

Universidade Estadual de Campinas

Faculdade de Engenharia Química

Área de Concentração:

Desenvolvimento de Processos Químicos

Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação

Concentração de tocoferóis e fitoesteróis a partir do destilado
desodorizado de óleos vegetais através do processo de destilação molecular

Autora: Vanessa Mayumi Ito

Orientadora: Prof^a Dra. Maria Regina Wolf Maciel

Co-orientador: Dr. César Benedito Batistella

Tese de doutorado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química
como parte dos requisitos exigidos
para a obtenção do título de Doutor
em Engenharia Química.

Campinas, 14 de fevereiro de 2007.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE
- UNICAMP

IT6c	<p>Ito, Vanessa Mayumi Concentração de tocoferóis e fitoesteróis a partir do destilado desodorizado de óleos vegetais através do processo de destilação molecular / Vanessa Mayumi Ito.--Campinas, SP: [s.n.], 2007.</p> <p>Orientadores: Maria Regina Wolf Maciel, César Benedito Batistella Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.</p> <p>1. Vitamina E. 2. Ácidos graxos. 3. Óleo de soja. 4. Planejamento experimental. 5. Óleos e gorduras. 6. Óleo de canola. 7. Óleo de girassol. I. Maciel, Maria Regina Wolf. II. Batistella, César Benedito. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.</p>
------	---

Título em Inglês: Tocopherols and phytosterols concentration from vegetable oil deodorized distillate through molecular distillation process

Palavras-chave em Inglês: Fatty acids, Soya oil, Experimental design, Short path distillation.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora: Carlos Eduardo Calmanovici, Patrícia Fazzio Martins, Gláucia Maria Ferreira Pinto e Elenise Bannwart de Moraes Torres.

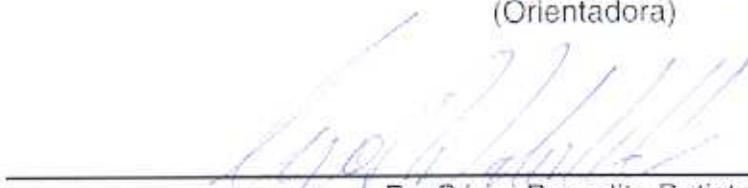
Data da defesa: 14/02/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Tese de doutorado defendida por Vanessa Mayumi Ito e aprovada em 14 de fevereiro de 2007 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel
(Orientadora)



Dr. César Benedito Batistella
(Co-orientador)



Dr. Carlos Eduardo Calmanovici
(Titular)



Prof. Dra. Patrícia Fazzio Martins
(Titular)



Dra. Gláucia Maria Ferreira Pinto
(Titular)



Dra. Elenise Bannwart de Moraes Torres
(Titular)

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia
Química.



Prof.^a Dra. Maria Regina Wolf Maciel

Orientadora

A Estrada

Existe uma estrada,
E essa é a estrada que eu amo.
Eu a escolhi!
Quando trilho essa estrada,
As esperanças brotam
E o sorriso se abre em meu rosto.
Dessa estrada nunca, jamais fugirei.”

Daisaku Ikeda

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, a minhas irmãs Ana Paula e Danielle pela presença constante, me apoiando em todos os momentos da minha vida.

A Prof^a. Dr^a. Maria Regina pela orientação, amizade, pelo aprendizado profissional e pessoal, por todo o apoio fornecido para que esta tese tenha sido realizada.

Ao Dr. César Benedito Batistella pela co-orientação e amizade. Agradeço pelos ensinamentos, por ajudar este trabalho a ser concretizado.

A Patricia Fazzio Martins, pela amizade, por partilhar o seu conhecimento referente à destilação molecular e análises laboratoriais.

A todo o grupo dos laboratórios LDPS/LOPCA. Em especial a Alessandra, André, Caliane, Cristiane, Delba, Edinara, Edvaldo, Elenise, Érika, Felix, Mario, Miria, Mylene, Nívea, Patrícia, Paula, Rodrigo, Suzi, Urso..., pela amizade com quem compartilhei momentos de trabalho e ocasiões como defesas, aniversários, chás de bebe, congressos, despedidas.

Aos amigos da república da Tita: Alex, André, Carla, Dãã..., Fábio, Grace, Jacques, Júnior, Ligia, Lúcia, Maya, Pablo e Willy pela amizade e carinho que dividimos durante todo esse tempo. Alguns conviveram comigo por todo o tempo, outros saíram, sendo substituídos por novos e queridos amigos. Apesar da distância, a amizade continuará.

Aos funcionários e estagiários da FEQ, em especial a Cristiano, Elton, Kelly e Silvana.

Agradeço a FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo apoio financeiro (processo nº 02/07844- 5).

