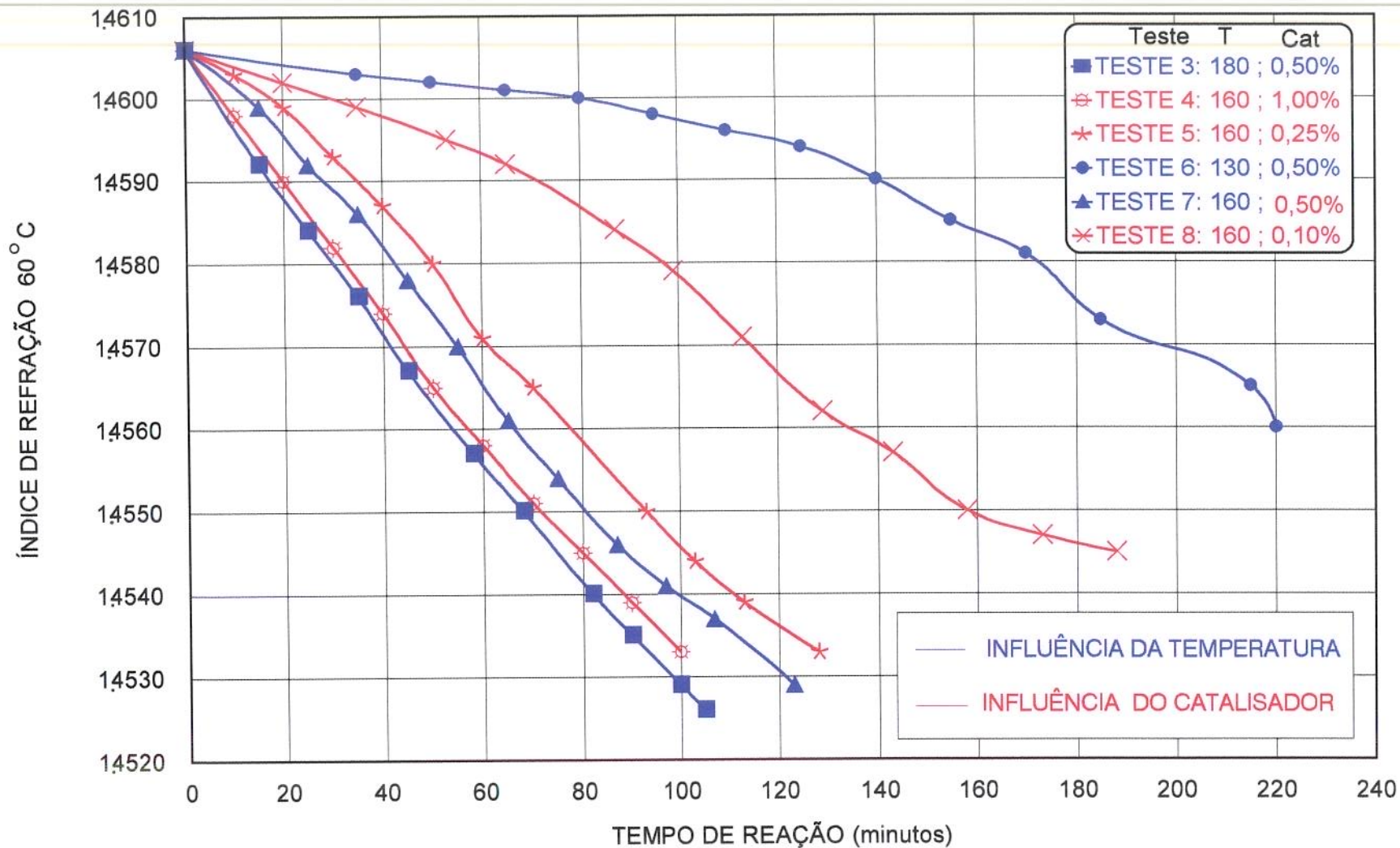


Figura 34 : EVOLUÇÃO DO PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO

Pressão = 1,2 bar; T = Temperatura ° C; Cat = concentração de catalisador

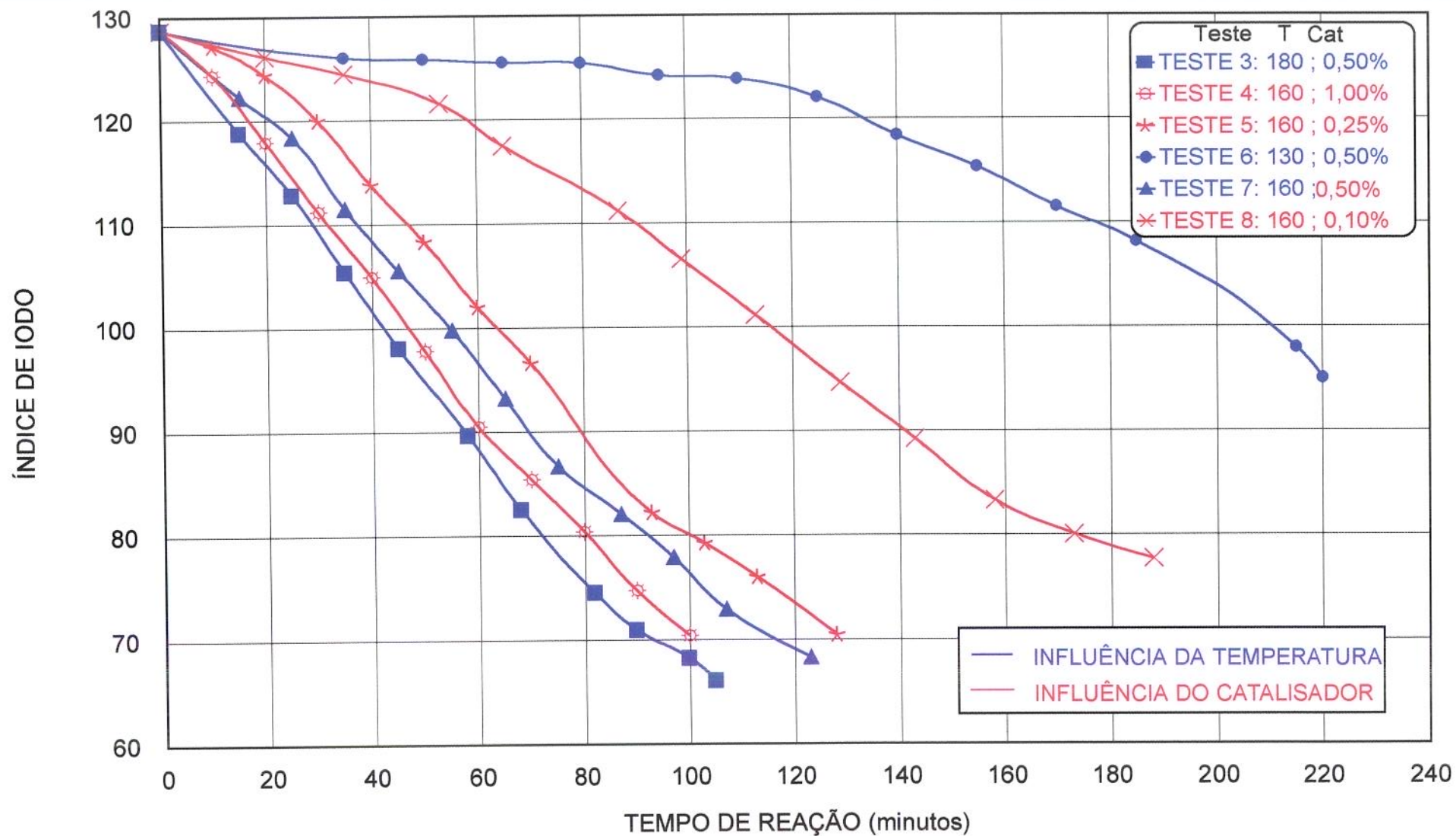


Figura 35(i) VELOCIDADE DA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO

Pressão = 1,2 bar; T = temperatura °C; Cat = concentração de catalisador

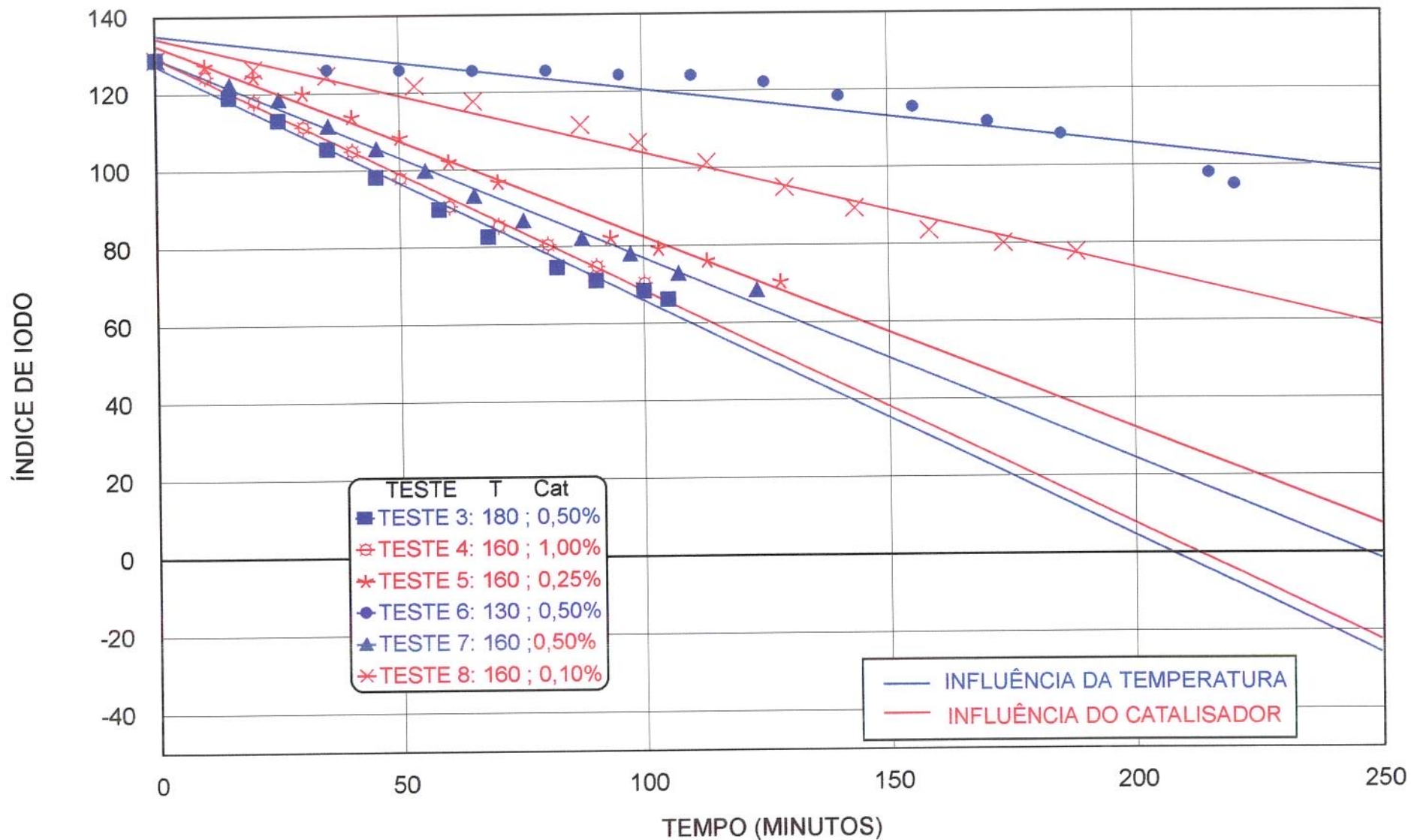


Figura 35 (ii) : VELOCIDADE DA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO: ORDEM DA REAÇÃO
 Pressão: 1,2 bar; T = temperatura °C; Cat = catalisador

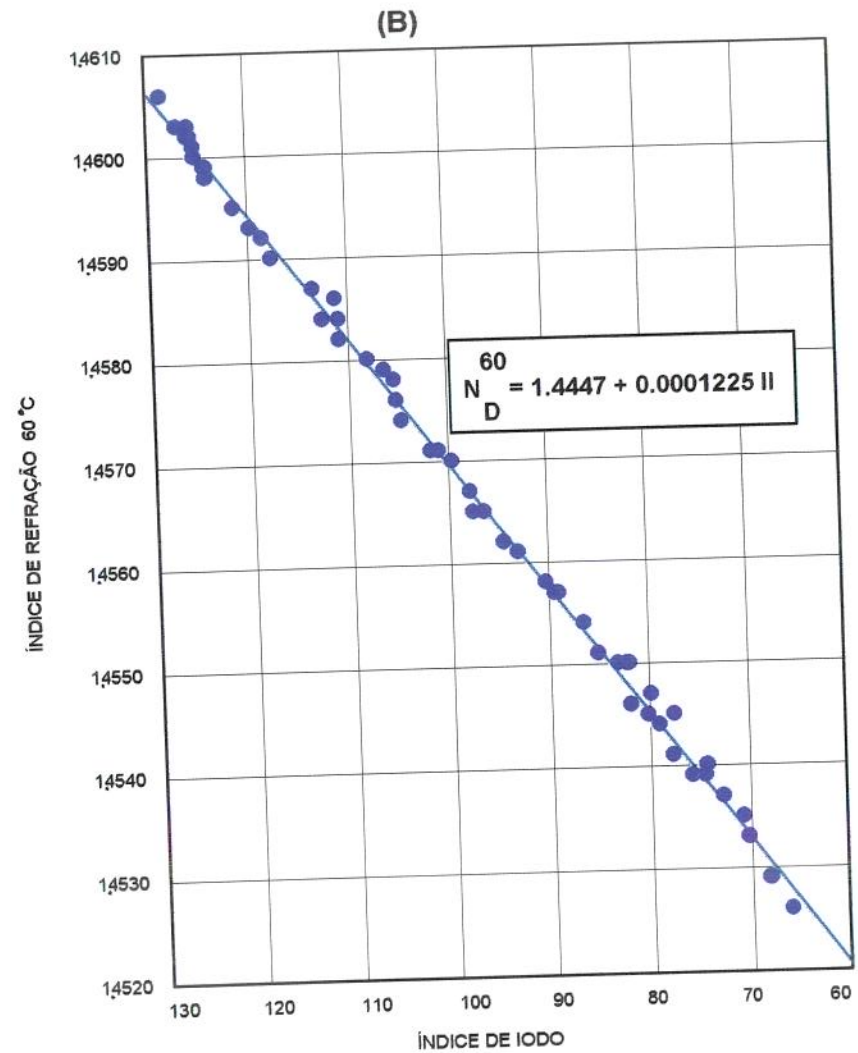
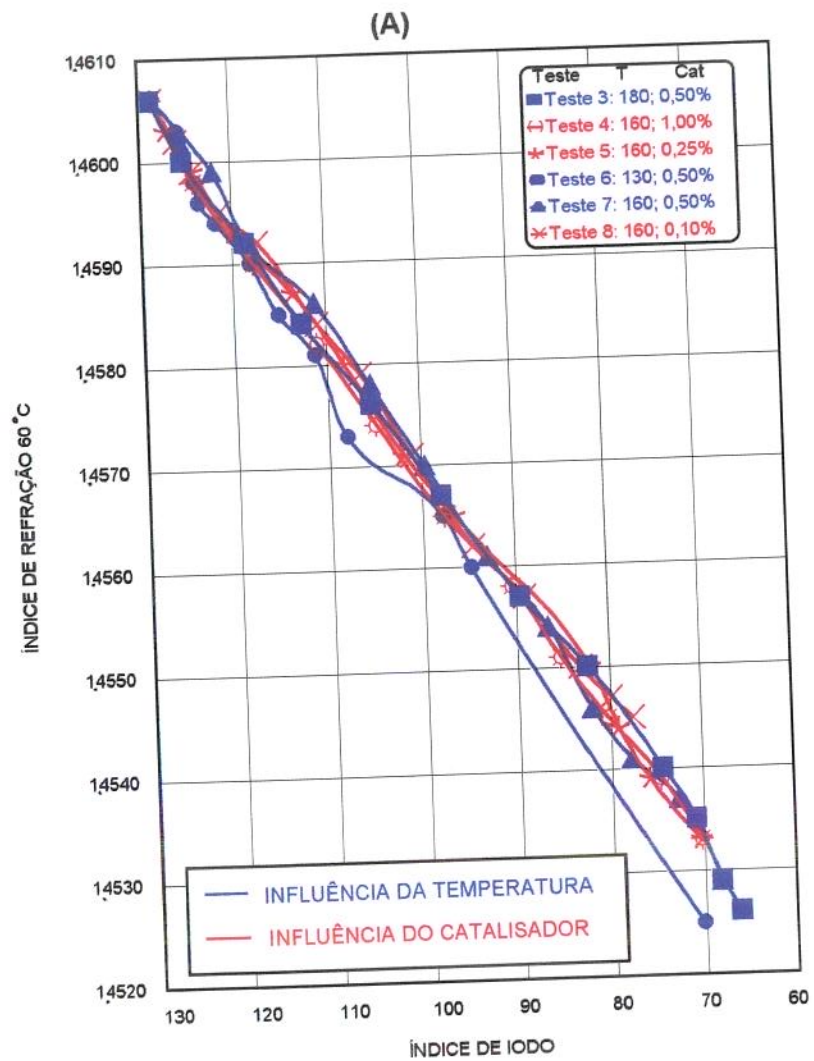


Figura 36: RELAÇÃO ÍNDICE DE REFRAÇÃO-ÍNDICE DE IODO PARA O ÓLEO DE SOJA
Pressão = 1,2 bar; T = temperatura °C; Cat = concentração de catalisador

4.4 Influência da temperatura no processo de hidrogenação

4.4.1 Atividade do catalisador

De acordo com ALLEN (1978) a atividade de um catalisador determina quanto deste é necessário para hidrogenar uma batelada de óleo em um tempo determinado e indica a área reativa por grama que está acessível para a molécula de gordura na qual pode facilmente sair, bem como se aproximar. Para propósitos experimentais pode ser definida como a diminuição do índice de iodo em um determinado período de tempo durante a reação, que é realizada sob condições definidas e precisas de temperatura, pressão e dispersão de hidrogênio (agitação) para um mesmo tipo de óleo.

Para tanto a AOCS (1995) recomenda aplicar o método Tz 1a-78 e comparar os resultados com os do catalisador aceito como padrão, como o reportado por EL-SHATTORY (1980). O critério utilizado neste trabalho para a avaliação do efeito da temperatura sobre a atividade do catalisador PRICAT 9910, em diferentes condições de operação, foi a taxa de reação representada pela diminuição do índice de iodo em função do tempo, tendo como referência um valor fixo de índice de iodo.

A Figura 37 representa por meio de barras o tempo de reação para atingir um determinado valor de índice de iodo, sob condições específicas de processo. Assim à temperatura de 180°C o tempo utilizado para atingir o índice de iodo de referência de 90 foi de 59 minutos; à temperatura de 160°C foi de 70 minutos e à temperatura de 130°C, a reação foi tão lenta que após 220 minutos ainda não se tinha atingido este valor de índice de iodo. Este comportamento também ocorreu para o valor de índice de iodo de referência de 80. Deve-se salientar, que este trabalho é basicamente um projeto de desenvolvimento de equipamento e que os resultados experimentais obtidos são próprios do sistema estudado e não poderiam ser aplicados em estudos mais específicos, como os de cinética por exemplo.

Infere-se pelo anteriormente descrito que o aumento da temperatura favoreceu a atividade do catalisador pois na temperatura mais alta (180°C) a reação foi mais rápida do que nas temperaturas de 160° e 130°C. Observa-se também que

a velocidade de variação do índice de iodo foi maior para a temperatura mais alta do que para as mais baixas, como se ilustra na Tabela 12.

Tabela 12: Atividade do catalisador PRICAT 9910 a diferentes temperaturas*1.