Resumo

Os tocoferóis e fitoesteróis são componentes minoritários presentes em plantas e óleos vegetais. Os tocoferóis apresentam atividades vitamínicas e propriedades antioxidantes. A vitamina E é composta por 4 tocoferóis (α , β , γ e δ) e 4 tocotrienóis (α , β , γ e δ). Os fitoesteróis possuem propriedades anticolesterolêmica e anticarcinogênicas. Uma das principais fontes de tocoferóis e fitoesteróis são os destilados desodorizados de óleos vegetais. Os destilados desodorizados são constituídos de ácidos graxos, triglicerídeos, fitoesteróis, hidrocarbonetos, aldeídos, cetonas, tocoferóis, dentre outros. Neste trabalho foram estudados dois tipos de destiladores moleculares: centrífugo e de filme descendente (agitado). Os destilados desodorizados de óleo de soja, canola e girassol foram processados no destilador molecular de filme descendente. A recuperação de ácidos graxos livres em função da razão entre as vazões das correntes de destilado e de resíduo apresentou o mesmo perfil para os três destilados desodorizados estudados. O destilado desodorizado de óleo de soja, abundante no Brasil, foi processado no destilador molecular centrífugo. O processo de destilação centrífugo foi estudado tanto experimentalmente quanto por simulação. Foi realizado um planejamento fatorial visando analisar o comportamento das variáveis (temperatura do evaporador e vazão de alimentação). Observou-se que ocorre uma maior eliminação de ácidos graxos livres a altas temperaturas do evaporador e baixas vazões de alimentação. Tanto o processo de destilação molecular de filme descendente quanto o centrífugo duplicaram a concentração inicial de tocoferóis. Através do processo de destilações sucessivas triplicou-se a concentração de tocoferóis e, com destilações sucessivas seguidas de uma etapa de cristalização, quaduplicou-se a concentração de tocoferóis em relação à concentração original.

ABSTRACT

Tocopherols and phytosterols are minority compounds present in vegetable oils. Tocopherols show vitaminic activities and antioxidant properties. Vitamin E is composed by four tocopherols (α , β , γ and δ) and four tocotrienols (α , β , γ and δ). The phytosterols have anticholesterolemic and anticarcinogenic properties. The main natural sources of tocopherols and phytosterols are the vegetable oil deodorized distillate (VODD). The deodorized distillates are composed by fatty acids, acylglycerols, sterols, hydrocarbons, aldehydes, ketones and tocopherols. In this work, two kinds of molecular distillation equipments were studied: centrifugal and falling film (wiped). The soybean, canola and sunflower oil deodorized distillates were carried out at falling film molecular distillator. The free fatty acids recovery in function of the Distillation mass/Residue mass ratio shows similar behavior to the three VODDs. Soybean oil deodorized distillate, abundant in Brazil, was chosen to be processed in the centrifugal molecular distiller. This centrifugal molecular distillation process was studied experimental and simulated. The factorial design was carried out to analyze the variable behavior (evaporator temperature and feed flow rate). The free fatty acids elimination occurs at higher evaporator temperatures and lower feed flow rate. The falling film and centrifugal molecular distillation process duplicates the tocopherol concentration. Through successive distillations, the tocopherol concentration was three times higher and with the crystallization, the tocopherol concentration was four times in relation to the original concentration.

Sumário

Agradecimentos	ix
Resumo	xi
Abstract	xiii
Capítulo 1: Introdução e Objetivos desta Tese.....	1
1.1. Introdução.....	3
1.2. Objetivos:.....	5
1.3. Apresentação desta tese de doutorado	6
Capítulo 2: Estado da Arte	9
2.1. Introdução.....	11
2.2. Óleos vegetais	11
2.3. Óleo de soja.....	12
2.4. Óleo de canola.....	15
2.5. Óleo de girassol.....	16
2.6. Óleo de abacate	18
2.7. Processo de refino.....	19
2.8. Destilado desodorizado de óleos vegetais (DDOV).....	25
2.9. Ácidos graxos	27
2.10. Triglicerídeos	32
2.11. Tocoferóis	33
2.12. Fitoesteróis	38
2.13. Outros componentes	41
2.14. Conclusão.....	42
Capítulo 3: Processos de Separação de Tocoferóis e Fitoesteróis	43

3.1.	Introdução.....	45
3.2.	Descrição dos processos de separação	45
3.3.	Destilação molecular	47
3.3.1.	Aplicações da destilação molecular	50
3.4.	Destilador molecular centrífugo	53
3.4.1.	Equipamento.....	54
3.4.2.	O processo da destilação molecular	57
3.5.	Destilador molecular de filme descendente	58
3.5.1.	Equipamento.....	59
3.5.2.	O processo da destilação.....	61
3.6.	Conclusão.....	62
	Capítulo 4: Materiais e Métodos	63
4.1.	Introdução.....	65
4.2.	Materiais	65
4.3.	Métodos Analíticos	66
4.3.1.	Determinação de ácidos graxos livres – AOCS Ca 5a -40....	66
4.3.1.1.	Procedimento Analítico.....	66
4.3.2.	Determinação de ácidos graxos.....	68
4.3.2.1.	Padrões	69
4.3.2.2.	Equipamentos e condições operacionais	69
4.3.2.3.	Identificação dos tempos de retenção	71
4.3.2.4.	Procedimento de transesterificação	73
4.3.3.	Tocoferóis	73
4.3.3.1.	Equipamentos e condições operacionais	74
4.3.3.2.	Padrões	75