TESTE	TEMPERATURA (°C)	TEMPO DE REAÇÃO (minutos)	ÍNDICE DE IODO*2	$\Delta I / \text{min}$
$I_{R} = 110$				
6	130	170	111,51	0,10
7	160	35	111,51	0,49
3	180	25	112,80	0,64
$I_{R} = 100$				
6	130	215	97,95	0,14
7	160	55	99,82	0,53
3	180	45	98,04	0,68

*1 = Índice de iodo da matéria prima 128,71; *2 = índice de iodo da amostra;
 I_{R} = índice de iodo de referência; $\Delta I / \text{min}$ = atividade

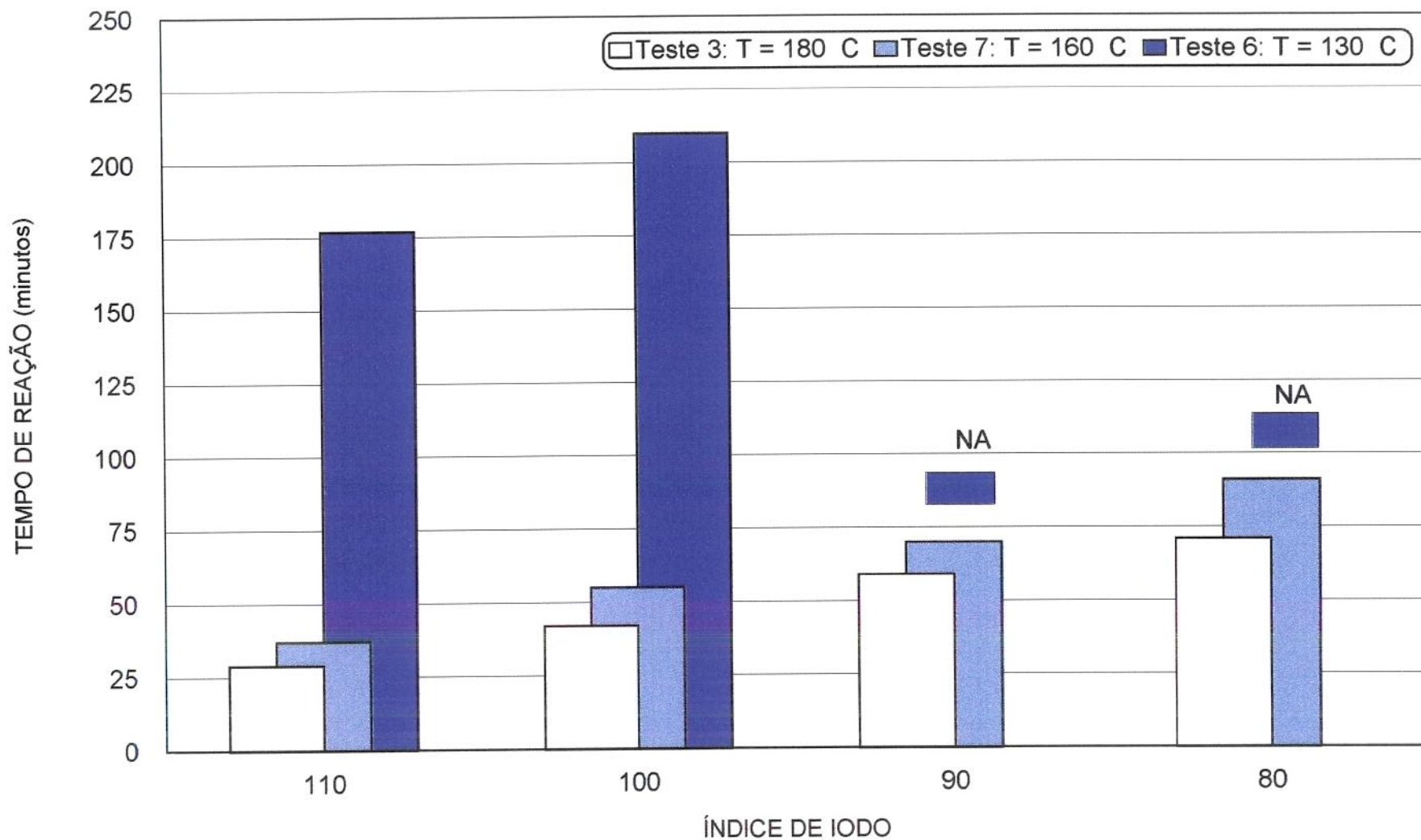


Figura 37: EFEITO DA TEMPERATURA NA ATIVIDADE DO CATALISADOR

Pressão = 1,2 bar; catalisador = 0,50%; T = temperatura; NA = Índice de iodo não atingido

4.4.2 Composição em ácidos graxos

A Figura 38 mostra o perfil apresentado pelos ácidos graxos C18 do óleo de soja durante a reação de hidrogenação. Os teores de cada ácido graxo, sem fazer distinção de isômeros, foram expressos em percentagens e relacionados com o tempo da reação. Para o cálculo destes ácidos graxos foram desprezados os componentes minoritários como C20:0, presentes em teores menores que 1%. O teor de ácido palmítico (C16:0) não foi representado nos gráficos, por ter permanecido constante no decurso da hidrogenação. Desta forma, obteve-se 4 gráficos através dos quais foi possível observar a diminuição dos ácidos linolênico e linoléico e o aumento dos ácidos oléico e esteárico.

O ácido linolênico, presente na matéria-prima em valor correspondente a 5,97%, na hidrogenação à temperatura de 180°C, demorou cerca de 50 minutos para transformar-se em outro ácido graxo menos insaturado, enquanto que à temperatura de 160°C a reação de conversão foi menos drástica e mais demorada, utilizando o dobro do tempo da anterior (107 minutos). Na temperatura de 130°C a redução foi quase imperceptível nos primeiros 100 min. da reação, enquanto que nos últimos 100 min. a reação foi mais acelerada. De modo geral a 130°C o tempo de reação foi aproximadamente 4 vezes maior que para 180°C.

Em termos gerais, para o ácido linolênico a relação de tempos de conversão foi de 1:2:4 às temperaturas de 180°, 160° e 130°C respectivamente.

O ácido linoléico, cujo teor inicial na matéria prima era de 54,05%, apresentou o mesmo tempo de reação final nas temperaturas de 180° (teste 3) e 160°C (teste 7). Apesar de se atingir nas duas temperaturas o mesmo índice de iodo, em igual tempo de reação, os perfis das curvas de reação indicam que as hidrogenações seguiram caminhos diferentes. Na temperatura de 130°C, após 220 minutos, ainda não se havia convertido metade do teor do ácido, apresentando nos primeiros 100 minutos, pouca alteração da mesma forma como o linolênico.

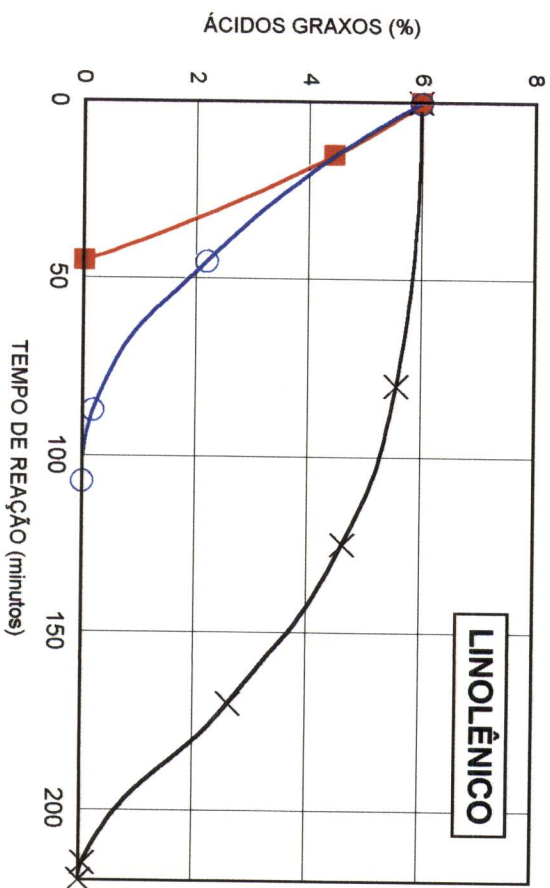
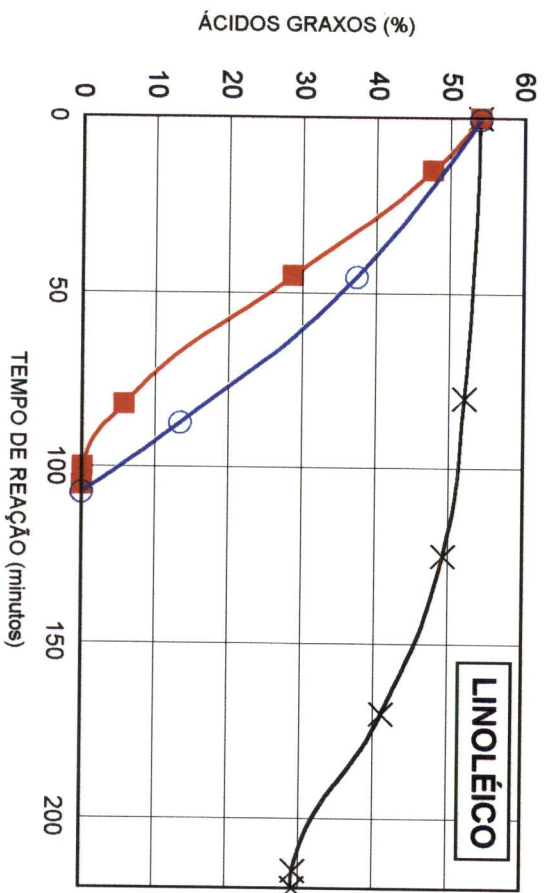
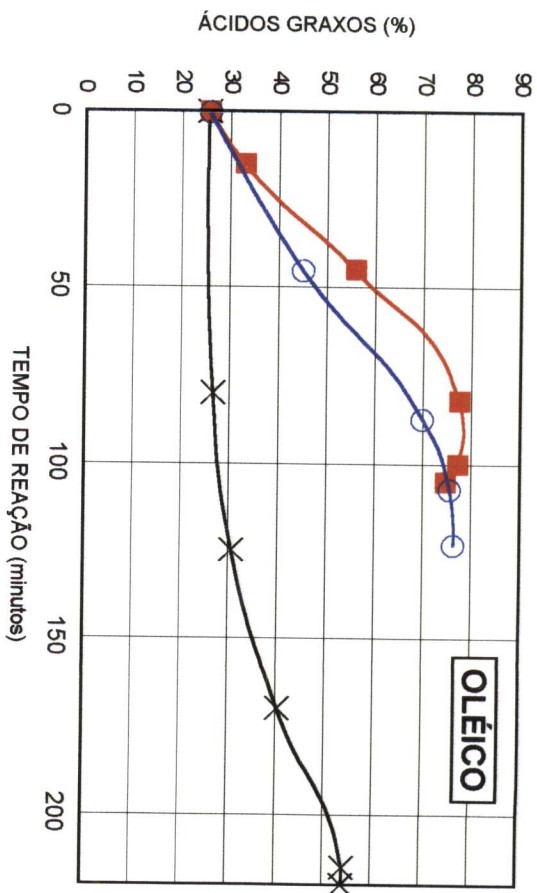
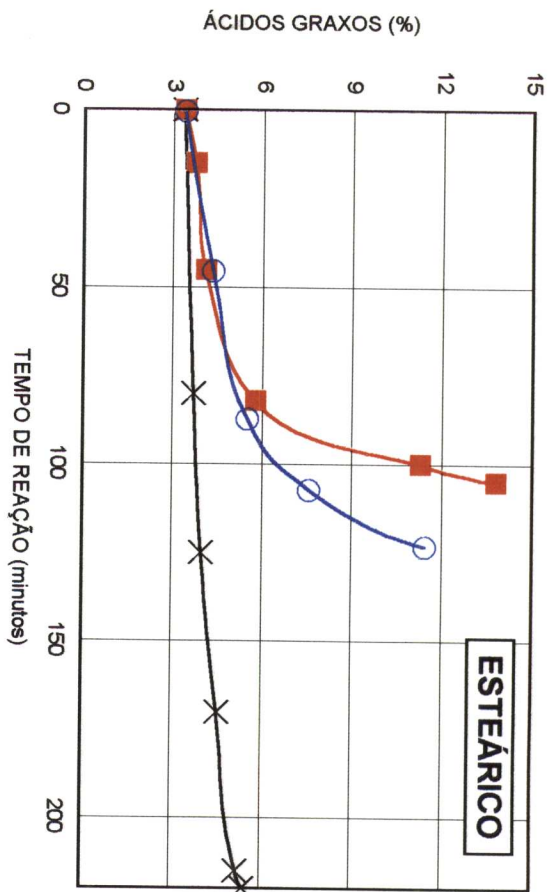
O ácido oléico (monoinsaturado) teve o seu conteúdo aumentado gradativamente na medida que os outros ácidos graxos mais insaturados iam se

transformando, até atingir um valor máximo, que coincidiu com o ponto mínimo do ácido linoléico. Nas temperaturas de 180° e 160°C o comportamento foi muito semelhante e com valores próximos, enquanto que a 130°C depois de 3 horas, ainda não se havia atingido o seu valor máximo.

Os ácidos graxos poli-insaturados (linolênico e linoléico) foram hidrogenados mais rapidamente que os monoinsaturados (oléico), devido à adsorção preferencial, que o catalisador de níquel possui pelos grupos poli-insaturados. No entanto, na temperatura de 160°C as transformações dos ácidos linolênico e linoléico apresentaram o mesmo tempo de reação.

Com relação ao ácido esteárico a 180°C, observou-se nos primeiros 70 minutos da reação um aumento gradativo de seu teor (3,35% a 4,75%), enquanto que nos 30 minutos posteriores o aumento foi mais rápido e pronunciado, chegando-se a teores finais de 13,77%. Na temperatura de 160°C o comportamento foi semelhante, porém em tempo maior. À temperatura de 130°C o aumento deste ácido foi de cerca de 5,42%, sem atingir teores muito altos mesmo após 220 minutos de reação.

Durante a fase inicial da reação à temperatura de 130°C observou-se de modo geral, que as transformações dos quatro ácidos estudados realizaram-se de forma mais lenta, apresentando um período de indução, próprio das baixas temperaturas de hidrogenação.



■ Teste 3: T = 180°C

○ Teste 7: T = 160°C

✕ Teste 6: T = 130°C

Figura 38 :EFEITO DA TEMPERATURA NA COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS

Pressão = 1,2 bar; catalisador = 0,50%; T = temperatura

4.4.3 Seletividade

Nas temperaturas testadas, o aumento da temperatura de hidrogenação teve um efeito relativamente maior na transformação do ácido linoléico em oléico, que sobre o oléico em esteárico, obtendo-se em consequência maior seletividade com o aumento da temperatura.

Na Tabela 13 são expostos os valores de seletividade e das variações dos ácidos graxos obtidos nos testes realizados, onde variou-se a temperatura e mantiveram-se constantes todas as outras condições do processo.

Tabela 13: Variação dos ácidos graxos e respectivos cálculos de seletividade em consequência da elevação da temperatura de hidrogenação*.

Parâmetro	TESTE 6	TESTE 7	TESTE 3
Temperatura (°C)	130	160	180
Redução de Ln (%)	3,52	3,26	3,20
Redução de L (%)	14,87	13,34	14,05
Aumento de S (%) = K ₃	1,18	0,63	0,48
L/Lo	0,72	0,75	0,74
Ln/Lno	0,41	0,45	0,46
K ₂ = 1 - L/Lo	0,28	0,25	0,26
Seletividade linolênica	2,0	2,0	2,0
Seletividade linoléica	23,73	39,18	54,17

*Utilizando o índice de iodo de 110 como referência.

L = ácido linoléico

Lo = ácido linoléico inicial

Ln = ácido linolênico

Lno = ácido linolênico inicial

S = ácido esteárico

K₂ = constante da velocidade de conversão do ácido linoléico para ácido oléico

K₃ = constante da velocidade de conversão do ácido oléico para ácido esteárico

Seletividade linoléica = $(K_2 / K_3) \cdot 100$.

Segundo o método recomendado para o cálculo de seletividade pela AOCS Tz 1b-79 (1995), o valor de índice de iodo utilizado como referência para determinar a composição em ácidos graxos deve ser de 110 e de 80, aproximadamente. Neste trabalho as seletividades foram calculadas com base no índice de iodo de 110,

devido às conversões dos ácidos serem muito rápidas, o que impossibilitou a utilização de um índice inferior, como pode-se observar na Figura 35(i).

Observando-se os valores da Tabela 13 e aplicando-se o critério de que a maior redução de ácido linolênico implica em maior seletividade linolênica enquanto que o menor aumento de esteárico está relacionado com a maior seletividade linoléica (ALBRIGHT, 1965; ALLEN, 1978, 1982), infere-se que as condições de operação utilizadas no teste 3 ($T = 180^{\circ}\text{C}$) promoveram a maior seletividade, como observado na Figura 39.

Em relação aos resultados obtidos quanto a seletividade linolênica, estes não foram influenciados pelas diferentes condições testadas o que concorda com o citado por ALLEN (1981) que a seletividade linolênica dos catalisadores de níquel usuais não muda com as variações das condições de processo, indicando com isto semelhança no mecanismo de hidrogenação para dienos e trienos. A importância deste parâmetro fundamenta-se na vantagem de hidrogenar o ácido linolênico sem atingir o ácido linoléico, o que significa para o óleo de soja, a minimização da reversão do sabor. O valor 2,0 para seletividade linolênica obtido nos diferentes testes, indica que a transformação do ácido linolênico foi duas vezes mais rápida que a transformação do linoléico.

Os valores obtidos de seletividade linoléica de 23 a 54, encontram-se entre a faixa de valores esperada para catalisadores de níquel segundo COENEN (1976) e ALLEN (1978). As condições de processo dos testes 6, 7 e 3 influenciaram a seletividade linoléica porque a medida que aumentou-se a temperatura (130° , 160° e 180°C) a seletividade da reação foi maior.

Na Figura 39 estão representados para cada teste as variações dos diferentes ácidos graxos C18 em função do índice de iodo, incluindo o total de ácidos graxos *trans*- formados durante a reação. Nesta Figura apresenta-se a conversão de cada um dos tipos de ácidos graxos C18 presentes durante a evolução da reação de hidrogenação. Observa-se que a seletividade destes a diferentes temperaturas pode-se relacionar com o seu grau de insaturação.

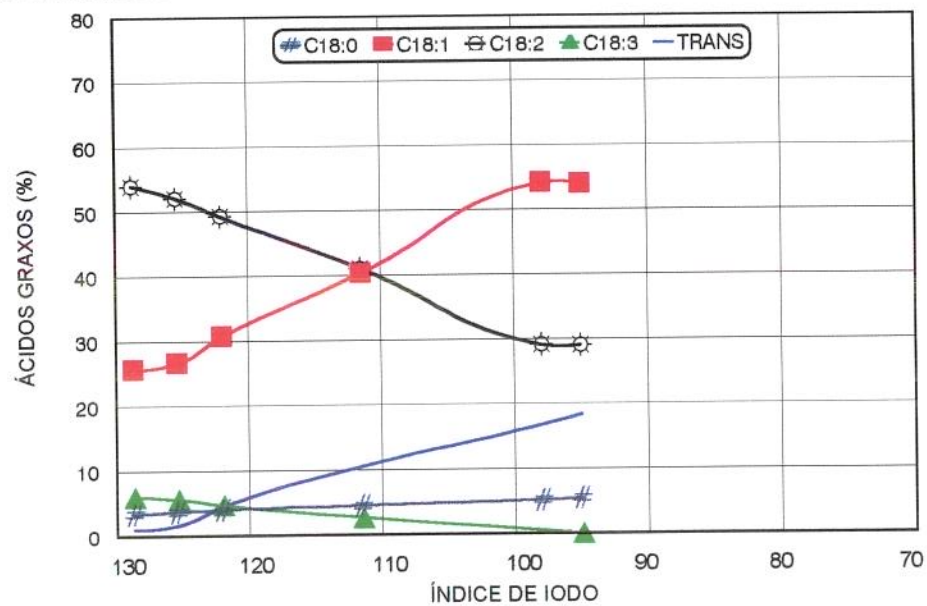
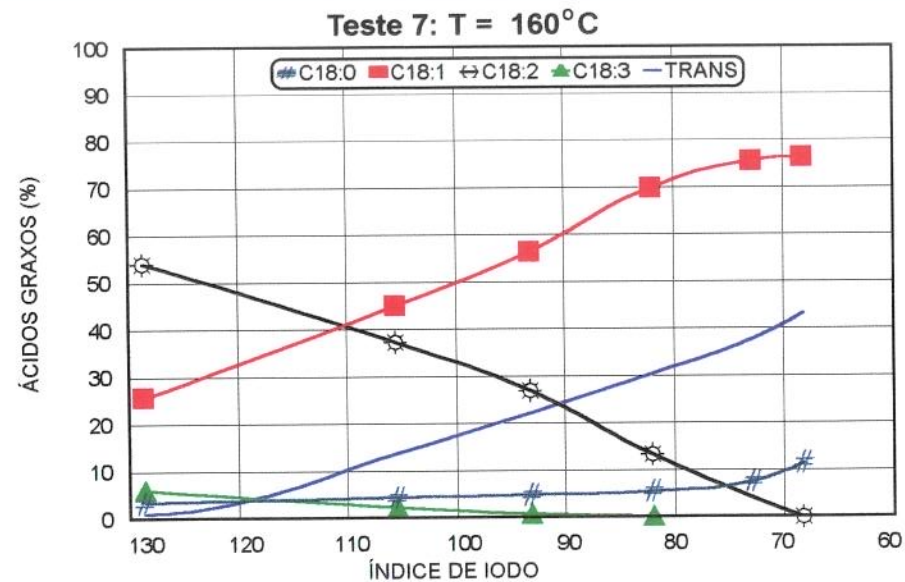
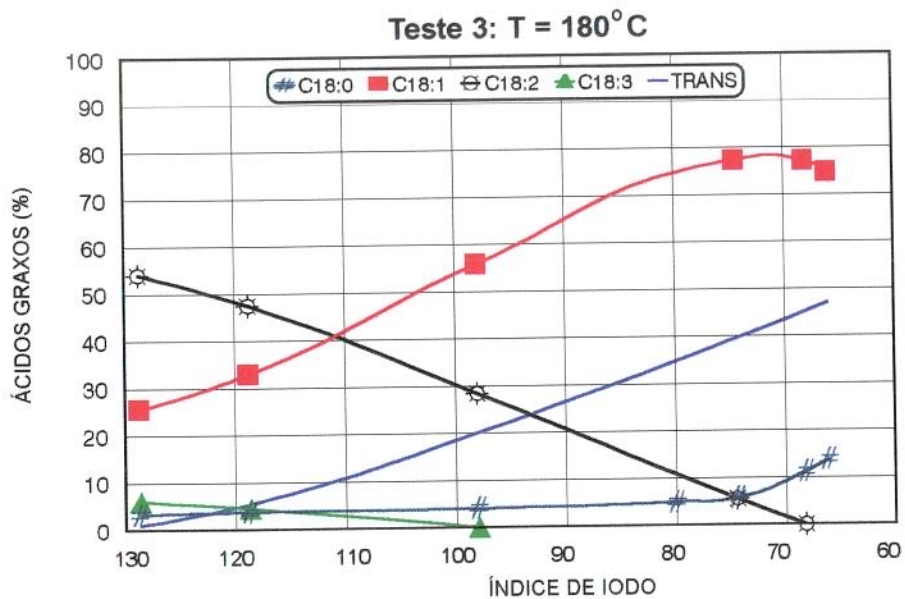