4.3.3.3.	Curvas de calibração	75
4.3.3.4.	Preparação das amostras	76
4.3.4.	Fitoesteróis	76
4.3.4.1.	Equipamento e condições operacionais.....	77
4.3.4.2.	Padrões	78
4.3.4.3.	Preparação das soluções padrão	78
4.3.4.4.	Preparação das amostras	78
4.3.4.5.	Curvas de calibração	79
4.4.	Conclusão.....	80
	Capítulo 5: Caracterização das Matérias-primas.....	81
5.1.	Introdução.....	83
5.2.	Caracterização das matérias-primas	83
5.2.1.	Caracterização das amostras de DDOVs utilizadas no processo de destilação molecular de filme descendente	83
5.2.2.	Caracterização da amostra de DDOS utilizada no processo de destilação molecular centrífuga.....	84
5.3.	Caracterização dos ácidos graxos dos DDOVs.....	85
5.4.	Conclusão.....	89
	Capítulo 6: Estudo da Desacidificação dos DDOVs por meio da Destilação Molecular de Filme Descendente	91
6.1.	Introdução.....	93
6.2.	Definição de “ <i>Split ratio</i> ”	94
6.3.	Sistema DDOS	94
6.4.	Sistema DDOG	102
6.5.	Sistema DDOC	110

6.6.	Comparação entre os três destilados desodorizados de óleos vegetais	116
6.7.	Conclusão.....	117
	Capítulo 7: Estudo Experimental da Destilação Molecular Centrífuga	119
7.1.	Introdução.....	121
7.2.	Planejamento experimental	121
7.2.1.	Estudo do efeito da temperatura no evaporador e da vazão de alimentação na porcentagem de massa destilada em relação à vazão de alimentação	122
7.2.2.	Estudo do efeito da porcentagem de AGL nas correntes de destilado e resíduo.....	127
7.2.2.1.	Corrente de destilado	128
7.2.2.2.	Corrente de resíduo.....	131
7.2.3.	Estudo do efeito da porcentagem de tocoferóis totais nas correntes de destilado e resíduo.....	135
7.2.3.1.	Porcentagem de tocoferóis na corrente de destilado ...	135
7.2.3.2.	Porcentagem de tocoferóis na corrente de resíduo.....	139
7.2.4.	Estudo do efeito da temperatura no evaporador e da vazão de alimentação na concentração de fitoesteróis	142
7.3.	Dados experimentais variando a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação.....	145
7.3.1.	Resultados experimentais.....	145
7.4.	Conclusão.....	154
	Capítulo 8: Simulação do Processo de Destilação Molecular Centrífugo utilizando o Simulador DISMOL	155
8.1.	Introdução.....	157

8.2.	Dismol: Estimativa de parâmetros	157
8.2.1.	Estimativa das propriedades do sistema DDOS	159
8.2.2.	Simulações do sistema DDOS no DISMOL utilizando o destilador molecular centrífugo	163
8.3.	Conclusão.....	172
Capítulo 9: Processo Alternativo para a Concentração de Matéria Insaponificável.....		173
9.1.	Introdução.....	175
9.2.	Processo de eliminação do DDOS através da destilação molecular em cascata.....	175
9.3.	Cristalização dos fitoesteróis do destilado desodorizado quimicamente modificado	182
9.3.1.	Resultados	185
9.4.	Desempenho comparativo dos destiladores moleculares centrífugo e de filme descendente.....	188
9.5.	Análise conjunta de tocoferóis e fitoesteróis.....	191
Resultados preliminares da análise conjunta de tocoferóis e fitoesteróis		191
9.6.	Fontes naturais potenciais de tocoferóis e fitoesteróis	194
9.7.	Questões operacionais importantes	195
9.8.	Conclusão.....	196
Capítulo 10: Conclusões, Sugestões e Produção Bibliográfica.....		197
10.1.	Conclusões	199
10.2.	Sugestões para trabalhos futuros	200
10.3.	Produção bibliográfica	201
10.3.1.	Trabalhos completos em periódicos.....	201

10.3.2. Trabalhos completos apresentados em eventos.....	201
10.3.3. Resumos apresentados em eventos.....	202
Capítulo 11: Referências Bibliográficas.....	205
ANEXO.....	219
Planejamento Experimental.....	221
Tipos de planejamento de experimentos	223
Análise de variância (ANOVA)	226
Metodologia de superfície de resposta	228

Lista de figuras

Figura 2.1: Curvas de pressão de vapor para alguns dos compostos removidos por desodorização de óleos vegetais. As curvas representam: 1: 2-nonanona; 2: 2-undecanona; 3: 2-tridecanona; 4: undecanona; 5: tridecadieno; 6: hexadecadieno; 7: nonadecadieno; 8: tricosadieno; 9: 1-pentadeceno; 10: 1-nonadeceno; 11: tetracosano; 12: hexacosano; 13: ácido láurico; 14: ácido mirístico; 15: ácido palmítico; 16: ácido esteárico; 17: 1,8-pentadecadieno; 18: 1-nonadeceno, respectivamente.	22
Figura 2.2: Processo de refino dos óleos vegetais.....	23
Figura 2.3: Fórmula estrutural do ácido linoleico.....	29
Figura 2.4: Reação de formação do triglicerídeo.....	33
Figura 2.5: Fórmula estrutural do tocoferol	34
Figura 2.6: Fórmula estrutural do tocotrienol.....	34
Figura 2.7: Estrutura química de fitoesterol.....	38
Figura 2.8: Estrutura química dos principais fitoesteróis presentes nos óleos vegetais.....	40
Figura 3.1: Foto do destilador molecular centrífugo	53
Figura 3.2: Esquema do módulo do destilador molecular centrífugo.....	54
Figura 3.3 : Esquema do destilador molecular centrífugo (Batistella, 1999).	55
Figura 3.4 : Fluxos de materiais do destilador centrífugo (Batistella, 1999).	55
Figura 3.5: Módulo do equipamento de destilação molecular de filme descendente modelo KDL 5 GmbH, UIC.....	58
Figura 4.1: Cromatógrafo a gás Varian, modelo Star 3600 cx.....	70
Figura 4.2: Cromatograma de uma solução padrão de ésteres metílicos. Legenda: 1- Caproato de metila, 2- Caprilato de metila, 3- Caprato de metila, 4- Laurato de metila, 5- Miristato de metila, 6-Palmitato de metila, 7- Estearato de metila, 8- Oleato de metila, 9- Linoletato de metila, 10- Eicosonato de metila e 11- Docosonoato de metila.....	72

Figura 4.3: Unidade de análise por CLAE, com os três detectores ao fundo e a bomba de alimentação	75
Figura 4.4: Cromatograma padrão para a composição de fase móvel ACN:H ₂ O (76:24) com a rampa de vazão desenvolvida para esta análise.	79
Figura 5.1: Cromatograma do Destilado Desodorizado de Óleo de Soja (DDOS)	86
Figura 5.2: Cromatograma do Destilado Desodorizado de Óleo de Girassol (DDOG)	86
Figura 5.3: Cromatograma do Destilado Desodorizado de Óleo de Canola (DDOC)	87
Figura 6.1: Vazão da corrente de destilado versus temperatura do evaporador ...	95
Figura 6.2: Vazão da corrente de resíduo versus temperatura do evaporador	97
Figura 6.3: Razão D/F versus temperatura do evaporador e vazão de alimentação	98
Figura 6.4: Porcentagem de ácidos graxos livres no destilado em função da vazão de alimentação e temperatura.....	99
Figura 6.5: Porcentagem de ácidos graxos livres no resíduo versus vazão de alimentação e temperatura.....	99
Figura 6.6: Eliminação de AGL na corrente de destilado em função da temperatura do evaporador e da vazão de alimentação.	100
Figura 6.7: Teor de tocoferóis na corrente de resíduo em função da vazão de alimentação e temperatura.....	101
Figura 6.8: Recuperação de tocoferóis na corrente de resíduo em função da vazão de alimentação e temperatura.....	101
Figura 6.9: Vazão da corrente de destilado versus temperatura do evaporador .	104
Figura 6.10: Vazão da corrente de resíduo versus temperatura do evaporador .	105
Figura 6.11: Razão D/F em função da temperatura do evaporador	105
Figura 6.12: Razão R/F em função da vazão de alimentação	106

Figura 6.13: Porcentagem de ácidos graxos livres no destilado versus vazão de alimentação e temperatura do evaporador.....	107
Figura 6.14: Porcentagem de ácidos graxos livres no resíduo versus vazão de alimentação e temperatura do evaporador.....	108
Figura 6.15: Porcentagem de ácidos graxos livres na corrente de destilado em função da razão D/R	109
Figura 6.16: Eliminação de ácidos graxos livres na corrente de destilado em função da razão D/R	110
Figura 6.17: Vazão da corrente de destilado em função da temperatura do evaporador	112
Figura 6.18: Vazão da corrente de resíduo em função da vazão de alimentação.....	112
Figura 6.19: Razão D/F em função da vazão de alimentação e da temperatura do evaporador	113
Figura 6.20: Razão R/F em função da vazão de alimentação e da temperatura do evaporador	113
Figura 6.21: Porcentagem de ácidos graxos livres (ácido oleico) no destilado em função da vazão de alimentação e temperatura do evaporador	114
Figura 6.22: Porcentagem de ácidos graxos livres no resíduo em função da vazão de alimentação e temperatura no evaporador.....	115
Figura 6.23: Teor de ácidos graxos livres na corrente de destilado em função da razão D/R.....	115
Figura 6.24: Eliminação de ácidos graxos livres na corrente de destilado em função da razão D/R.	116
Figura 6.25: Eliminação de AGL na corrente de destilado em função da razão D/R	117
Figura 7.1: Comparação das previsões do modelo com os valores observados.	125
Figura 7.2: Superfície de resposta do modelo quadrático	125
Figura 7.3: Superfície de contorno	126

Figura 7.4: Comparação das previsões do modelo com os valores observados.	129
Figura 7.5: Superfície de resposta do modelo quadrático	130
Figura 7.6: Superfície de contorno	130
Figura 7.7: Comparação das previsões do modelo com os valores observados.	133
Figura 7.8: Superfície de resposta do modelo quadrático	133
Figura 7.9: Superfície de contorno do modelo quadrático	134
Figura 7.10: Comparação das previsões do modelo com os valores observados	137
Figura 7.11: Superfície de resposta do modelo quadrático.	137
Figura 7.12: Superfície de contorno	138
Figura 7.13: Comparação das previsões do modelo com os valores observados	140
Figura 7.14: Superfície de resposta do modelo quadrático	141
Figura 7.15: Superfície de contorno para o modelo quadrático.....	141
Figura 7.16: Comparação das previsões do modelo com os valores observados	144
Figura 7.17: Superfície de resposta do modelo quadrático	144
Figura 7.18: Superfície de contorno do modelo quadrático.....	145
Figura 7.19: Razão D/F em função da temperatura do evaporador	147
Figura 7.20: Razão R/F em função da temperatura do evaporador	148
Figura 7.21: Porcentagem de AGL na corrente de destilado em função da temperatura do evaporador.....	148
Figura 7.22: Porcentagem de AGL na corrente de resíduo em função da temperatura do evaporador.....	149
Figura 7.23: Recuperação de ácidos graxos livres na corrente de destilado em função da razão D/R	150