Figura 39 : EFEITO DA TEMPERATURA NA SELETIVIDADE DA REAÇÃO
 Pressão: 1,2 bar; catalisador: 0,50%; T = temperatura

Observa-se ainda na Figura 39 que quando as temperaturas foram altas e muito próximas, como no caso dos testes 3 (180°C) e 7 (160°C) as transformações dos ácidos graxos coincidiram no grau de insaturação, isto é, seus valores mínimos e máximos apareceram no mesmo valor de índice de iodo, mostrando somente uma pequena diferença quantitativa no teor dos ácidos. Para temperaturas baixas, como no caso do teste 6 (130°C), a tendência foi diferente pois apresentou a mesma redução mostrada pelos outros dois testes, nos teores de cada ácido graxo, até o índice de iodo de 100, permanecendo constantes posteriormente os teores dos quatro ácidos graxos em estudo, incrementando-se unicamente o teor de isômeros *trans*-. Este comportamento foi observado antes de atingir o índice de iodo de 90, quando a reação foi interrompida, por haver-se extrapolado o tempo para realização do teste.

4.4.4 Teor de isômeros conjugados

Na Figura 40 está relacionada a quantidade de duplas conjugadas totais, dienos e trienos, em função do índice de iodo. Foi detectada na amostra inicial de óleo de soja, a presença de dienos conjugados (0,09%) e durante a realização do processo, não houve formação destes isômeros, pelo contrário, houve redução do valor inicial. E se foram formados, foram reduzidos pela própria hidrogenação. Este fato indica que a reação de hidrogenação aconteceu de forma direta e não via conjugação.

Nesta Figura o efeito diferencial da temperatura mostrou-se mais claramente a partir do índice de iodo de 120, pois o aumento da temperatura proporcionou condições de maior seletividade, e portanto, maior probabilidade de detectar dienos conjugados e isomerização.

As duplas ligações conjugadas que ocorrem devido ao tipo de catalisador e às condições de processo são uma característica importante que influencia a estabilidade oxidativa do produto final obtido. A conjugação é mais freqüente com o uso dos catalisadores de cobre, com teores de até 5% (KORITALA, 1980), enquanto que com catalisadores de níquel as concentrações detectadas por MUKHERJEE et alii (1975) e ILSEMANN & MUKHERJEE (1978) foram de 0 a 1,4%.

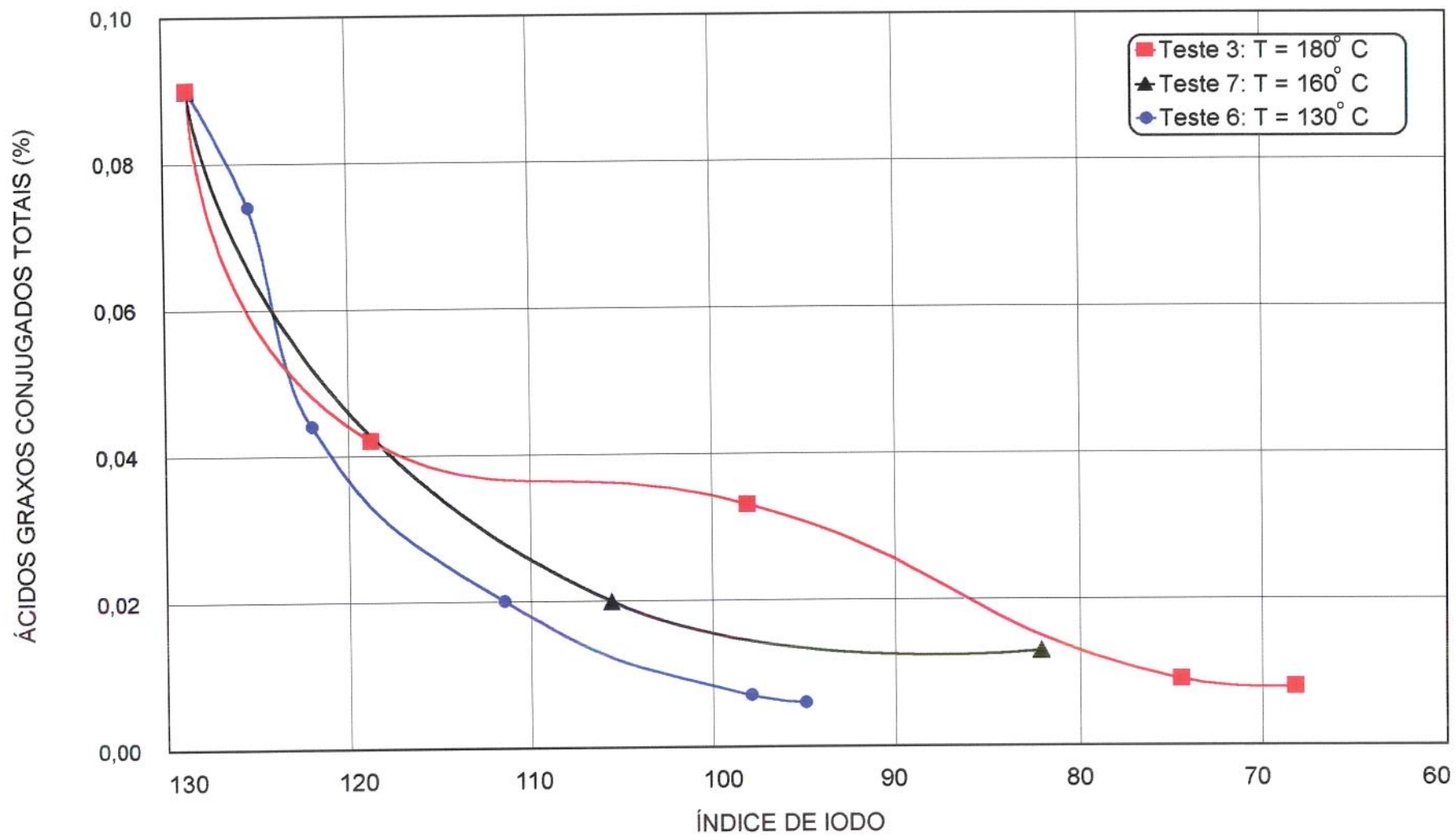


Figura 40 : EFEITO DA TEMPERATURA NO TEOR DE ISÔMEROS CONJUGADOS
 Pressão = 1,2 bar; catalisador = 0,50%; T = temperatura

4.4.5 Formação de isômeros *trans*-

Como pode ser observado na Figura 39 (item 4.4.3) o processo de hidrogenação induz a formação de certa quantidade de isômeros *trans*- em relação aos ácidos graxos iniciais. Este reordenamento da estrutura molecular causa uma grande repercussão tecnológica, pois confere à molécula uma estrutura mais rígida, tridimensional e semelhante à dos ácidos graxos saturados. A presença destes ácidos produz solidificação nas gorduras, principalmente, em baixas temperaturas (MOUNTS, 1981; FERNANDEZ, 1995).

O teor de *trans*- encontrado na matéria-prima esteve na faixa de valores de 0,5 a 0,75%, para confecção dos gráficos aproximou-se o valor inicial para 1%, pois o método de análise não é muito preciso quando o conteúdo é menor de 5%.

Na Figura 41, observa-se que a alta temperatura do teste 3 (180°C), propiciou a formação de isômeros *trans*-, em contraposição com a baixa temperatura do teste 6 (130°C), que formou uma menor quantidade que atingiu o valor máximo de 18,40%. A comparação foi feita usando-se as temperaturas mínima e máxima dos testes porque pôde-se visualizar melhor o efeito destas sobre a formação de isômeros *trans*-. No entanto no teste 7, realizado a 160°C, também observou-se o efeito intermediário da temperatura, apresentando em alguns momentos teores muito semelhantes aos obtidos sob maior temperatura, principalmente após atingido o índice de iodo de 80. Esses resultados eram esperados já que a isomerização acompanha a seletividade.

Devido ao teste 6 ter extrapolado o limite de tempo pré-determinado para o processo sem atingir um grau de hidrogenação satisfatório, não foi possível continuá-lo para atingir-se valores menores de índice de iodo e poder-se comparar os teores de isômeros *trans*- máximos com os teores obtidos de outras temperaturas. Teoricamente, seria interessante mostrar a tendência característica da formação de isômeros *trans*- em baixas temperaturas, já que é uma técnica atualmente muito utilizada e bastante difundida no campo da pesquisa de hidrogenação (JOHNSTON et alii, 1963; UNICHEMA, s.d.).

O efeito da temperatura nestes testes explica-se pelo esgotamento da concentração de hidrogênio na superfície catalítica que conduziu a uma maior isomerização e seletividade.

Na Figura 41A, devido à reação ser mais demorada e menos seletiva à baixa temperatura, a formação de isômeros *trans*- foi mais lenta. Neste caso não foi possível comparar os teores formados, já que o parâmetro de referência, tempo, era uma variável dependente da temperatura de reação. Na Figura 41B, utilizando-se o grau de insaturação como referência, foi mais fácil comparar as diferentes condições dos testes realizados e o teor de isômeros *trans*- formados.

A isomerização específica, um dos parâmetros que foram calculados, demonstrou sofrer uma pequena influência do aumento da temperatura. O seus valores variaram de 0,581 a 0,629 com as diferentes temperaturas testadas. Ocorre que a 160°C o valor encontrado foi menor que o valor encontrado para 130°C como pode ser observado na Tabela 14. Pelos dados reportados por GRAY & RUSSELL (1979), sabe-se que uma elevada isomerização específica é indicadora de uma alta produção de isômeros *trans*-, o que se aplica para este caso. Estes autores descrevem que fatores como a temperatura, diminuem a concentração de hidrogênio próximo à superfície catalítica, aumentando a seletividade linoléica e a isomerização específica. Entretanto, a variação da composição em ácidos graxos, a seletividade e a isomerização dependem do índice de iodo atingido na hidrogenação. Assim as maiores reduções de ácido linolênico e ácido linoléico e o maior aumento de esteárico foram obtidos também, com as maiores reduções do índice de iodo.

A tendência dos isômeros *trans*- é aumentar a sua formação a medida que a reação acontece. Sabe-se adicionalmente que, o teor destes isômeros atinge um valor máximo equivalente a 66% do total das duplas ligações. Estes isômeros são posteriormente removidos pela adição de hidrogênio na dupla ligação. Enquanto isto não acontece estabelece-se um equilíbrio entre as duas reações e por último os isômeros *cis*- e *trans*- desaparecem dando lugar a ácidos saturados (PATTERSON, 1983; RAY & CARR, 1985).

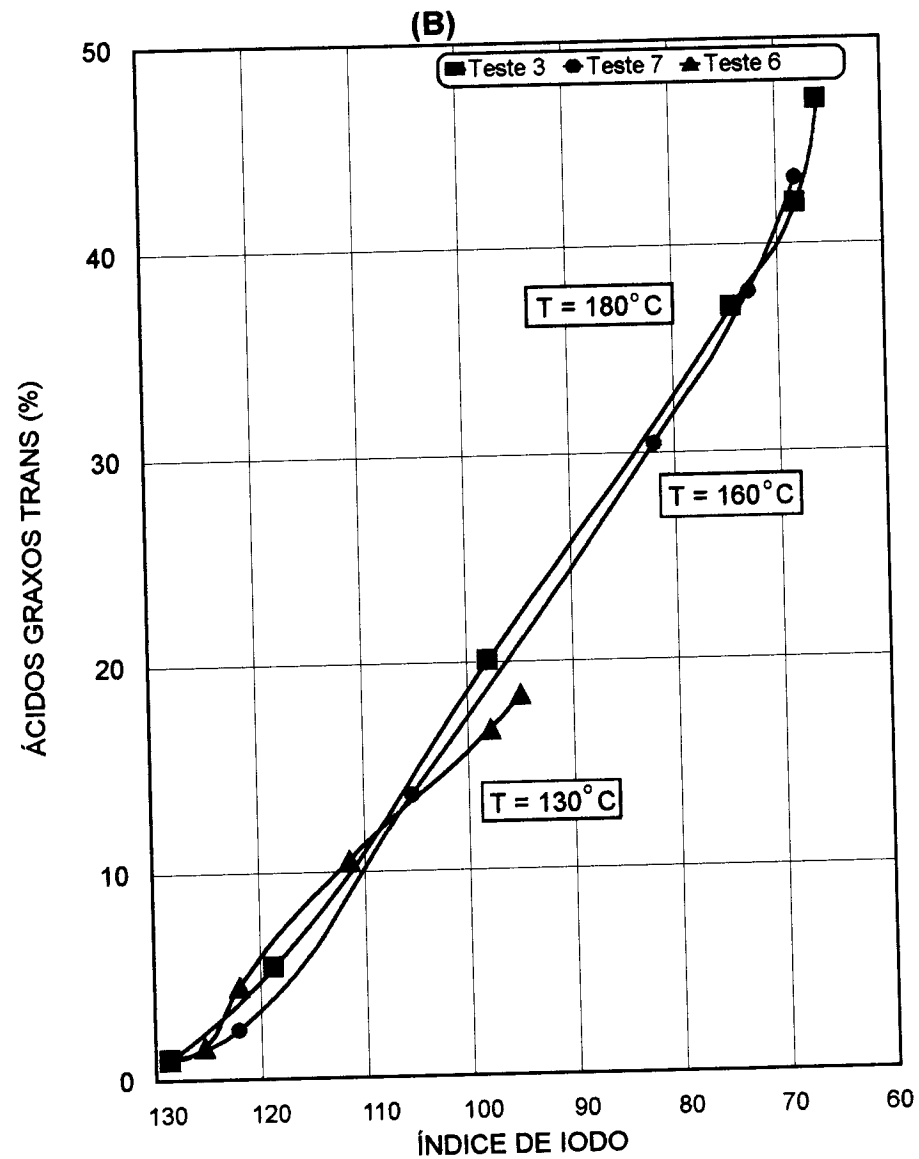
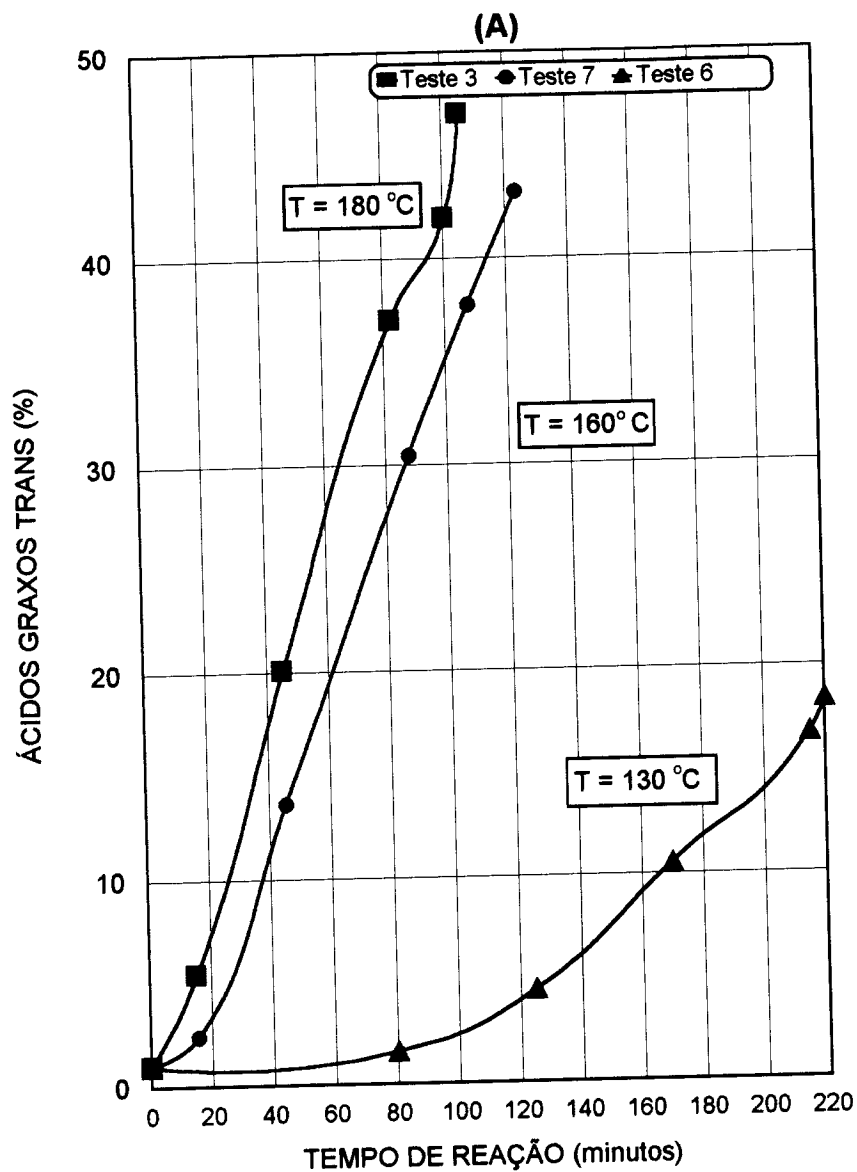


Figura 41 : EFEITO DA TEMPERATURA NA FORMAÇÃO DE ISÔMEROS TRANS-
 Pressão = 1,2 bar; catalisador = 0,5%; T = temperatura

Tabela 14: Teor de isômeros *trans*- e de isomerização específica. Efeito da temperatura*.

PARÂMETRO	TESTE 6	TESTE 7	TESTE 3
Temperatura (°C)	130	160	180
Índice de iodo	111,51	111,51	112,80
Isômeros <i>trans</i> - (%)	10,53	10,00	10,00
ΔI	17,21	17,21	15,91
Isomerização específica	0,612	0,581	0,629

* Índice de iodo da matéria prima 128,71; índice de iodo de referência $110 \pm 2\%$.

ΔI = variação de índice de iodo.

Nas condições de processo utilizadas não foi possível observar a tendência característica da formação dos isômeros *trans*- devido, provavelmente, à influência das diferentes condições de reação, pois estas podem alterar o ponto máximo de formação de isômeros *trans*- ou o índice de iodo no qual este ponto acontece. Por outro lado continuando-se a reação até valores de índice de iodo menores, as curvas manifestariam uma tendência a reduzir os teores máximos de *trans*- uma vez que estes passam a ser hidrogenados, conforme o citado por RAY & CARR (1985).

Com os dados obtidos, não foi possível demonstrar a influência do tipo de sistema de hidrogenação na formação de isômeros *trans*-, devido à não existência de dados disponíveis na literatura para efetuar tal procedimento.

4.4.6 Teor de gordura sólida

Os óleos submetidos ao processo de hidrogenação modificam a sua consistência e adquirem uma série de características reológicas interessantes e úteis para a preparação de inúmeros produtos alimentícios.