Figura 7.24: Teor de tocoferóis totais na corrente de destilado em função da temperatura do evaporador.....	151
Figura 7.25: Porcentagem de tocoferóis totais na corrente de resíduo em função da temperatura do evaporador.....	152
Figura 7.26: Recuperação de tocoferóis na corrente de resíduo em função da razão D/R.....	152
Figura 7.27: Condição otimizada para maximizar a recuperação de AGL na corrente de destilado e maximizar a recuperação de tocoferóis na corrente de resíduo.	153
Figura 7.28: Concentração de tocoferóis totais em relação à razão D/R	154
Figura 8.1: Recuperação dos componentes do DDOS na corrente de destilado à vazão de alimentação de 3,3 g/min.....	165
Figura 8.2: Recuperação dos componentes do DDOS na corrente de resíduo à vazão de alimentação de 3,3 g/min.....	166
Figura 8.3: Recuperação dos componentes do DDOS na corrente de destilado à vazão de alimentação de 5 g/min.....	166
Figura 8.4: Recuperação dos componentes do DDOS na corrente de resíduo à vazão de alimentação de 5,0 g/min.....	167
Figura 8.5: Recuperação dos componentes na corrente de destilado à vazão de alimentação de 6,7 g/min.	168
Figura 8.6: Recuperação dos componentes do DDOS na corrente de resíduo à vazão de alimentação de 6,7 g/min.....	168
Figura 8.7: Recuperação de ácidos graxos livres na corrente de destilado	169
Figura 8.8: Porcentagem de tocoferóis totais recuperados na corrente de resíduo	170
Figura 8.9: Porcentagem de fitoesteróis totais recuperados na corrente de resíduo	170
Figura 8.10: Recuperação de AGL em função da razão D/R	171

Figura 8.11: Recuperação de tocoferóis em função da razão D/R.....	172
Figura 9.1: Esquema das etapas de destilações moleculares em cascata	176
Figura 9.2: Eliminação de ácidos graxos livres em função do número de redestilações	177
Figura 9.3: Porcentagem de AGL recuperado em função das etapas de redestilação.....	178
Figura 9.4: Concentração de tocoferóis em cada etapa de redestilação usando DDOS.....	179
Figura 9.5: Teor de ácidos graxos livres em função do número de redestilações.....	180
Figura 9.6: Porcentagem de AGL recuperado em função das etapas de redestilação.....	181
Figura 9.7: Concentração de tocoferóis em cada etapa de redestilação usando DDOS.....	182
Figura 9.8: Recuperação de ácidos graxos livres em função da razão D/R.....	189
Figura 9.9: Recuperação de tocoferóis em função da razão D/R.....	190
Figura 9.10: Cromatograma da amostra da matéria bruta DDOS (1, δ -tocoferol; 2, γ -tocoferol; 3, campesterol; 4, α -tocoferol; 5, estigmasterol; 6, β -sitosterol e 7, esqualeno)	192
Figura 9.11: Cromatograma do produto obtido na corrente de resíduo da etapa 4 de redestilação a 130 °C (1, δ -tocoferol; 2, γ -tocoferol; 3, campesterol; 4, α -tocoferol; 5, estigmasterol; 6, β -sitosterol e 7, esqualeno)	193

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Principais vegetais oleaginosos e seus respectivos conteúdos de óleo.	12
Tabela 2.2: Composição da soja (Erickson <i>et al.</i> , 1980)	13
Tabela 2.3: Composição média para óleos bruto e refinado de soja, (Erickson <i>et al.</i> , 1980).	14
Tabela 2.4: Propriedades físicas do óleo de soja (Erickson <i>et al.</i> , 1980)	15
Tabela 2.5: Propriedades físicas do óleo de canola (Eskin <i>et al.</i> , 1996)	15
Tabela 2.6: Composição do óleo de canola (Eskin <i>et al.</i> , 1996).....	16
Tabela 2.7: Propriedades físicas do óleo de girassol (Eskin <i>et al.</i> , 1996).	16
Tabela 2.8: Quantidade de tocoferóis nos óleos vegetais (Eskin <i>et al.</i> , 1996).	17
Tabela 2.9: Quantidade de fitoesteróis nos óleos vegetais (Eskin <i>et al.</i> , 1996).	18
Tabela 2.10: Propriedades físicas do óleo de abacate.....	19
Tabela 2.11: Composição do óleo de soja nas diferentes etapas do processo de refino (Gutfinger e Letan, 1974a).	25
Tabela 2.12: Composição média dos principais componentes de destilados de desodorizados.	26
Tabela 2.13: Composição de óleo bruto e destilados desodorizados de óleos vegetais.....	27
Tabela 2.14: Nomenclatura de ácidos graxos	30
Tabela 2.15: Comparação dos maiores ácidos graxos em alguns óleos vegetais (Pryde, 1980)	32
Tabela 2.16: Diferentes fórmulas estruturais dos isômeros de tocoferol.....	35
Tabela 2.17: Bioatividade relativa dos oito membros de tocoferol e tocotrienóis com atividade vitamínica.	35
Tabela 2.18: Efeitos do processamento na quantidade de tocoferol no óleo de soja (Jung <i>et al.</i> , 1989)	37

Tabela 2.19: Concentração de fitoesteróis livres e esterificados em óleos vegetais (mg/100g).....	41
Tabela 4.1: Variação de ácidos graxos livres, volume de álcool e concentração da solução alcalina (AOCS, Ca 5 ^a -40)	67
Tabela 4.2: Tempo de retenção (t_R) e tempo de retenção relativo (t_{RR}) dos ésteres metílicos	72
Tabela 4.3: Curva de calibração para a determinação de tocoferóis	76
Tabela 4.4: Rampa utilizada na análise de fitoesteróis.	78
Tabela 4.5: Curva de calibração.....	79
Tabela 5.1: Teor das amostras de DDOS, DDOG e DDOC	84
Tabela 5.2: Teor da amostra de DDOS	85
Tabela 5.3: Composição graxa dos DDOVs obtida através de cromatografia a gás.	88
Tabela 6.1: Dados experimentais para as correntes de produtos obtidas.....	96
Tabela 6.2: Dados experimentais para o sistema DDOG.....	103
Tabela 6.3: Dados experimentais para o sistema DDOC	111
Tabela 7.1: Níveis utilizados no planejamento experimental para os fatores Q e T.	122
Tabela 7.2: Matriz do planejamento fatorial completo com pontos axiais e as respostas.....	123
Tabela 7.3: ANOVA para o modelo de segunda ordem ajustado aos dados experimentais da destilação molecular do DDOS.	124
Tabela 7.4: Validação dos resultados através de dados experimentais.....	126
Tabela 7.5: Combinação dos códigos de níveis para o planejamento fatorial completo com pontos axiais e a porcentagem de AGL nas correntes de destilado e de resíduo.....	127

Tabela 7.6: ANOVA para o modelo de segunda ordem ajustado aos dados experimentais da destilação molecular do DDOS.....	129
Tabela 7.7: Validação dos resultados através de dados experimentais.....	131
Tabela 7.8: ANOVA para o modelo de segunda ordem ajustado aos dados experimentais da destilação molecular do DDOS.....	132
Tabela 7.9: Validação dos resultados através de dados experimentais.....	134
Tabela 7.10: Matriz do planejamento fatorial completo com pontos axiais e as respostas % de tocoferóis totais nas correntes de destilado e de resíduo...	135
Tabela 7.11: ANOVA para o modelo de segunda ordem ajustado aos dados experimentais da destilação molecular do DDOS.....	136
Tabela 7.12: Validação dos resultados através de dados experimentais.....	138
Tabela 7.13: ANOVA para o modelo de segunda ordem ajustado aos dados experimentais da destilação molecular do DDOS para a resposta % toco na corrente de resíduo	139
Tabela 7.14: Validação dos resultados através de dados experimentais.....	142
Tabela 7.15: Matriz do planejamento fatorial completo com pontos axiais e a porcentagem de fitoesteróis na corrente de resíduo	142
Tabela 7.16: ANOVA para o modelo de segunda ordem ajustados aos dados experimentais da destilação molecular do DDOS	143
Tabela 7.17: Dados para os experimentos realizados na faixa estudada	146
Tabela 8.1: Propriedades físicas do destilado desodorizado de óleo de soja determinadas a partir da criação dos componentes hipotéticos no Hysys...	161
Tabela 8.2: Dados de entrada do simulador DISMOL.....	163
Tabela 8.3: Composição do DDOS	164
Tabela 8.4: Composição do DDOS em relação aos ácidos graxos livres	164
Tabela 9.1: Redestilações a 130°C e 220°C	177
Tabela 9.2: Redestilações variando a temperatura do evaporador.....	180

Tabela 9.3: Características do DDOS bruto e do modificado (Martins, 2006)	185
Tabela 9.4: Composição da corrente de resíduo da etapa 4 da redestilação	186
Tabela 9.5: Características da cristalização	188
Tabela 9.6: Comparação entre os processos estudados	190
Tabela 9.7: Características físico-químicas e composicionais	194
Tabela 1: Tabela de análise de variância para o ajuste, pelo método dos mínimos quadrados de um modelo linear nos parâmetros. n_i = número de repetições no nível i ; m = número de níveis distintos da variável independente; $n = \sum n_i$ =número total de observações; p = número de parâmetros do modelo.....	226