As gorduras hidrogenadas apresentam uma grande variação no teor de sólidos em função dos produtos nos quais podem ser aplicados para os mais diversos fins. Na Tabela 15 mostra-se de forma geral, os valores de gordura sólida nos diferentes produtos com a sua aplicação específica.

Comparando as gorduras hidrogenadas produzidas (Figura 42 e Tabela 16) com as apresentadas na Tabela 15 obtém-se os seguintes resultados. Pelo perfil de sólidos, as gorduras do teste 3 realizado a 180°C, podem ser utilizadas como spray em biscoitos e snacks e em frituras profundas por imersão como batatas, doughnuts e outros alimentos fritos (II = 74); para a elaboração de massas e sorvetes (II = 68) e para biscoitos e panificação industrial (II = 66). A gordura que apresenta menor teor de sólidos pode ser winterizada e o produto resultante utilizado como óleo para saladas, como descreve MOULTON et alii, 1971. No teste 7, as aplicações possíveis são como spray em biscoitos e snacks e em frituras profundas por imersão (II = 68) e para fabricação de massas, biscoitos e torradas (II = 73). No teste 6 as únicas gorduras obtidas podem dar origem a óleos para saladas com prévia winterização. Cabe esclarecer que os índices de iodo foram utilizados somente como referência para uma melhor identificação das gorduras.

De acordo com o parágrafo anterior e a Figura 42, conclui-se que as condições de processamento do teste 3 favoreceram a maior formação de sólidos a baixas temperaturas resultando em curvas de sólidos mais inclinadas, como no caso da gordura de índice de iodo 68 que foi atingido nos testes 7 (160°C) e 3 (180°C).

Tabela 15: Teor de gordura sólida (SFC) em produtos hidrogenados.*

TIPO DE APLICAÇÃO DA GORDURA HIDROGENADA	TEOR DE GORDURA SÓLIDA-SFC(%)					
	10°C	21,1°C	26,7°C	33,3°C	37,7°C	45°C
Para massa de sorvetes e caramelos	47-53	22-28	13-17	3,5-7,5	0-4	-
Para biscoitos e panificação industrial	65-72	34-43	23-29	9-16	2,5-7,0	0-1,0
Como spray em biscoitos e snacks e em frituras profundas por imersão	22-26	7-11	2-7	-	-	-
Para spray em biscoitos e snacks e em frituras profundas por imersão	33-42	9-15	0-8	-	-	-
Para recheio em biscoitos	58-62	33-36	23-26	14-17	11-14	5-8
Para recheio em biscoitos	85-93	60-68	44-52	20-23	11-12	-

* CARGILL ALIMENTOS, s.d.

	10°C	20°C	30°C	35°C	40°C
Para pastas de chocolate spread	20,0-23,5	8,0-11,0	2,0-3,5	máx 2	-
Para massas e sorvetes	52,5-63,55	25,0-31,5	4,0-8,0	máx 1,5	-
Para panificação, biscoitos, bolos, sorvetes	min 68	43,0-52,5	10,0-15,0	1,5-6,0	0
Para massas, biscoitos e torradas	44,5-51,0	24,5-29,0	7,5-10,0	2,0-3,5	máx 1,0
Para recheio e massas de biscoitos, pães, bolos e massas fermentadas em geral	52,5-57,5	32,0-35,5	10,0-14,5	4,5-7,5	0-3,0
Emulsificada para recheios de biscoito, bolo tipo inglês e massas.	50,5-54,5	30,0-34,0	9,0-13,0	4,0-6,0	0-1,5

* VAN DEN BERGH, s.d.; SFC = Solid Fat Content.

Tabela 16: Teor de gordura sólida obtido nas diferentes temperaturas testadas.

GORDURA HIDROGENADA PRODUZIDA	TEOR DE GORDURA SÓLIDA-SFC (%)					
	10°C	21,1°C	26,7°C	33,3°C	37,7°C	40°C
Teste 6: T = 130°C						
amostra 6.12 (II=98)	0,59	0				
amostra 6.13 (II=95)	1,39	0				
Teste 7: T = 160°C						
amostra 7.8 (II=82)	16,16	0,91	0			
amostra 7.10 (II=73)	36,57	11,65	4,94	0		
amostra 7.11 (II= 68)	51,03	25,31	17,33	3,84	0	
Teste 3: T = 180°C						
amostra 3.4 (II=98)	2,34	0				
amostra 3.7 (II=74)	34,51	8,79	1,97	0		
amostra 3.9 (II=68)	60,14	31,58	22,96	7,35	0,12	0
amostra 3.10 (II=64)	69,28	44,40	36,39	16,24	4,72	0,61

I.I. = índice de iodo; SFC = Solid Fat Content

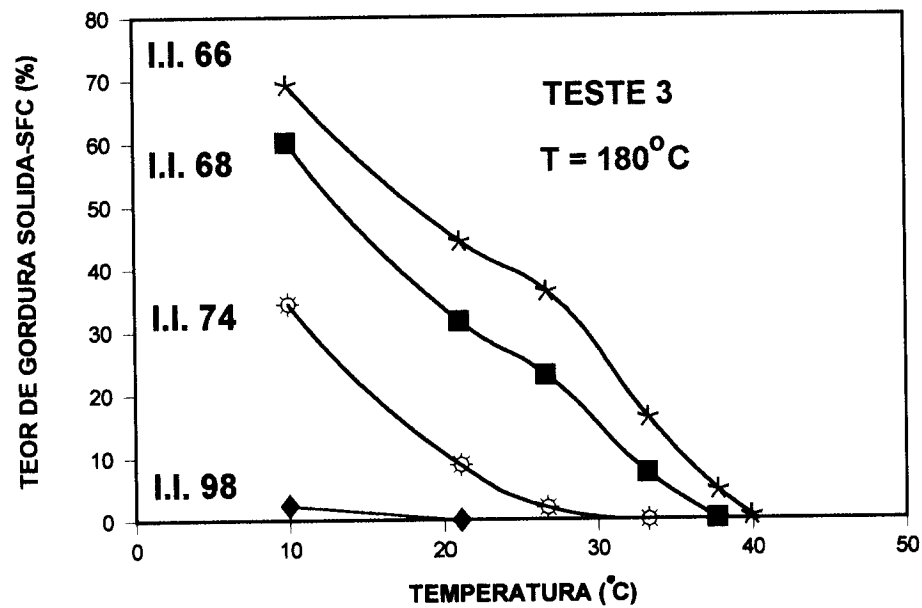
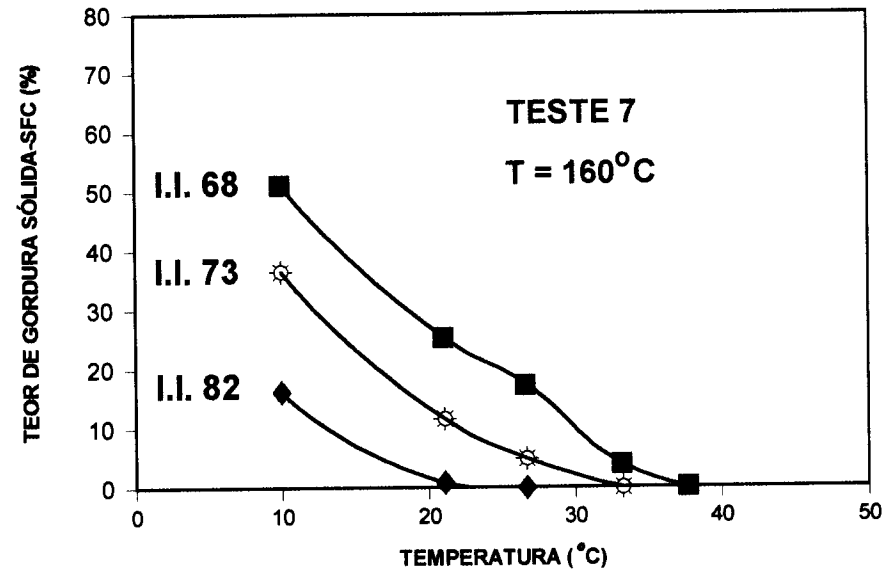
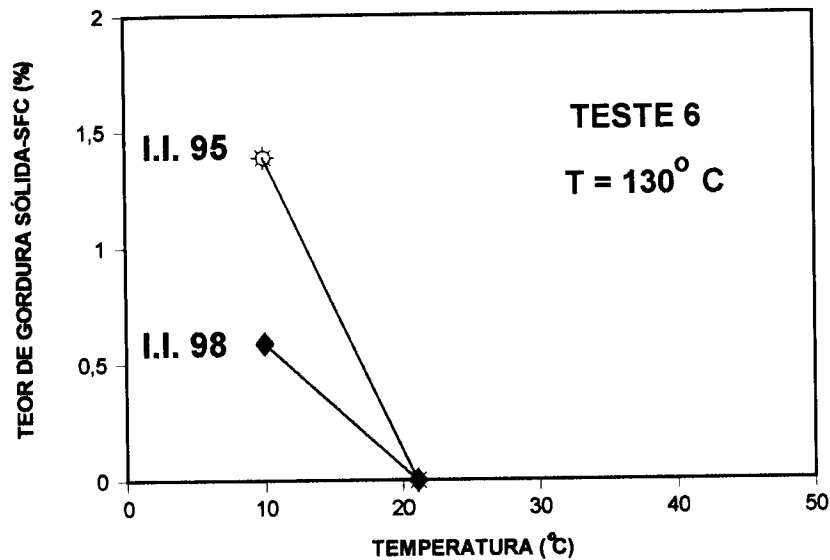


Figura 42 : EFEITO DA TEMPERATURA NO TEOR DE GORDURA SÓLIDA - SFC
Pressão = 1,2 bar; Catalisador = 0,50%; Temperatura = °C; I.I. = índice de iodo

4.5 Efeito da concentração de catalisador no processo de hidrogenação

4.5.1 Atividade

A atividade do catalisador está relacionada com a habilidade deste para resistir aos efeitos inibidores dos venenos e é dependente do número de sítios ativos disponíveis, que podem estar localizados na superfície catalítica ou no interior dos poros.

A velocidade de reação específica do catalisador é independente da velocidade de hidrogenação, já que em uma concentração baixa de catalisador, cada partícula cataliticamente ativa pode atuar rapidamente, contudo em alguns casos, pode haver tão pouco catalisador que o índice de iodo do óleo diminuirá lentamente.

Na seção 4.3 discutiu-se a influência da concentração do catalisador na velocidade da reação, observando-se que a velocidade aumentava à medida que a concentração de catalisador também aumentava, dentro da faixa de concentração testada.

Na Figura 43 foram representados graficamente os diferentes tempos de reação obtidos em função do grau de insaturação atingido sob determinadas concentrações de catalisador. As barras que representam cada concentração utilizada mostraram que quando a concentração de catalisador foi aumentada, o tempo da reação de hidrogenação para atingir um determinado índice de iodo foi menor. Assim, infere-se que o teste 4 efetuado com 1% de catalisador (0,22% de níquel), foi o mais rápido.

A Tabela 17 apresenta os valores correspondentes à diminuição do grau de insaturação conseguido em cada um dos testes realizados e ao mesmo tempo a repetibilidade destes valores avaliados em relação a outro índice de iodo de referência. A variação do índice de iodo em função do tempo aumentou conforme a concentração de catalisador foi maior, independente do índice de iodo tomado como referência. Por outro lado, o aumento desta variação não se apresentou de forma proporcional ao acréscimo de catalisador.

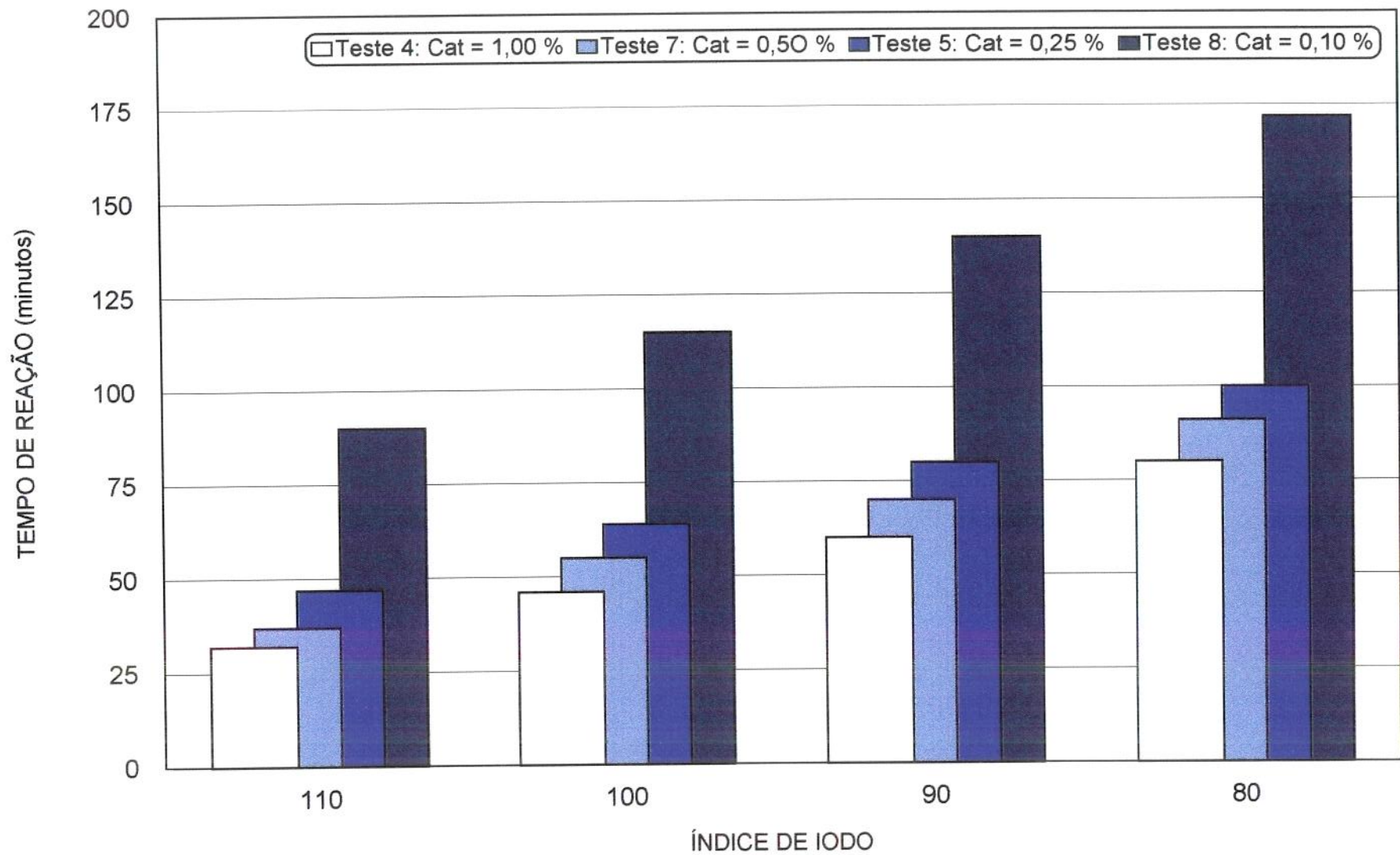


Figura 43: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR NA ATIVIDADE
 Temperatura = 160 °C; Pressão = 1,2 bar; Cat = concentração de catalisador

Tabela 17: Atividade demonstrada pelo catalisador PRICAT 9910 em diferentes concentrações*1

TESTE No.	CONCENTRAÇÃO (%)	TEMPO DE REAÇÃO (minutos)	ÍNDICE DE IODO*2	$\Delta I / \text{min}$
$I_{R} = 110$				
8	0,10	87	111,18	0,20
5	0,25	50	108,28	0,41
7	0,50	35	111,51	0,49
4	1,00	30	111,16	0,59
$I_{R} = 100$				
8	0,10	113	101,17	0,24
5	0,25	60	101,99	0,45
7	0,50	55	99,82	0,53
4	1,00	50	97,75	0,62
$I_{R} = 90$				
8	0,10	143	89,21	0,28
5	0,25	80	90,00	0,48
7	0,50	65	93,24	0,55
4	1,00	60	90,49	0,64
$I_{R} = 80$				
8	0,10	173	80,05	0,28
5	0,25	93	82,18	0,50
7	0,50	87	82,11	0,54
4	1,00	80	80,36	0,60

*1 = Índice de iodo da matéria prima 128,71. *2 = índice de iodo da amostra;
 I_{R} = índice de iodo de referência; $\Delta I / \text{min}$ = atividade

4.5.2 Composição em ácidos graxos

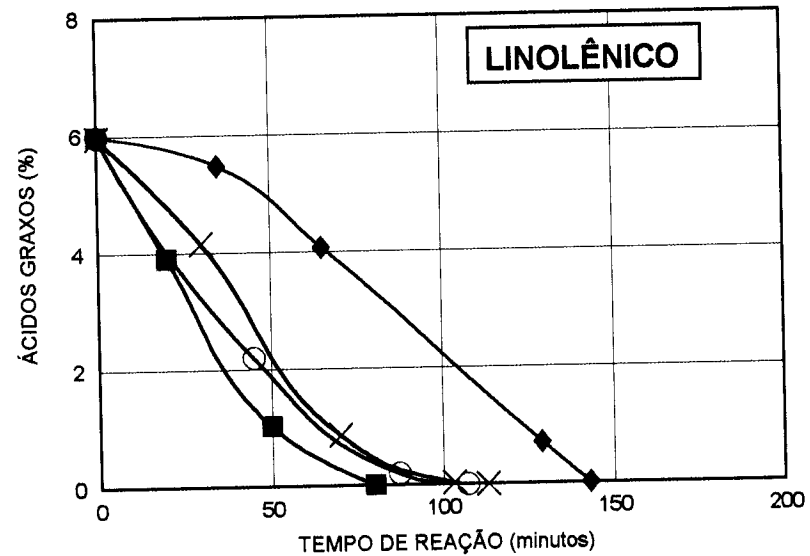
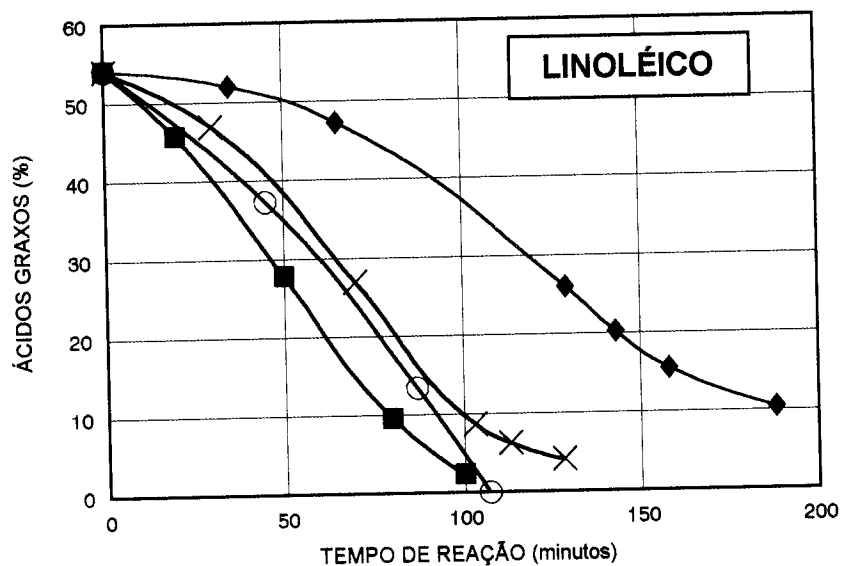
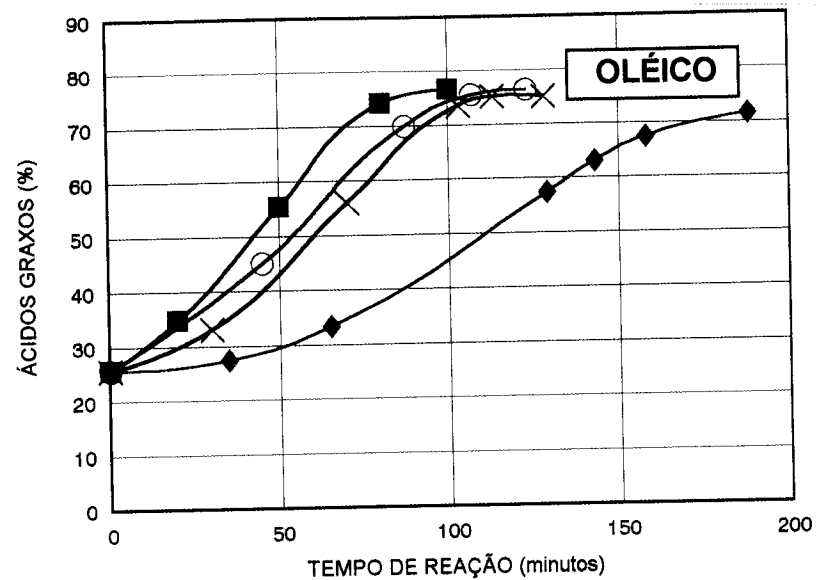
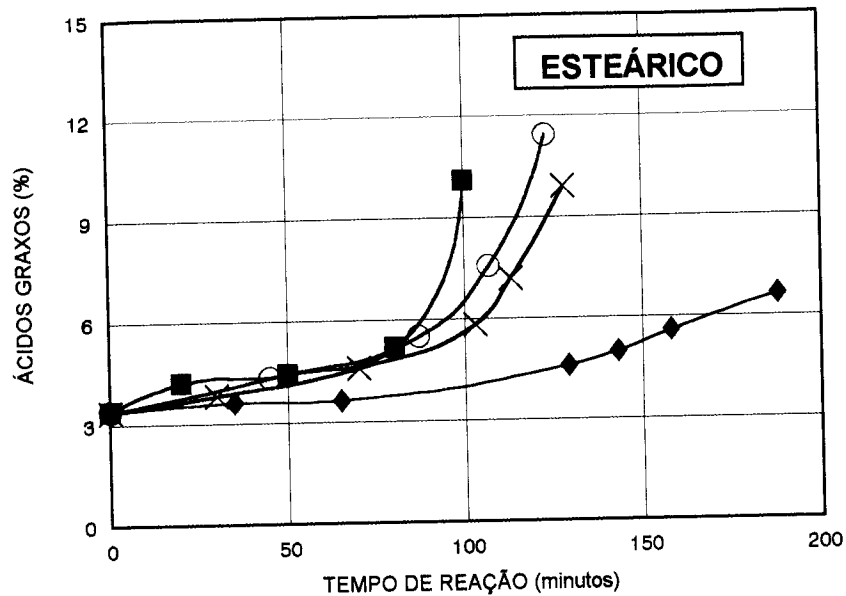
Segundo a literatura pesquisada, qualitativamente, o efeito de aumentar a temperatura deveria ser correspondente ao efeito de aumentar a quantidade de catalisador. O resultado seria igual se o aumento de consumo de hidrogênio

dissolvido no óleo fosse devido à presença de um aumento da velocidade de reação de uma quantidade fixa destes centros, do que a um aumento no número de centros ativos. No entanto, na prática industrial utilizam-se pequenas doses de catalisador por razões de economia (ALLEN, 1982).