Nomenclatura

A: Coeficiente da pressão de vapor

AGL: Ácidos Graxos Livres

AR: Reservatório de alimentação

B: Coeficiente da pressão de vapor

BO: Bomba da alimentação

C: Coeficiente da pressão de vapor

Co: Concentração

CG: Cromatografia a gás

CLAE: Cromatografia líquida de alta eficiência

CO: Resíduo

D: Vazão da corrente de destilado

$D_{A,B}$: Difusividade mássica

DAG: Diglicerídeo

DDOC: Destilado desodorizado do óleo de canola

DDOG: Destilado desodorizado do óleo de girassol

DDOS: Destilado desodorizado do óleo de soja

DDOV: Destilado desodorizado de óleo vegetal

DE: Destilado

DIF: Bomba difusora

DM: Destilador molecular

DMC: Destilado molecular centrífugo

F: Vazão de alimentação

FID: Detector de ionização de chama

Fito: Fitoesteróis totais

L: Livre percurso médio

MQ_{ep} : Média quadrática do erro puro

MQ_{faj} : Média quadrática da falta de ajuste

MQ_r : Média quadrática dos resíduos

MQ_R : Média quadrática da regressão

n: Número de graus de liberdade

N: Normalidade

P: Pressão

P: Indicador de pressão

P_c : Pressão crítica

PM: Peso molecular

PI: Indicador de pressão

P_c : Pressão crítica

Q: Vazão de alimentação

R: Vazão da corrente de resíduo

S: Solvente

SQ_{ep} : Soma quadrática do erro puro

SQ_{faj} : Soma quadrática da falta de ajuste

SQ_r : Soma quadrática dos resíduos

SQ_R : Soma quadrática da regressão

SQ_T : Soma quadrática total

T: Temperatura

T: Temperatura do evaporador

T_c : Temperatura crítica

TAG: Triglicerídeos

TI: Indicador de temperatura

Toco: Tocoferóis totais

TR: Trap

t_R : Tempo de retenção

t_{RR} : Tempo de retenção relativo

V_c : Volume crítico

VA: Bomba mecânica

x: Fração mássica

α : ponto axial

α -T: alfa tocoferol

α -3T: alfa tocotrienol

β -T: beta tocoferol

β -3T: beta tocotrienol

γ -T: gama tocoferol

γ -3T: gama tocotrienol

δ -T: delta tocoferol

δ -3T: delta tocotrienol

ω : Fator acêntrico

Capítulo 1: Introdução e Objetivos desta Tese

1.1. Introdução

Segundo a resolução ANVISA nº 270, de 22 de setembro de 2005, óleos e gorduras vegetais são produtos constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos de espécie(s) vegetal(is). Podem conter pequenas quantidades de outros lipídeos como fosfolipídeos, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres naturalmente presentes no óleo ou na gordura. A distinção entre óleos e gorduras reside exclusivamente na sua aparência física. As gorduras exibem aspecto sólido ou pastoso e os óleos, líquido. A temperatura de 25 °C é considerada o limite inferior para o ponto de fusão de gorduras. Os óleos possuem ponto de fusão abaixo desta temperatura.

Óleos e gorduras comestíveis são compostos, principalmente, de triglicerídeos (ésteres compostos por uma molécula de glicerol e três moléculas de ácidos graxos). Os óleos vegetais representam cerca de 70% da demanda mundial de óleos e ácidos graxos. Cerca de 80% dos óleos vegetais são usados em alimentos (óleo para saladas, óleo para frituras, maioneses e margarinas). Os 20% restantes são dirigidos para aplicações industriais que incluem detergentes, cosméticos, lubrificantes, tintas, vernizes e plásticos (Hatye, 1989 apud Ribeiro *et al.*, 2005). De acordo com Eitenmiller (1997), os óleos de soja e de palma são responsáveis por 29 e 21%, respectivamente, do mercado mundial de óleos vegetais.

A soja domina o mercado de proteínas e óleos vegetais apesar da competição com outros óleos. O óleo de soja é mais barato que, por exemplo, os óleos de milho e de girassol. Apresenta como vantagens a alta quantidade de ácido linoleico e uma baixa quantidade de ácidos graxos saturados. O óleo de soja bruto, devido à sua alta escala de produção, é fonte para muitas aplicações industriais como fosfolipídios (lecitinas e cefalinas), tocoferóis (vitamina E), fitoesteróis e recuperação de ácidos graxos (Sonntag, 1985).

Os tocoferóis são de grande importância na nutrição humana e animal por apresentarem atividade vitamínica, comumente denominada de vitamina E. Estes compostos são de interesse em ciência e tecnologia de alimentos por sua ação antioxidante e, também, por possuírem aplicabilidade industrial em farmacos e em cosméticos. Suas peculiaridades fazem com que estes compostos mereçam a atenção científica e tecnológica como se encontra evidenciado pela crescente bibliografia. Os tocoferóis possuem propriedades antioxidantes (principalmente, o α -tocoferol) maiores em relação aos antioxidantes artificiais. Os antioxidantes bloqueiam alguns dos danos causados por subprodutos tóxicos produzidos quando o organismo transforma os alimentos em energia ou combate infecções. Esses subprodutos são os principais responsáveis por enfermidades relacionadas ao processo de oxidação lipídica, como câncer, doenças cardiovasculares, artrite, mal de Alzheimer e cataratas (Stampfer *et al.*, 1993; Quancheng *et al.*, 2004). Assim sendo, a utilização de tocoferóis vem aumentando consideravelmente em alimentos (fonte de vitamina E e antioxidante), em cosméticos (fonte de vitamina em cremes para pele e como antioxidantes nas formulações cosméticas) e na indústria farmacêutica. Citando um exemplo, em formulações de cremes para rosto, sua composição é aproximadamente 3%.