Na Figura 44 mostra-se a influência da concentração de catalisador na composição em ácidos graxos C18 no curso da reação. Nas concentrações testadas, correspondentes aos testes 4, 7 e 5 que equivalem a 1,00; 0,50 e 0,25% manifestaram-se tendências muito semelhantes e próximos em valores, isto é, as características das conversões dos ácidos graxos foram as mesmas e o tempo de reação também, sendo que o teste 4, com maior concentração de catalisador 1%, apresentou um menor tempo de reação além de uma tendência de transformação mais acelerada.

Em relação às reduções dos ácidos linolênico e linoléico, estas aconteceram nos primeiros 100 minutos para os três testes mencionados acima mas para o teste 8, com 0,10% de catalisador, o tempo de transformação foi o dobro. Na formação de ácido oléico, as condições dos testes 4, 7 e 5 propiciaram seu teor máximo muito semelhante (76,56; 76,31 e 75,26%) predominando sempre a influência da maior concentração. Coincidiu também que ao tempo em que diminuíram os ácidos linolênico e linoléico, obteve-se o ponto máximo do oléico, o que é uma característica desejável porque primeiro foram hidrogenados os ácidos graxos mais insaturados e por último o monoinsaturado.

Em relação ao ácido esteárico, este foi se formando de modo gradativo e lento nos primeiros 75 minutos e posteriormente, apresentou aumento de forma exponencial. Esta tendência foi observada nos testes 4, 7 e 5. No teste 8 o crescimento deste ácido foi mais lento, não apresentando aumento exponencial até 190 minutos.



■ Teste 4: Cat = 1,00 % ○ Teste 7: Cat = 0,50 % ✱ Teste 5: Cat = 0,25 % ◇ Teste 8: Cat = 0,10 %

Figura 44 : INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR NA COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS

Pressão = 1,2 bar; Temperatura = 160 °C; Cat = catalisador

4.5.3 Seletividade

A hidrogenação com catalisadores de níquel tem sido uma grande escolha para o processo industrial devido a sua disponibilidade, baixo custo e natureza inerte do metal no óleo. Porém existem algumas limitações em relação à seletividade, que não é um parâmetro absoluto, pois reações paralelas indesejáveis podem ocorrer em condições extremas. Estes catalisadores também têm pouca preferência pelo ácido linolênico em relação ao linoléico, por isto ao reduzir o ácido linolênico do óleo de soja parte do linoléico estará envolvido com a formação de ácidos graxos *trans*- (GRAY & RUSSELL, 1979).

HASTERT (1981) e KOSEOGLU (1991) descrevem que a atividade da reação deveria ser excelente, nos sistemas de hidrogenação com circulação de óleo, próprio do sistema Buss descrito nas seções 2.2.1.3 e 3.2.1, mas que existem algumas dúvidas sobre a seletividade preferencial e a seletividade isomérica.

Na Figura 45 mostra-se a influência da concentração de catalisador na seletividade do processo com relação ao grau de insaturação, nesta ilustram-se melhor as conversões dos diferentes ácidos graxos tendo como referência um mesmo grau de insaturação.

Na Tabela 18 expõem-se os cálculos de seletividade baseados nos dados obtidos da Figura 45. Estes valores têm como referência o índice de iodo de 110 pelas mesmas razões explicadas no item 4.4.3.

Em relação à seletividade linolênica, sabe-se através da literatura que as diferentes condições de processo não influenciam este tipo de seletividade. Mesmo assim, os valores calculados pelo método gráfico, mostraram pequenas diferenças (1,9 e 2,0), mas encontram-se dentro dos valores esperados e citados por ALLEN (1982).

Das diferenças encontradas nos valores de seletividade linoléica 20, 27, 39 e 44 com concentrações de 0,10, 0,25, 0,50 e 1,00%, respectivamente, infere-se que a concentração de catalisador teve um efeito favorável na seletividade da reação. Pelo menos nas concentrações de catalisador testadas, foi possível conferir

que as variações na concentração de catalisador influenciaram positivamente este parâmetro.

Tabela 18: Mudança na composição em ácidos graxos e respectivos cálculos de seletividade em consequência da variação da concentração de catalisador.

Parâmetro	TESTE 8	TESTE 5	TESTE 7	TESTE 4
Catalisador (%)	0,10	0,25	0,50	1,00
Redução de Ln (%)	3,20	3,22	3,26	3,26
Redução de L (%)	13,28	15,64	13,34	15,48
Aumento de S (%) = K_3	1,24	1,07	0,63	0,63
L/Lo	0,75	0,71	0,75	0,72
Ln/Lno	0,46	0,46	0,45	0,45
$K_2 = 1 - L/Lo$	0,25	0,29	0,25	0,28
Seletividade linolênica	2,0	1,9	2,0	1,9
Seletividade linoléica	19,81	27,04	39,18	44,20

*Utilizando o índice de iodo de 110 como referência.

L = ácido linoléico

Lo = ácido linoléico inicial

Ln = ácido linolênico

Lno = ácido linolênico inicial

S = ácido esteárico

K_2 = constante da velocidade de conversão do ácido linoléico para ácido oléico

K_3 = constante da velocidade de conversão do ácido oléico para ácido esteárico

Seletividade linoléica = $(K_2 / K_3) 100$

Segundo RAY & CARR (1985) valores altos de seletividade acontecem para índices de iodo de 77 a 79 enquanto que valores baixos apresentam-se em índices de iodo de 56 a 58. O índice de iodo final apresenta um papel importante na determinação da seletividade mais do que qualquer outra variável. A partir destes dados deduz-se que avaliações de seletividade são significativas somente quando as gorduras comparadas têm o mesmo índice de iodo.

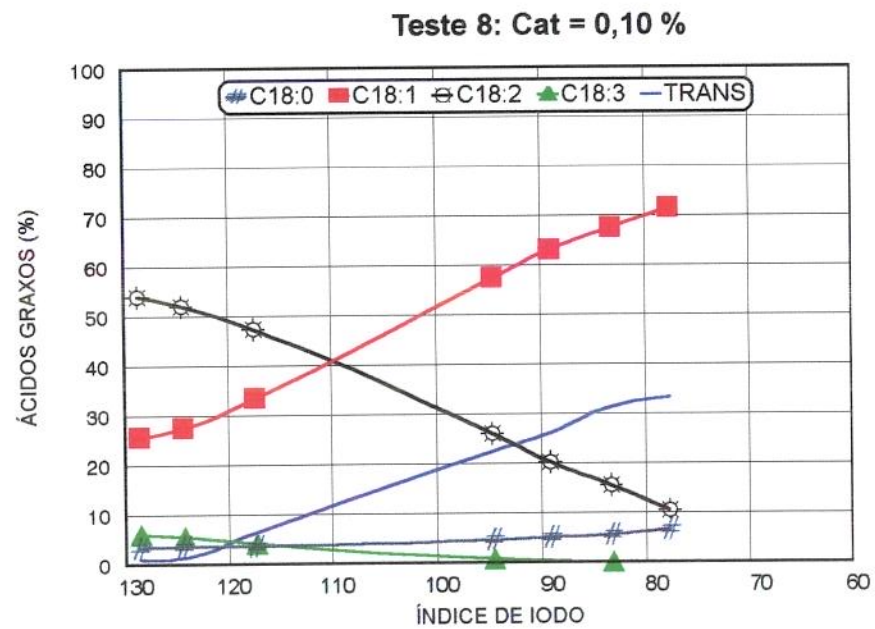
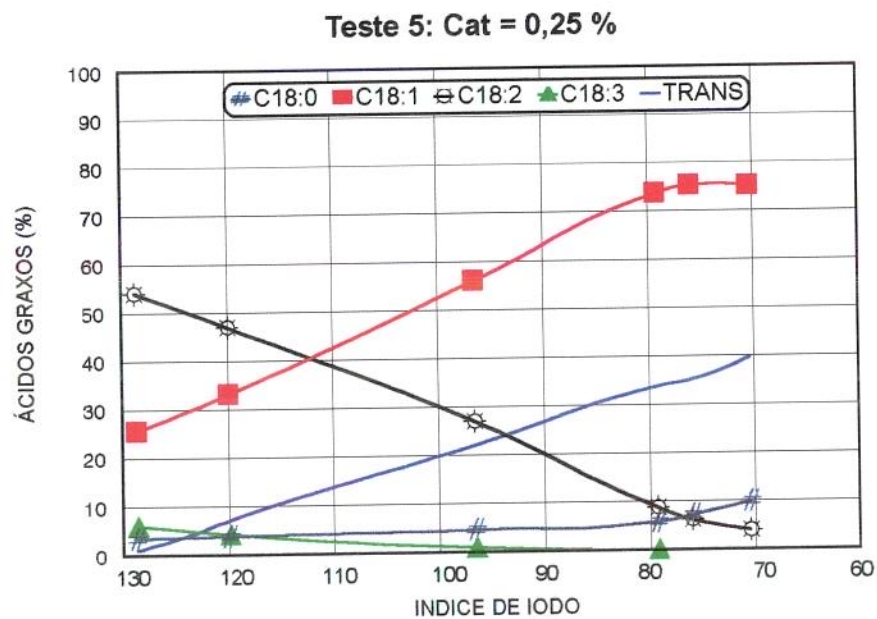
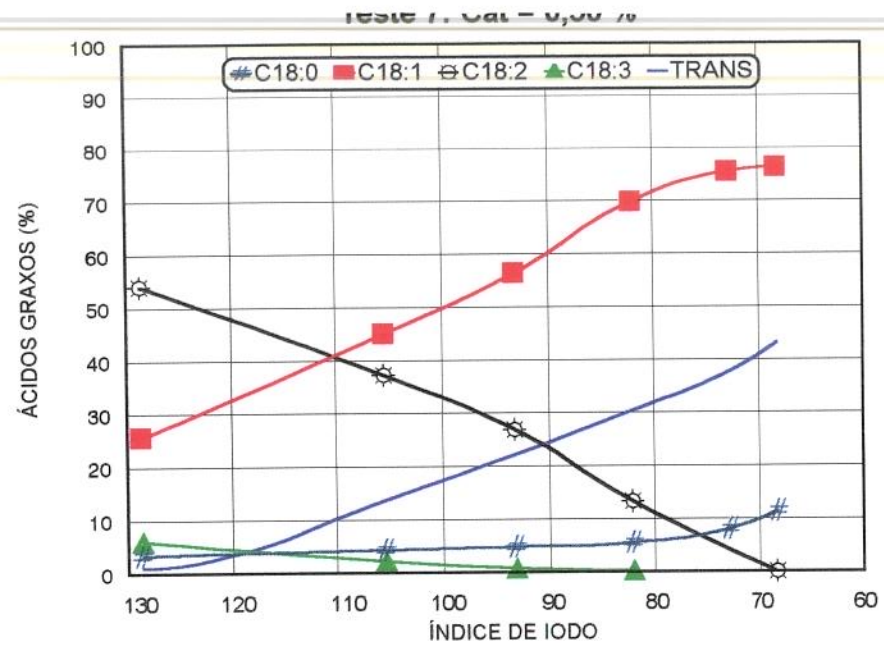
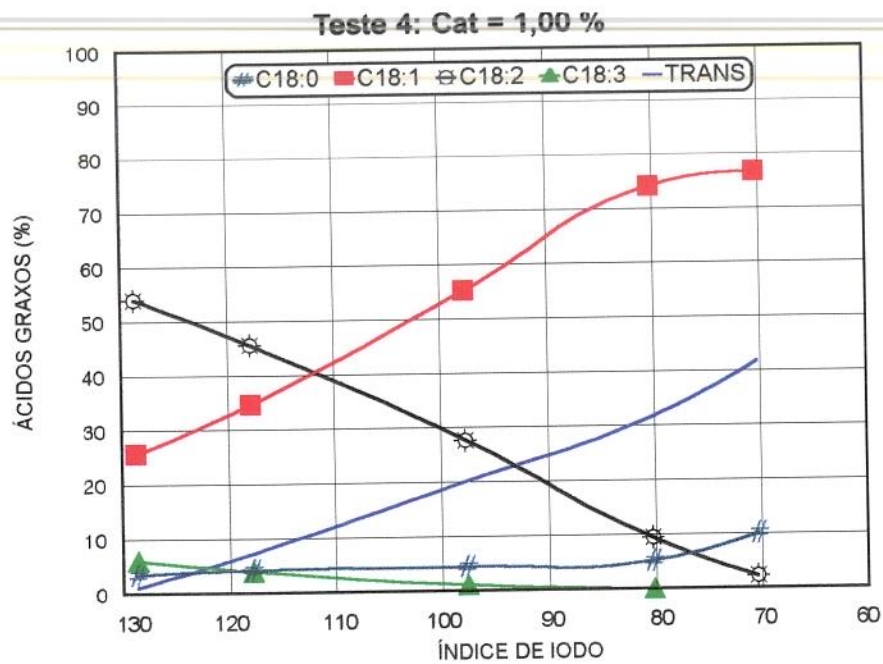


Figura 45 : INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR NA SELETIVIDADE DA REAÇÃO
Pressão = 1,2 bar; Temperatura = 160 °C; Cat = catalisador

4.5.4 Teor de isômeros conjugados

Com relação ao teor de isômeros conjugados a Figura 46 apresenta as diferentes concentrações detectadas destes isômeros em relação a variação das concentrações de catalisador. Segundo os dados obtidos, observa-se que durante o decurso da reação não houve formação de duplas conjugadas, as que estavam presentes foram detectadas na matéria prima e reduzidas posteriormente na medida que a insaturação diminuía.

4.5.5 Formação de isômeros *trans*-

O efeito da disponibilidade de hidrogênio no teor de isômeros *trans*- é ilustrado através das variações de concentração de catalisador da Figura 47. Na Figura 47A apresenta-se a formação de isômeros *trans*- em cada um dos testes durante o curso da reação, mostrando a proximidade de comportamento dos testes 4, 7 e 5 diferentes do teste 8, a formação de isômeros se desenvolveu de forma mais lenta e em menor proporção. A Figura 47B não possibilita diferenciar as condições que propiciaram maior teor de *trans*-, a não ser que seja realizada após índice de iodo 75, que é o ponto a partir do qual as curvas correspondentes às diferentes concentrações de catalisador definem-se melhor, coincidindo então com o enunciado por RAY & CARR (1985) que quando a concentração de catalisador é aumentada, ocorre redução na disponibilidade de hidrogênio aumentando o teor de *trans*-.

Por outro lado ALLEN (1981) descreve que as características de seletividade de um catalisador não estão relacionadas à habilidade do catalisador em formar *trans*-, porque os catalisadores podem ter muito baixa ou muito alta seletividade, mas parece que todos os catalisadores de níquel comuns produzem a mesma quantidade de *trans*- sob as mesmas condições.

A seguir na Tabela 19 expõem-se o teor de isômeros *trans*- e os valores de isomerização específica calculados para o índice de iodo de 110 sob diferentes concentrações de catalisador.

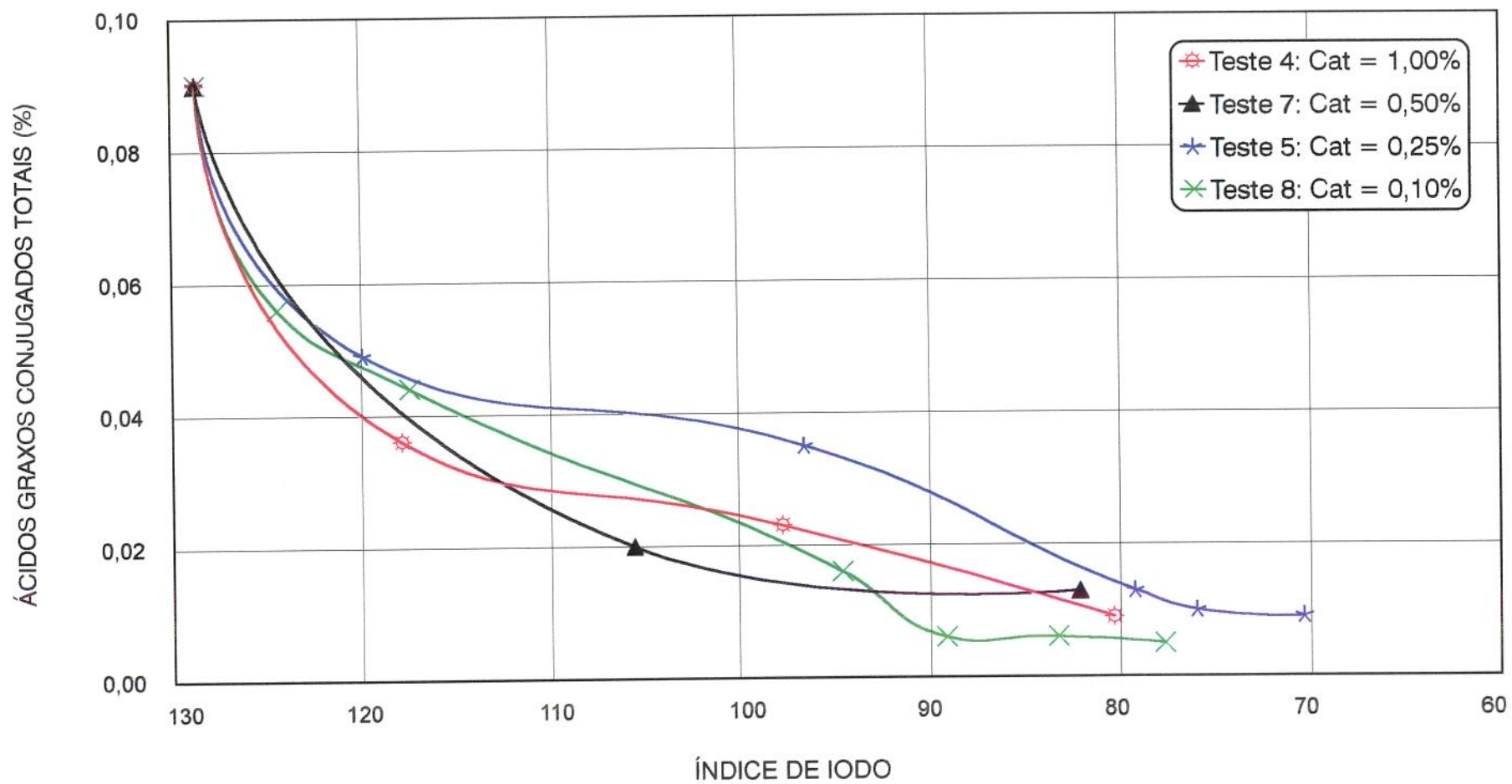


Figura 46: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR NO TEOR DE ISÔMEROS CONJUGADOS
 Pressão = 1,2 bar; temperatura = 160°C; Cat = catalisador

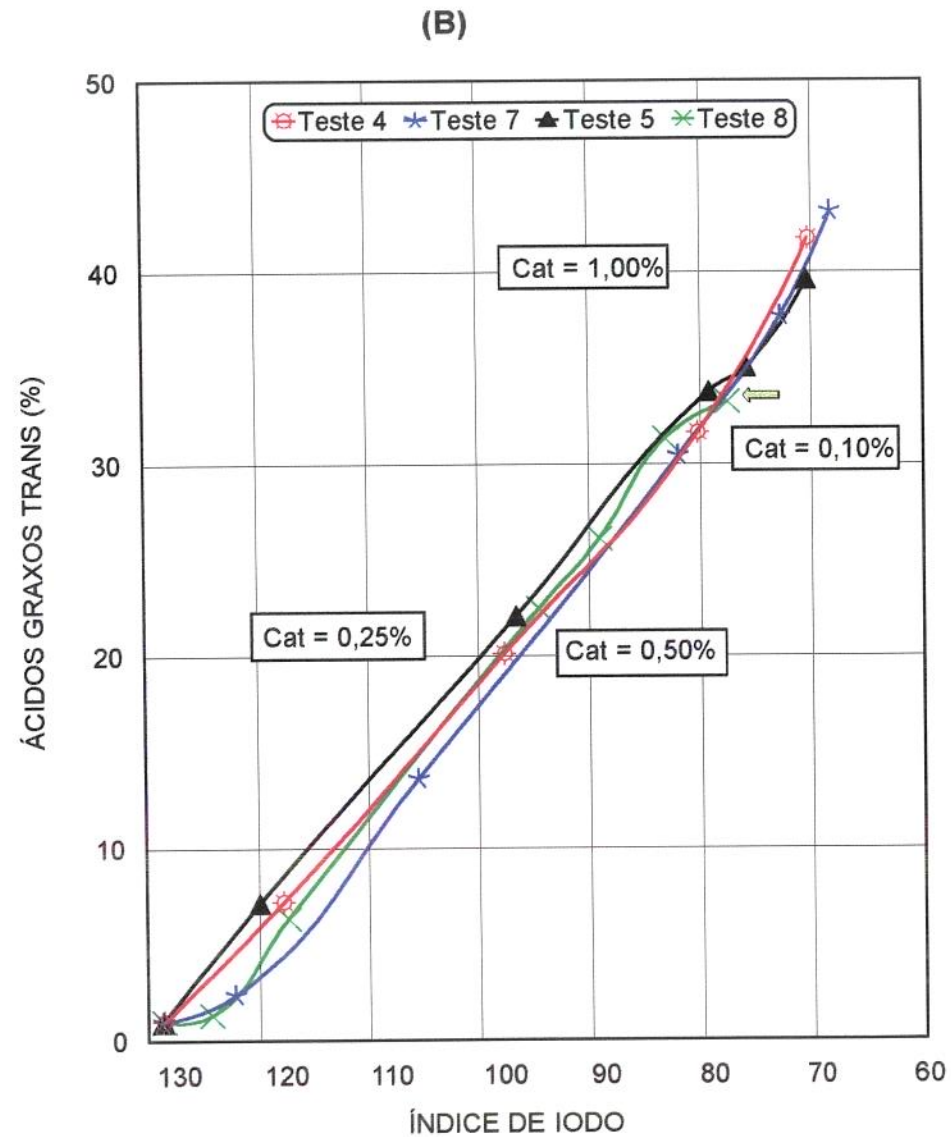
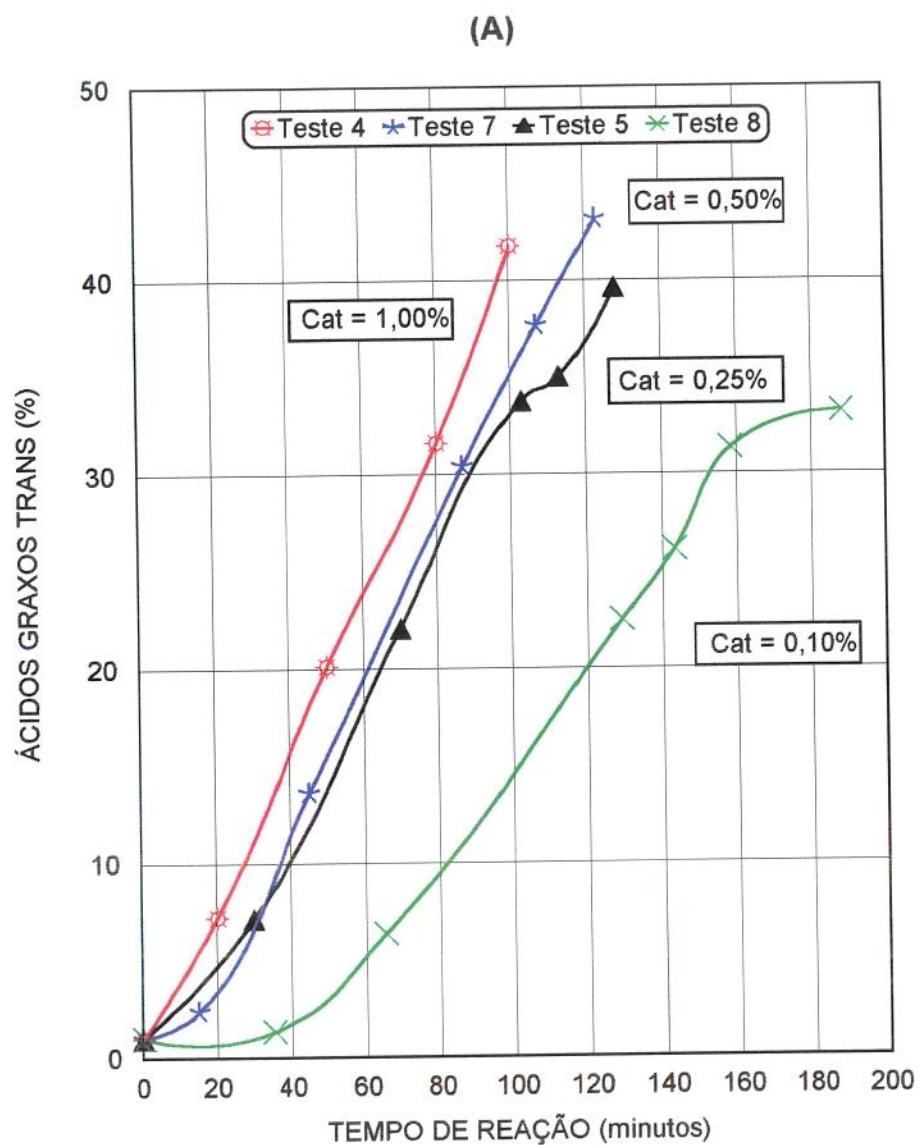


Figura 47: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR NA FORMAÇÃO DE ISÔMEROS TRANS
 Pressão = 1,2 bar; Temperatura = 160°C; Cat = catalisador

Tabela 19: Teor de isômeros *trans*- e valores de isomerização específica sob diferentes concentrações de catalisador.

PARÂMETRO	TESTE 8	TESTE 5	TESTE 7	TESTE 4
Catalisador (%)	0,10	0,25	0,50	1,00
Índice de iodo	111,18	108,28	111,51	111,16
Isômeros <i>trans</i> -	10,59	14,44	10,00	11,48
Δ II	17,53	20,43	17,20	17,55
Isomerização específica	0,604	0,707	0,581	0,654

Δ II = variação de índice de iodo.

Os resultados da tabela anterior junto com os da Figura 47 são indicadores de que as condições de processo utilizadas nos testes 4, 7, 5 e 8 favoreceram uma alta formação de isômeros *trans*-.

4.5.6 Teor de Gordura Sólida

Relacionando o perfil de sólidos das diferentes gorduras obtidas nos testes 8 (0,10%), 5 (0,25%), 7 (0,50%) e 4 (1,00%) apresentados na Figura 48 e Tabela 20, com os da Tabela 15 conclui-se que a gordura do teste 4 com $II = 70$ pode ser aplicada na elaboração de massa de sorvetes e caramelos mastigáveis. As gorduras restantes e as dos testes 8 e 5 não são passíveis de serem incluídas dentre as aplicações descritas na referida Tabela 15 devido à variações nos níveis de sólidos nas diferentes temperaturas da análise.

Comparando-se o teste 5 com o teste 4 através da gordura de $II = 70$, deduz-se que a alta concentração de catalisador do teste 4 (1,00%) favoreceu a maior formação de sólidos em relação ao teste 5 (0,25%) dando como resultado uma curva de sólidos mais inclinada e prolongada. Fazendo a comparação do teste 4 (gordura com $II = 70$) com o teste 7 (gordura com $II = 68$) observa-se que apesar do teste 7 apresentar índice de iodo mais baixo o nível de sólidos obtidos foi menor do que o apresentado no teste 4 com o índice de iodo mais alto, ou seja que a maior concentração de catalisador do teste 4 favoreceu a maior formação de sólidos.

Tabela 20: Teor de gordura sólida obtido nas diferentes concentrações de catalisador testadas.

GORDURAS HIDROGENADAS PRODUZIDAS	TEOR DE GORDURA SÓLIDA - SFC (%)					
	10°C	21,1°C	26,7°C	33,3°C	37,7°C	40°C
Teste 8: Cat = 0,10%						
amostra 8.8 (II=95)	4,22	0				
amostra 8.9 (II=89)	9,20	0				
amostra 8.10 (II=83)	15,11	0,52	0			
amostra 8.12 (II=78)	23,14	2,44	0			
Teste 5: Cat = 0,25%						
amostra 5.7 (II=97)	3,54	0				
amostra 5.9 (II=79)	25,66	4,41	0			
amostra 5.10 (II=76)	31,77	8,03	1,81	0		
amostra 5.11 (II=70)	44,93	18,69	10,80	0,68	0	
Teste 7: Cat = 0,50%						
amostra 7.8 (II=82)	16,16	0,91	0			
amostra 7.10 (II=73)	36,57	11,65	4,94	0		
amostra 7.11 (II= 68)	51,03	25,31	17,33	3,84	0	
Teste 4: Cat = 1,00%						
amostra 4.5 (II=98)	2,39	0				
amostra 4.8 (II=80)	22,96	3,37	0			
amostra 4.10 (II=70)	53,52	25,68	19,65	3,54	0	

SFC = Solid Fat Content

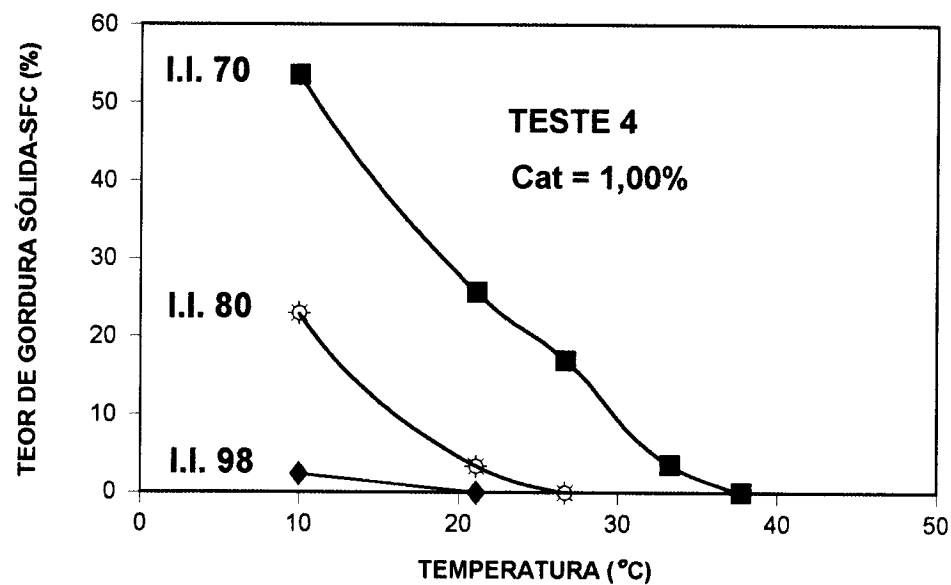
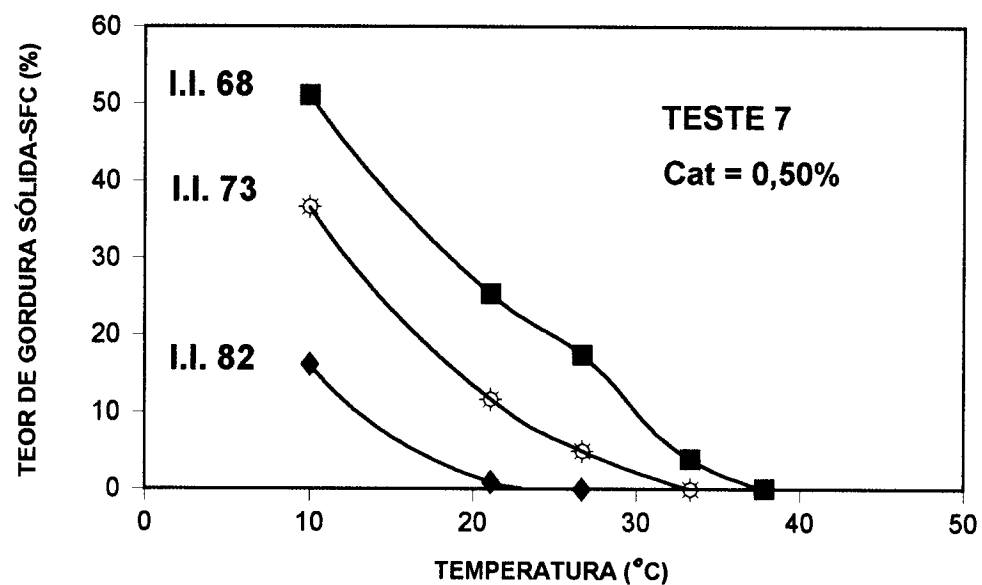
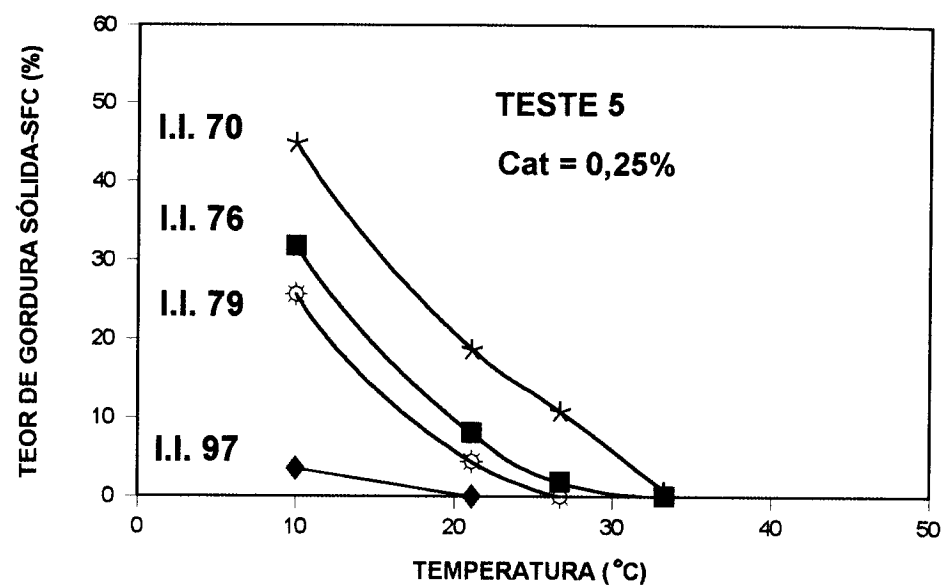
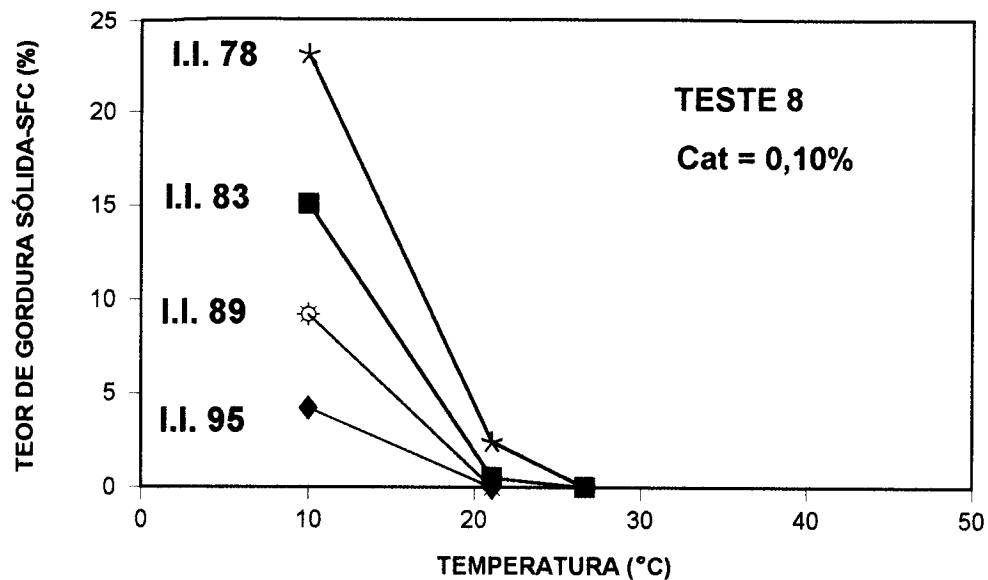


Figura 48 : EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO CATALISADOR NO TEOR DE GORDURA SÓLIDA - SFC
Temperatura = 160 °C; Pressão = 1,2 bar; Cat = catalisador

4.6 Comparação entre os dois sistemas de hidrogenação

Antes de discutir os dois sistemas em questão, cabe mencionar algumas semelhanças nas condições do processo. No sistema "dead-end/pa" descrito por ANTONIASSI (1991), foi utilizado o catalisador PRICAT 9910 de fabricação recente e como matéria-prima óleo de soja da marca Liza, sendo os testes conduzidos à pressão atmosférica. Já o sistema "loop", o motivo deste trabalho, utilizou o mesmo catalisador, porém com três anos a mais de estocagem, e como matéria-prima o mesmo óleo de soja (Liza), entretanto, com composição química ligeiramente diferente, sendo os testes conduzidos à pressão manométrica de 1,2 bar.

A seguir serão descritas as diferentes características mostradas pelos dois sistemas, entretanto sem avaliar possíveis influências devidas às diferenças de matéria-prima, pressão e vida útil do catalisador. Na Tabela 21 descrevem-se as condições de operação dos testes que auxiliarão na comparação dos dois sistemas de hidrogenação.

Tabela 21: Condições de processo dos testes nos sistemas de hidrogenação: "dead-end/pa*1" e "loop".

Teste	Condições de processo dos testes		
	Temperatura (°C)	Catalisador (%)	Pressão (bar)
Alta temperatura			
Teste 3 (loop)	180	0,50	1,2
Teste 6 (dead-end/pa)	180	0,50	atmosférica*2
Alta concentração de catalisador			
Teste 4 (loop)	160	1,00	1,2
Teste 2 (dead-end/pa)	160	1,00	atmosférica*2

*1 = sistema acadêmico "dead-end" operado à pressão atmosférica.

*2 = pressão atmosférica = 950 mbar.

O princípio que diferencia estes dois sistemas é a distribuição uniforme do hidrogênio. Pois no sistema "loop" além do efeito venturi que cria uma imensa superfície para a dissolução do gás no óleo, existe uma intensa turbulência que quebra as camadas do óleo em redor das partículas do catalisador, acelerando

desta forma, o movimento das moléculas para dentro e fora da boca dos poros. Entretanto, no sistema “dead-end” a dissolução do hidrogênio no óleo é a etapa que controla a velocidade devido a área interfacial formada entre o gás e o óleo, a qual pode ser aumentada, principalmente, aumentando os níveis de agitação. Por outro lado, o sistema “dead-end/pa” estudado só possuía fluxo de hidrogênio, reduzindo conseqüentemente, o tempo de contato entre as duas fases.

4.6.1 Velocidade da reação

A Figura 49 apresenta a relação da redução do índice de iodo em função do tempo para os dois sistemas sob condições de alta temperatura (180°C). Tomando como referência o tempo da reação de 60 minutos, observa-se o seguinte: o teste 3 mostrou uma velocidade de reação de 0,6785 II /min, enquanto que no teste 6 foi de 0,1045 II /min, deduzindo-se que neste ponto as condições do teste 3 da unidade “loop” promoveram um aumento da velocidade da reação em 6,49 vezes a mais do que o teste 6 da unidade “dead-end/pa”.

Com o propósito de visualizar melhor o comportamento dos dois testes, apresenta-se a seguir a Tabela 22 na qual estão resumidos os valores de velocidade de reação para diferentes tempos referenciais para ambos testes.

Tabela 22: Velocidade de reação das duas unidades de hidrogenação à alta temperatura.

TEMPO (minutos)	TESTE 3 “LOOP” $\Delta I I / \text{min}$	TESTE 6 “DEAD-END/PA” $\Delta I I / \text{min}$	RELAÇÃO T3 / T6
60	0,6785	0,1045	6,49
90	0,6420	0,1447	4,44
100	0,6050	0,1500	4,03

T3 = teste 3 (loop); T6 = teste 6 (dead-end/pa); $\Delta I I / \text{min}$ = velocidade de reação

Com base na tabela 22 verifica-se que a velocidade de reação no sistema “loop” foi 4,03 a 6,49 vezes maior do que a do sistema “dead-end/pa” nas condições do teste. Em outros testes UROSEVIC (1986) obteve valores relativos de até 7.

A Figura 50 também mostra a diminuição do índice de iodo no curso da reação quando a concentração de catalisador é alta (1,00% equivalente a 0,225% de níquel). Mantendo-se como referência os tempos de reação de 60, 90 e 100 minutos, obtem-se os seguintes valores para a velocidade de reação (Tabela 23).

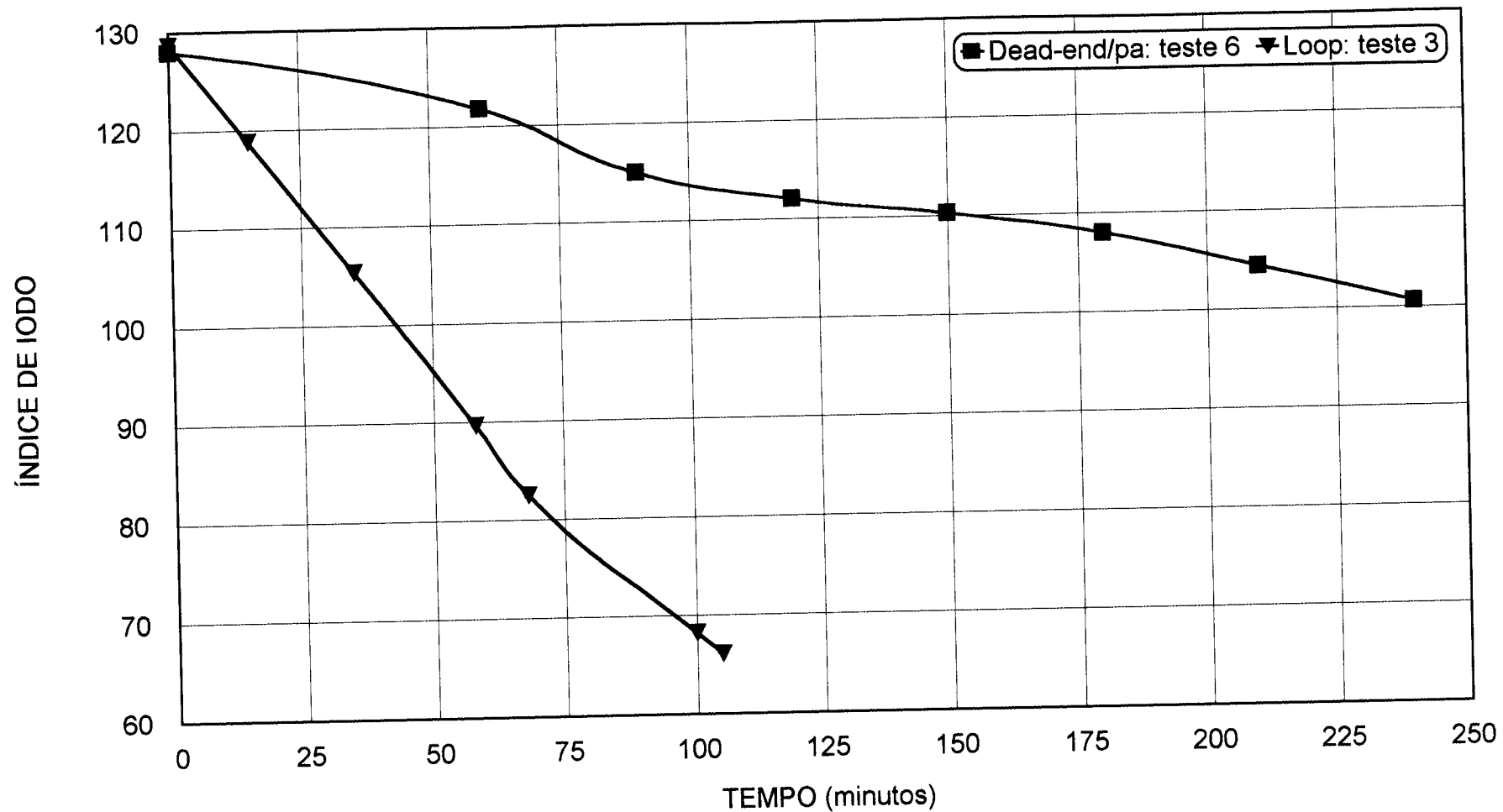


Figura 49 : COMPARAÇÃO DA VELOCIDADE DE REAÇÃO ENTRE OS DOIS SISTEMAS DE HIDROGENAÇÃO "DEAD-END/PA" E "LOOP" SOB ALTA TEMPERATURA
 Teste 6: temperatura = 180 °C; catalisador = 0,50%; pressão = atmosférica (950 mbar)
 Teste 3: temperatura = 180 °C; catalisador = 0,50%; pressão = 1,2 bar

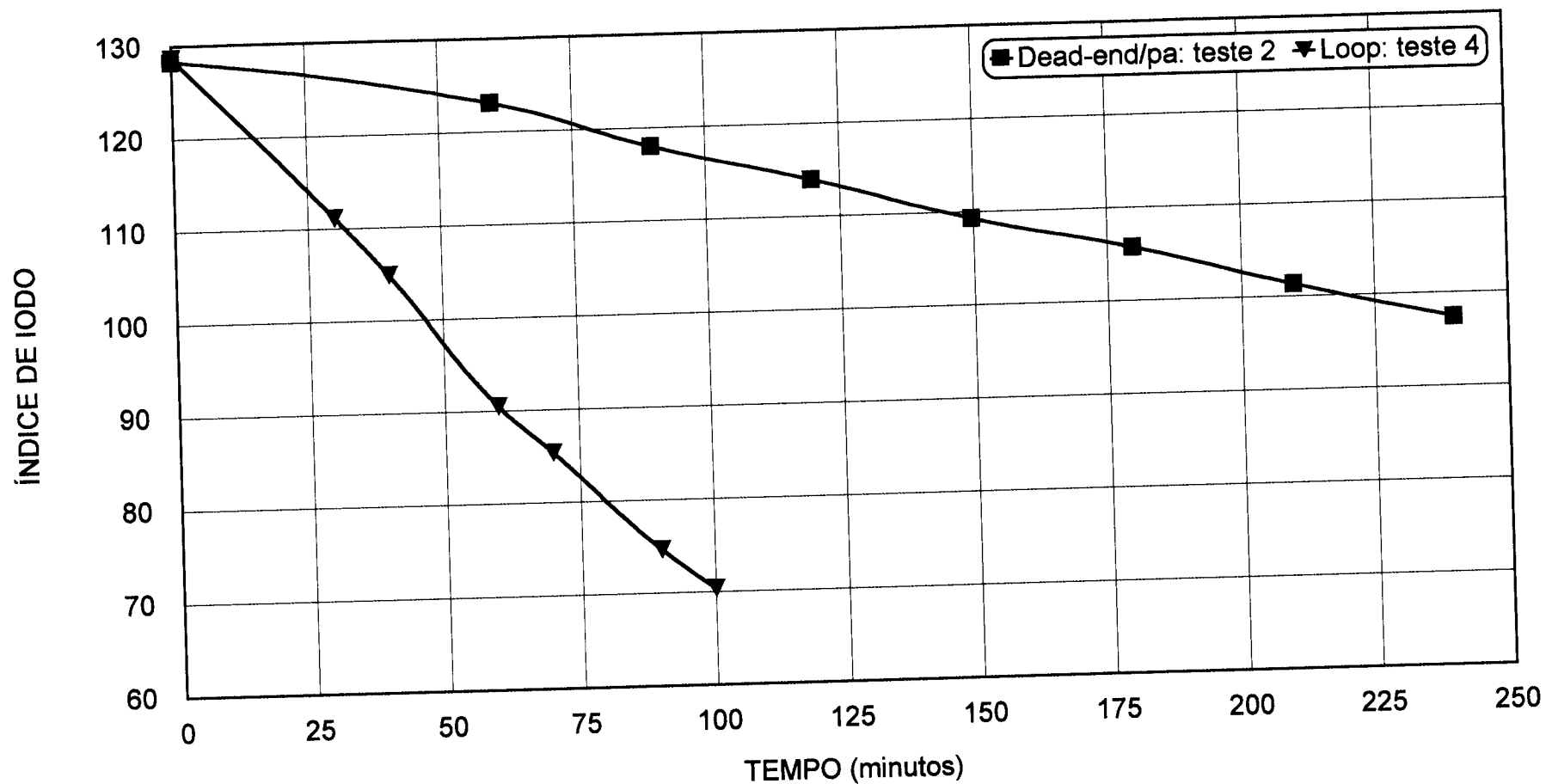


Figura 50 : COMPARAÇÃO DA VELOCIDADE DE REAÇÃO ENTRE OS DOIS SISTEMAS DE HIDROGENAÇÃO "DEAD-END/PA" E "LOOP", QUANDO A CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR É ALTA

Teste 2: temperatura = 160 °C; catalisador = 1,00%; pressão = atmosférica (950 mbar).

Teste 4: temperatura = 160 °C; catalisador = 1,00%; pressão = 1,2 bar

Tabela 23: Velocidade de reação das duas unidades de hidrogenação sob alta concentração de catalisador.

TEMPO (minutos)	TESTE 4 "LOOP" $\Delta I / \text{min}$	TESTE 2 "DEAD-END/PA" $\Delta I / \text{min}$	RELAÇÃO T4 / T2
60	0,6370	0,0870	7,32
90	0,6002	0,1148	5,23
100	0,5831	0,1134	5,14

T4 = teste 4 (Loop); T2 = teste 2 (Dead-end/pa); $\Delta I / \text{min}$ = velocidade de reação

Obteve-se destes valores que as condições de processo do teste 4, da unidade "loop", favoreceram maior queda de índice de iodo, já que aos 60 minutos de reação a relação de velocidades foi 7,32 vezes maior que a apresentada pelas condições do teste 2 da unidade "dead-end/pa".

Nas duas Tabelas 22 e 23 baseadas nas Figuras 49 e 50, mostra-se igualmente a relação de velocidade referida para os outros tempos de reação, obtendo-se sempre valores maiores para a unidade "loop".

4.6.2 Seletividade

Na Tabela 24 apresenta-se o resumo comparativo dos resultados obtidos nos testes 3 (loop) e 6 (dead-end/pa) quando a hidrogenação foi realizada sob alta temperatura (180°C). Nesta Tabela estão incluídos conjuntamente, os resultados de seletividade, os resultados dos teores de isômeros conjugados e geométricos e o teor de gordura sólida, os quais serão avaliados posteriormente.

Utilizando-se os mesmos critérios que nas seções 4.3.3 e 4.4.3 para avaliação dos dados de seletividade, deduz-se que o teste 3 do sistema "loop" apresentou maior grau de seletividade linolênica e linoléica pois mostrou maior redução de ácido linolênico (5,96% contra 4,64%) e menor aumento de esteárico (0,71% contra 1,50%) do que o teste 6 do sistema "dead-end/pa".

Isto pode ser verificado nos cálculos efetuados de seletividade linolênica, SLn de 2,0 contra 1,8 e de seletividade linoléica, SL de 66,51 a 21,0.

Cabe mencionar que os valores de ácidos graxos do teste 6 foram recalculados, com o propósito de compará-los sobre a mesma base. Isto é, só foram incluídos os ácidos graxos quantificados em maior proporção (C16 e C18).

Na Tabela 25 mostram-se os valores comparativos dos testes 4 do sistema "loop" e do teste 2 do sistema "dead-end/pa", nos quais a concentração de catalisador é alta (1,00%).

4.6.3 Teor de isômeros geométricos e posicionais

Em relação ao teor de isômeros *trans*- nas Tabelas 24 e 25 observa-se que o sistema de hidrogenação "loop" forneceu as condições apropriadas para uma maior formação destes isômeros (20,09 - 20,10%) não obstante sem apresentar valores muito diferentes dos encontrados pelo sistema "dead-end/pa" (16,34 - 17,12%). Esta relação de valores confirma o citado por SCHMUTZLER (1994b).

Os níveis de isômeros conjugados diferiram significativamente pois no sistema "dead-end/pa" houve formação de 0,480 para 1,875% e de 0,511 para 1,305% nos respectivos testes 6 e 2, enquanto que no sistema "loop" a concentração inicial de 0,09% foi reduzida para 0,012% no teste 3 e para 0,023% no teste 4.

4.6.4 Teor de gordura sólida

Na Figura 51 observam-se claramente as diferenças apresentadas pelos dois sistemas de hidrogenação em relação ao nível de sólidos, o sistema "loop" formou uma mínima quantidade de sólidos (2,3-2,4% a 10°C), em relação ao sistema "dead-end/pa" (10,4-15,2%). Este comportamento pode ser explicado se considerarmos o maior teor de ácido esteárico formado no sistema "dead-end/pa", pois mesmo havendo formado menor teor de isômeros *trans*- estes não influenciaram o conteúdo total de sólidos obtidos na gordura. Conseqüentemente, isto também denota que a aplicação específica futura dos produtos hidrogenados será bem diferenciada.

TABELA 24: COMPARAÇÃO ENTRE OS DOIS SISTEMAS DE HIDROGENAÇÃO "LOOP" E "DEAD-END/PA" (ALTA TEMPERATURA)

Sistema	Loop		Dead-end/pa ³	
	Teste 3		Teste 6	
Teste				
Parâmetro	Matéria prima	Produto hidrogenado	Matéria prima	Produto hidrogenado
Tempo (min)	-	45	-	240
Í. de refração ¹	1,4606 (60°C)	1,4567 (60°C)	1,4719 (40°C)	1,4690 (40°C)
Í. de iodo	128,71	98,04	128,00	100,63
Δ II	-	30,67	-	27,37
Δ II / min ²	-	0,682	-	0,114
Ácidos graxos				
C16:0	11,03	11,59	11,60	11,53
C18:0	3,37	4,08	3,88	5,38
C18:1	25,58	55,79	22,78	46,48
C18:2	54,05	28,53	55,47	34,98
C18:3	5,97	0,01	6,27	1,63
Varição de Ácidos Graxos				
Redução Ln	-	5,96	-	4,64
Redução L	-	25,52	-	20,49
Aumento S = K ₃	-	0,71	-	1,50
Seletividade				
L/Lo	-	0,528	-	0,631
K ₂	-	0,472	-	0,315
SL = K ₂ /K ₃	-	66,506	-	21,0
SLn	-	2,0	-	1,8
Isômeros				
Dienos	0,02	0,012	0,457	1,848
Trienos	0,07	ND	0,023	0,027
Totais	0,09	0,012	0,480	1,875
Trans-Si	<1	20,09	2,25	16,34
	-	0,655	-	0,597
Teor de Gordura Sólida-SFC				
10	-	2,34	-	10,43
15	-	-	-	7,57
20	-	-	-	4,48
25	-	-	-	2,35
30	-	-	-	0,89
35	-	-	-	0,31

- O índice de refração no teste 3 (loop) foi medido a 60°C, o do teste 6 (dead-end/pa), a 40°C.
- Δ II / min = velocidade da reação.
- L = ácido linoléico
- Lo = ácido linoléico inicial
- Ln = ácido linolênico
- Lno = ácido linolênico inicial
- S = ácido esteárico
- Si = isomerização específica
- K₂ = constante da velocidade de conversão do ácido linoléico para ácido oléico
- K₃ = constante da velocidade de conversão do ácido oléico para ácido esteárico
- SL = seletividade linoléica
- SLn = seletividade linolênica
- Estudo efetuado por ANTONIASSI (1991).

TABELA 25: COMPARAÇÃO ENTRE OS DOIS SISTEMAS DE HIDROGENAÇÃO "LOOP" E "DEAD-END/PA" (ALTA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR)

Sistema	Loop		Dead-end/pa ³	
Teste	Teste 4		Teste 2	
Parâmetro	Matéria prima	Produto hidrogenado	Matéria prima	Produto hidrogenado
Tempo (min)	-	50	-	240
Í. de refração ¹	1,4606 (60 °C)	1,4565 (60 °C)	1,4720 (40 °C)	1,4685 (40 °C)
Í. de iodo	128,71	97,75	128,34	97,44
Δ II	-	30,96	-	30,90
Δ II / min ²	-	0,62	-	0,129
Ácidos graxos				
C16:0	11,03	11,62	11,32	11,37
C18:0	3,37	4,42	3,92	6,41
C18:1	25,58	55,23	23,09	50,24
C18:2	54,05	27,71	55,40	30,49
C18:3	5,97	1,02	6,27	1,49
Variação de Ácidos Graxos				
Redução Ln	-	4,95	-	4,78
Redução L	-	26,34	-	24,91
Aumento S = K ₃	-	1,05	-	2,49
Seletividade				
L/Lo	-	-	-	0,55
K ₂	-	0,487	-	0,4496
SL = K ₂ /K ₃	-	46,41	-	18,0
SLn	-	-	-	-
Isômeros				
Dienos	0,02	0,011	0,479	1,281
Trienos	0,07	0,012	0,032	0,024
Totais	0,09	0,023	0,511	1,305
Trans-Si	<1	20,10	3,28	17,12
	-	0,649	-	0,55
Teor de Gordura Sólida				
10	-	2,39	-	15,17
15	-	-	-	11,71
20	-	-	-	8,00
25	-	-	-	4,63
30	-	-	-	2,31
35	-	-	-	0,98

- O índice de refração no teste 4 (loop) foi medido a 60°C, o do teste 2 (dead-end/pa), a 40°C.
- Δ II / min = velocidade da reação.
- L = ácido linoléico
- Lo = ácido linoléico inicial
- Ln = ácido linolênico
- Lno = ácido linolênico inicial
- S = ácido esteárico
- Si = isomerização específica
- K₂ = constante da velocidade de conversão do ácido linoléico para ácido oléico
- K₃ = constante da velocidade de conversão do ácido oléico para ácido esteárico
- SL = seletividade linoléica
- SLn = seletividade linolênica
- Estudo efetuado por ANTONIASSI (1991).

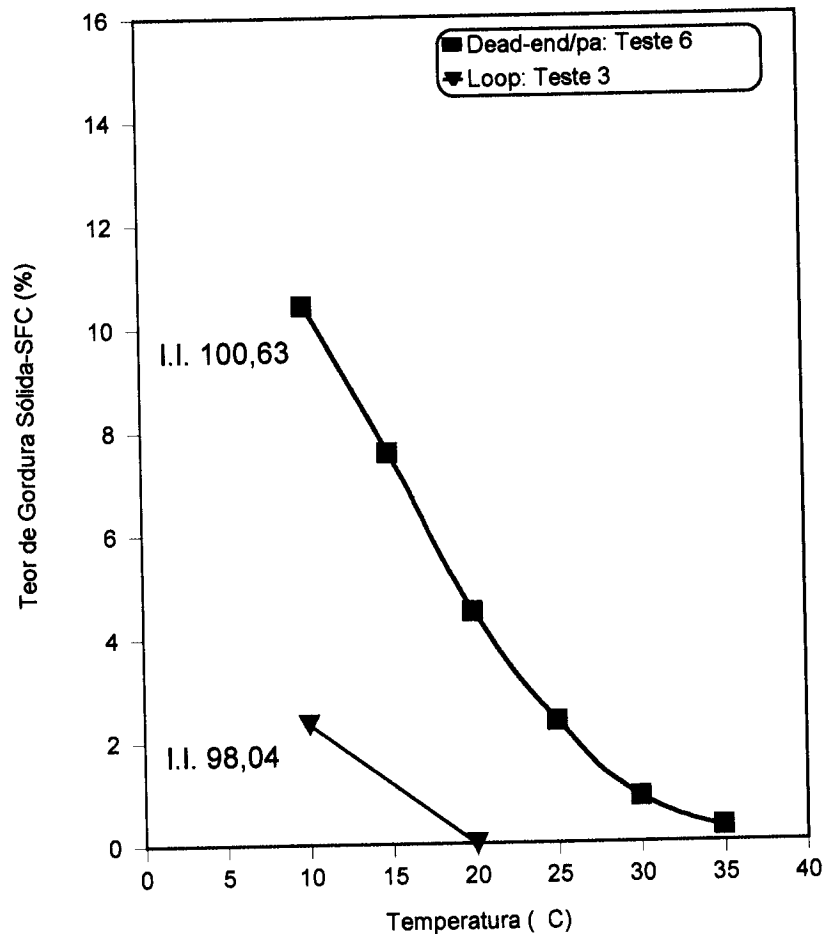
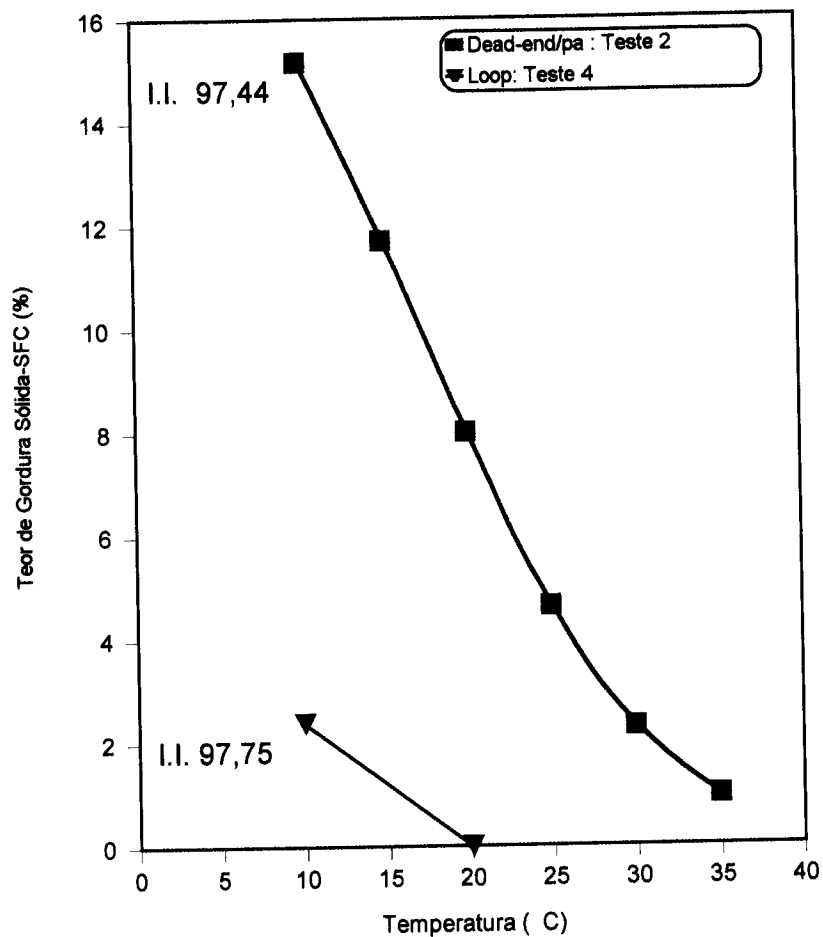


Figura 51 : COMPARAÇÃO DO TEOR DE GORDURA SÓLIDA -SFC ENTRE OS DOIS SISTEMAS DE HIDROGENAÇÃO "DEAD-END/PA" E "LOOP"

Teste 2: T = 160 C; Cat = 1,00%; P = atmosférica
 Teste 4: T = 160 C; Cat = 1,00%; P = 1,2 bar

Teste 6: T = 180 C; Cat = 0,50%; P = atmosférica
 Teste 3: T = 180 C; Cat = 0,50%; P = 1,2 bar

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

1. O equipamento desenvolvido no Laboratório de Óleos e Gorduras da FEA, para testes de hidrogenação pelo processo "Loop", apresentou um excelente desempenho, quanto à velocidade e seletividade da reação.
2. O sistema "Loop" apresenta facilidades de operação, boas condições de segurança, bem como investimento e tempo de reação menor. Os custos de manutenção são menores uma vez que o selo do agitador não existe. Estes dados avalizam o aprofundamento em estudos de viabilidade econômica desse sistema como alternativa ao tradicional.
3. Em ensaios a nível de laboratório, a bomba pneumática pode ser utilizada como alternativa à bomba do sistema "loop" convencional, porém com pressão positiva de hidrogênio.
4. No sistema "Loop" e nas condições utilizadas o índice de refração obtido apresentou boa correlação com o índice de iodo, sendo considerado como análise adequada para acompanhar a reação de hidrogenação.
5. O conteúdo de isômeros *trans*- variou de 10 até 15% para o índice de iodo de referência de 110 mas os ácidos graxos conjugados foram detectados em um teor máximo de 0,04%, indicando que a reação de hidrogenação ocorre diretamente e não via conjugação.
6. O efeito promovido pela elevação da temperatura de reação repercutiu de forma positiva em aspectos como: a velocidade da reação, a seletividade linoléica, a formação de isômeros *trans*- e o nível de gordura sólida formada.
7. A influência exercida pela concentração de catalisador foi mais evidente nos casos de parâmetros como a velocidade da reação, a seletividade preferencial e o teor de gordura sólida. No entanto, com relação a formação de isômeros *trans*- esta influência somente se manifestou a partir do índice de iodo 80.
8. De todas as condições testadas, a que promoveu a transformação dos ácidos graxos C:18 de forma mais rápida e seletiva foi a correspondente à temperatura de 180°C, concentração de catalisador de 0,50% e pressão de

hidrogênio 1,2 bar (teste 3). Apresentando velocidade de reação de 0,64 unidades de índice de iodo / min e seletividade linoléica de 54,17%.

9. Os produtos hidrogenados obtidos apresentaram teor de sólidos que lhes conferem boas características para serem aplicados em fritura, panificação, saladas e elaboração de massas e sorvetes.

A partir da experiência adquirida durante a realização deste trabalho pode-se sugerir:

10. Utilização de catalisador estacionário colocado no tubo difusor o que permitiria um processo contínuo de hidrogenação, eliminando a etapa de filtração (gargalho do processo) e evitando assim problema de fragmentos de catalisador na bomba.
11. Acompanhar o processo de hidrogenação com estudos concomitantes de transferência de massa e de cinética química para conhecer e estabelecer com mais precisão o mecanismo da reação desenvolvido neste tipo de reatores.
12. Produzir novos estudos comparativos com outros sistemas acadêmicos, procurando trabalhar sob as mesmas condições de operação nos sistemas utilizados. Para que se tenha parâmetros que por serem obtidos nas mesmas condições possam ser avaliados entre si.
13. Estudar a possibilidade de aumentar o fluxo do óleo que circula através do sistema para obter maiores vazões de sucção de hidrogênio conseguindo assim, aumentar a velocidade da reação de hidrogenação a valores maiores de 1,0 unidade de índice de iodo / min.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBRIGHT, L. Quantitative measure of selectivity of hydrogenation of triglycerides. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.42, n.3, p.250-253, 1965.
- ALBRIGHT, L. Application of partial hydrogenation theory to the design of commercial reactors for hydrogenating triglyceride oils. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.50, n.7, p.255-259, 1973.
- ALBRIGHT, L. Partial hydrogenation of triglyceride oils: relationship between chemical reactions, physical transfer steps and adsorption steps. In: HASTERT, R. HYDROGENATION: AOCS COLLOQUIUM, 1986. Proceedings. Champaign: AOCS, 1987, cap.2, p.11-29.
- ALLEN, R. Calculation of the linolenic selectivity ratios of hydrogenation catalysts. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.44, n.7, p.466-467, 1967.
- ALLEN, R. Principles and catalysts for hydrogenation of fats and oils. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.55, n.11, p.792-795, 1978.
- ALLEN, R. Hydrogenation. In: SWERN, D. Bailey's industrial oil and fat products. 4.ed. New York: John Wiley & Sons, 1982. v.2, cap.1, p.1-95.
- ALLEN, R. Hydrogenation research. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.63, n.10, p.1328-1332, 1986.
- ALLEN, R. Theory of hydrogenation and isomerization. In: HASTERT, R. HYDROGENATION: AOCS COLLOQUIUM, 1986. Proceedings. Champaign: AOCS, 1987, cap.1, p.1-10.
- ANDERSON & CLAYTON. Compêndio prático de tecnologia e aplicações -óleos e gorduras vegetais-. São Paulo: Divisão de produtos de consumo, 1975, 159p.
- ANDERSSON, K.; HELL, M.; LÖWENDAHL, L.; SCHÖÖN, N. Diffusivities of hydrogen and glyceryl trioleate in cottonseed oil at elevated temperature. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.51, n.4, p.171-173, 1974.

- ANTONIASI, R. Hidrogenação seletiva de óleo de soja: desempenho de catalisadores de níquel e influência das condições de processo. Campinas, 1991. 142p. Tese (Mestre em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- AOCS - Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, 4.ed., 1995.
- ARÉVALO, A. Projeto e desempenho de um reator de recirculação para hidrogenação. Campinas, 1995. 82p. Tese (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- BECKMANN, H. Hydrogenation practice. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.60, n.2, p.282-290, 1983.
- BLÉNKE, H. Loop reactors. Advances in Biochemical Engineering, Berlin, v.13, p.121-214, 1979.
- CARGILL ALIMENTOS. Gorduras hidrogenadas. Catálogo sobre gorduras FRYGILL, FATGILL e CREAMGILL. São Paulo, s.d.; 6p.
- CARLSON, K. Hydrogenation. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.66, n.11, p.1547-1553, 1989.
- CHOI, S.; SUNG, Y.; NAM, H.; RHEE, J. Hydrogenation of soybean oil by nickel/silica catalysts in a rotating packed disk reactor. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.63, n.10, p.1351-1355, 1986.
- CHU, Y.; LIN, L. An evaluation of commercial nickel catalysts during hydrogenation of soybean oil. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.68, n. 9, p.680-683, 1991.
- COENEN, J. Hydrogenation of edible oils. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.53, n.6, p.382-389, 1976.
- COENEN, J. Selectivity in fat hydrogenation. La rivista italiana delle sostanze grasse, Milano, v.58, n.9, p.445-452, 1981.
- DGF - (Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft) Deutsche Einheitsmethoden; zur Untersuchung von fetten, fettprodukten und verwandten stoffen, Stuttgart, 1984.

- DIRIX, C.; van der WIELE, K. Mass transfer in jet loop reactors. Chemical Engineering Science, Oxford, v.45, n.8, p.2333-2340, 1990.
- DRAGUEZ, E.; DEMOULIN, A. Partial hydrogenation of polyunsaturated fatty materials. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.61, n.2, p.195-200, 1984.
- DUTTA, N.; RAGHAVAN K. Mass transfer and hydrodynamic characteristics of loop reactors with downflow liquid jet ejector. Chemical Engineering Journal, Lausanne, v.36, n.4, p.111-121, 1987.
- DUVEEN, V.; STEINHAEUER, R. Ergebnisse aus industriellen BUSS-Wärmerückgewinnungs-Systemen. Fette Seifen Anstrichmittel, Berlin, v.86, n.9, p.522-525, 1984.
- EDVARDSSON, J.; IRANDOUST, S. Reactors for hydrogenation of edible oils. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.71, n.3, p.235-242, 1994.
- EL-SHATTORY, Y.; deMAN; L.; deMAN, J. Evaluation of hydrogenation catalysts activity. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.57, n.12, p.402-404, 1980.
- ERICKSON, D. & M. Hydrogenation and base stock formulation procedures. In: ERICKSON, D.: Practical handbook of soybean processing and utilization. USA AOCS Press, 1995. Cap.13, p.218-238.
- ESTEVEZ, W. Comunicação verbal. Unicamp, 1993.
- FERNÁNDEZ, P. Efectos producidos por la hidrogenación sobre los aceites y grasas comestibles. Ácidos grasos transinsaturados. Contenido en los alimentos. Alimentaria, Madrid, v.38, n.238, p.93-98, 1995.
- FITCH, B. Tools, hydrogenation, interesterification. INFORM, Champaign, v.5, n.6, p.668-678, 1994.
- GARIBAY, M. Practical features in soybean oil hydrogenation. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.58, n.3, p.201-203, 1981.
- GRAY, J.; RUSSELL, L. Hydrogenation catalysts - Their effect on selectivity. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.56, n.1, p.36-56, 1979.

- GREENWOOD, T. Loop reactors for catalytic hydrogenation. Chemical & Industry, London, v.2, p.94-98, 1986.
- GROMPONE, M. Propiedades de los aceites vegetales modificados por hidrogenación, interesterificación y fraccionamiento. Grasas y Aceites, Sevilla, v.43, n.6, p.330-335, 1992.
- HARSHAW CATALYSTS. Fat-Hydrogenation Catalysts. Catálogo sobre Nysel DM3. USA, s.n.t.
- HASTERT, R. Practical aspects of hydrogenation and soybean salad oil manufacture. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.58, n.3, p.169-174, 1981.
- HASTERT R. Cost/ Quality/ Health: The three pillars of hydrogenation. In: ERICKSON, D. Edible fats and oils processing: Basic principles and modern practices. Champaign: AOCS, 1991a, p.142-151.
- HASTERT, R. Hydrogenation. In: WAN, P. Introduction to fats and oils technology. Champaign: AOCS, 1991b, cap.8, p.114-136.
- HUIZENGA, T. Some aspects of analytical control in the soy oil hydrogenation plant. In: A.S.A. SYMPOSIUM OF SOYBEAN PROCESSING, 3, 1983, Antwerpen. Proceedings. Antwerpen, 1983, p.
- ILSEMANN, K.; MUKHERJEE, K. Continuous hydrogenation of fats and fatty acids at short contact times. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.55, n.12, p.892-896, 1978.
- JOHNSTON, A.; VENHORST, H.; COWAN, J.; DUTTON, H. Hydrogenation of linolenate. VIII. Effects of catalyst concentration and of temperature on rate, selectivity and trans formation. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.40, n.7, p.285-286, 1963.
- KLIMMEK, H. Influence of various catalysts poisons and other impurities on fatty acid hydrogenation. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.61, n.2, p.200-204, 1984.
- KORITALA, S. Selective hydrogenation of soybean oil: ultra high pressure and low pressure. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.57, n.1, p.1-5, 1980.

- KORITALA, S., FRANKEL, E. Selective conjugation of soybean esters to increase hydrogenation selectivity. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.58, n.4, p.553-556, 1981.
- KOSEOGLU, S. Soybean oil hydrogenation via a unique reactor. INFORM, Champaign, v.2, n.7, p.631-636, 1991.
- LARSSON, R. Hydrogenation theory: some aspects. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.60, n.2, p.275-281, 1983.
- LEFEVRE, J. Practical experience with nickel catalysts for soy oil hydrogenation. In: A.S.A. SYMPOSIUM OF SOYBEAN PROCESSING, 3, 1983, Antwerpen. Proceedings. Antwerpen, 1983, p.31-40.
- LEUTERITZ, G.; REIMANN, P.; VERGÉRES, P. Loop reactors: better gas/liquid contact. Hydrocarbon Processing, v.6, p.99-100, 1976.
- LIMA, E. Otimização da metodologia para caracterização de constituintes lipídicos e determinação da composição em ácidos graxos e aminoácidos de peixes de água doce. Campinas, 1992. 170 p. Tese (Doutor em Ciências de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- LIPS, L. A influência do catalisador na estrutura da hidrogenação dos óleos comestíveis e ácidos graxos. Óleos & Grãos, Curitiba, v.3, n.13, p.21-29, 1993.
- MALONE, R. Loop reactor technology improves catalytic hydrogenations. Chemical Engineering Progress, New York, v.6, p.53-59, 1980.
- MEHLENBACHER, V. Análisis de grasas y aceites. In: ENCICLOPEDIA DE LA QUÍMICA INDUSTRIAL, tomo 6, Ediciones Urmo, Bilbao, 1970, 637p.
- MOULTON, K.; BEAL, R.; GRIFFIN, E. Hydrogenation of soybean oil with commercial copper-chromite and nickel catalysts: winterization of low-linolenate oils. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.48, n.9, p.499-502, 1971.
- MOUNTS, T. Chemical and physical effects of processing fats and oils. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.58, n.1, p.51A-54A, 1981.
- MUKHERJEE, K.; KIEWITT, I.; KIEWITT, M. Stationary catalysts for the continuous hydrogenation of fats. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.52, n.8, p.282-288, 1975.

- OGAWA, S.; YAMAGUCHI, H.; TONE, S.; OTAKE, T. Gas-Liquid mass transfer in the jet reactor with liquid jet ejector. Journal of Chemical Engineering of Japan, Tokyo, v.16, n.5, p.419-425, 1983.
- OTAKE, T.; TONE, S.; KUBOI, R.; TAKAHASHI, Y.; NAKAO, K. Dispersion of a gas by a liquid-jet ejector. International Chemical Engineering, New York, v.21, n.1, p.72-80, 1981.
- PARTTERSON, H. Hydrogenation of Fats and Oils. New York: Applied Science Publishers, 1983. 310 p.
- PURI, P. Hydrogenation of oils and fats. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.57, n.11, p.850A-854A, 1980.
- RADHAKRISHNAN, V. & MITRA, A. Pressure drop, holdup and interfacial area in vertical two-phase flow of multi-jet ejector induced dispersions. The Canadian Journal of Chemical Engineering, Ottawa, v.62, n.4, p.170-178, 1984.
- RAY, J.; CARR, B. Empirical modeling of soybean oil hydrogenation. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.62, n.8, p.1218-1222, 1985.
- REIMANN, P. Hydrogénation catalytique d'huiles, graisses et acides gras. Oléagineux, Montrouge, v.33, n.2, p.87-90, 1978.
- ROHR, O. Tecnologia e processo de hidrogenação de óleo de mamona. Seus derivados - suas aplicações. Oleos e grãos, Curitiba, v.3, n.12, p.40-44, 1993.
- RUSNAC, L.; FLOAREA, O.; VLADEA, R. Continuous hydrogenation of vegetable oils in reactors equipped with static mixers. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.69, n.4, p.384-386, 1992.
- SCHMUTZLER, O. Hidrogenação. In: MINICURSO SOBRE HIDROGENAÇÃO, Campinas: Laboratório de Óleos e Gorduras, 1994a.
- SCHMUTZLER, O. Processo de hidrogenação I - Sistemas, descrição. In: SEMINÁRIO SOBRE HIDROGENAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS. São Paulo, abril 1994b.
- SCHOLFIELD, C.; BUTTERFIELD, R.; DUTTON H. Calculation of catalysts selectivity in vegetable oil hydrogenation. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.56, n.7, p.664-667, 1979.

- SONNTAG, N. Analytical methods. In: SWERN, D. Bailey's industrial oil and fat products. 4.ed. New York: John Wiley & Sons, 1986, v.3, cap.7, p.407-525.
- SUSU, A.; OGUNYE, A. Nickel-catalyzed hydrogenation of soybean oil: 1. Kinetic, equilibrium and mass transfer determinations. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.58, n.6, p.657-661, 1981.
- UCCIANI, E. The theory of hydrogenation. In: A.S.A. SYMPOSIUM OF SOYBEAN PROCESSING, 3, 1983, Antwerpen. Proceedings. Antwerpen, 1983, p.7-13.
- UNICHEMA. Edible oil hydrogenation. Catálogo sobre catalisadores PRICAT, Gouda, 1992, 28p.
- UROSEVIC, D. Improvement of the Buss loop reactor in the oil and fat industry. In: WORLD CONF. EMERGING TECHNOL. FATS OIL IND. Proceedings, 1986. p.128-132.
- VAN DEN BERGH. Panificação industrial, biscoitos, sorvetes e confeitos. Catálogo sobre gorduras vegetais hidrogenadas SPLENDO. São Paulo: Divisão das indústrias Gessy Lever, s.d.; 7p.
- WAN, P. Properties of fats and oils. In: WAN, P. Introduction to fats and oils Technology. Champaign, AOCS, 1991. cap.2, p.16-49.
- WEISE, M. Plants using new hydrogenation agitator design. INFORM, Champaign, v.3, n.7, p.817-820, 1992.
- WEISS, T. Food oils and their uses. 2a. ed. Connecticut: The AVI Publishing Company, INC, 1983. 310p.
- WISNIAK, J.; ALBRIGHT, L. Hydrogenating cottonseed oil at relatively high pressure. Industrial and engineering chemistry, Washington, v.53, n.5, p.375-380, 1961.
- YAN-HWA CHU, & LI-HUI LIN. An evaluation of commercial nickel catalysts during hydrogenation of soybean oil. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.68, n.9, p.680-683, 1991.