Uma das fontes de tocoferóis com potencial industrial aproveitável é um dos resíduos da indústria de óleo de soja: o destilado desodorizado. Através do processo de desodorização, se obtém um óleo de sabor neutro e um resíduo oleoso rico em vitamina E. A comercialização destes produtos vem aumentando, consideravelmente, amparado pelo novo estilo de vida e restrições ambientais e governamentais. O Destilado Desodorizado de Óleo de Soja (DDOS), tem um valor próximo a R\$ 2,50/kg (US\$ 1,00/kg) com um teor de 8 a 12 % de tocoferol. Após a concentração de tocoferol para níveis entre 30 e 50%, obtém-se um valor mínimo de US\$ 20,00/kg (Henkel, 1996), sem considerar os fitoesteróis recuperados.

Os fitoesteróis, da mesma forma que os tocoferóis, têm ganhado importância em três aplicações: seu uso como substâncias hipocolesterolêmicas

(como remédios, ou adicionados em margarinas), como matéria-prima para a produção de corticóides, contraceptivos, hormônios sexuais, diuréticos e vitamina D (Balazs, 1987) e para a formulação de cosméticos para promover melhor elasticidade da pele, maciez e umidade.

1.2. Objetivos:

O presente trabalho de tese tem, como objetivo principal, estudar a separação e concentração de tocoferóis e fitoesteróis por meio do processo de destilação molecular a partir do destilado desodorizado de óleos vegetais, com o intuito de obter concentrados com qualidade para serem aplicados em indústrias alimentícias, de cosméticos e farmacêuticas.

Objetivos específicos:

- Obtenção da matéria-prima (destilado de desodorização de óleos vegetais) nas indústrias de refino de óleo, como o destilado desodorizado de óleo de soja, girassol e canola.
- Caracterização da matéria-prima com determinação da quantidade de tocoferóis, fitoesteróis e ácidos graxos livres cujas concentrações de seus constituintes permitirão definir as melhores rotas e condições de processo a serem seguidas;
- Seleção das matérias-primas que apresentem teores de tocoferóis e de fitoesteróis de acordo com os objetivos e processos propostos, buscando a melhor matéria-prima para obter os produtos de maior interesse;
- Determinação das condições e seqüências operacionais da destilação molecular para a obtenção de tocoferóis e fitoesteróis através de testes pilotos e do simulador DISMOL;
- Aplicação da metodologia de planejamento de experimentos visando à otimização do processo de destilação molecular centrífuga;

- Concentração dos compostos em estudo de forma a se obter tocoferóis e fitoesteróis isentos de compostos como ácidos graxos livres, hidrocarbonetos, etc;
- Desenvolvimento de processos alternativos para a obtenção de concentrados de tocoferóis e fitoesteróis como a cristalização e destilações sucessivas;
- Comparação entre os processos de destilação molecular de filme descendente e centrífugo.

Em Martins (2006) foi estudado o processo de destilação molecular de filme descendente. O trabalho abordou diversas estratégias para a eliminação tanto de glicerídeos quanto de ácidos graxos livres visando à concentração de tocoferóis. Esta tese complementa o estudo anterior no sentido de estudar o processo de destilação molecular centrífugo e comparar os dois processos de destilação molecular com o objetivo de separar e concentrar tocoferóis e fitoesteróis a partir dos destilados desodorizados de óleos vegetais.

Em Torres (2004), foi simulado o processo de destilação molecular de filme descendente e centrífugo. Além da comparação com o processo de extração supercrítica.

1.3. Apresentação desta tese de doutorado

No Capítulo 2, serão apresentados os óleos vegetais, o processo de refino, definição dos principais componentes dos óleos vegetais.

No Capítulo 3, será apresentada a descrição do processo de destilação molecular centrífugo e de filme descendente.

No Capítulo 4, serão apresentados os materiais e métodos utilizados para caracterização dos destilados desodorizados e dos produtos obtidos através do processo de destilação molecular.

No Capítulo 5, será apresentada a caracterização das matérias-primas estudadas neste trabalho de tese.

No Capítulo 6, será apresentado um estudo dos DDOV (soja, canola e girassol) através do processo de destilação molecular de filme descendente (agitado).

No Capítulo 7 será apresentado o estudo do DDOS utilizando o destilador molecular centrífugo. Foi realizado o planejamento fatorial completo com pontos axiais e um estudo experimental para o DDOS para diversas temperaturas do evaporador e vazões de alimentação.

No Capítulo 8, será apresentada a descrição do simulador DISMOL, estimativa de parâmetros e de propriedades dos componentes do DDOS e as simulações do processo.

No Capítulo 9, além de um estudo comparativo dos dois equipamentos utilizados, também será apresentado o processo de desacidificação do DDOS através da destilação molecular em cascata podendo ser seguida ou não da etapa de cristalização.

No Capítulo 10, serão apresentados as conclusões, sugestões e artigos publicados.

Capítulo 2: Estado da Arte

2.1. Introdução

Neste capítulo serão descritos os óleos vegetais (composição padrão e propriedades físicas), o processo de refino de óleos vegetais, a etapa de desodorização e seu subproduto: o destilado desodorizado de óleos vegetais, além dos componentes dos óleos vegetais (ácidos graxos, glicerídeos, tocoferóis, fitoesteróis). Os tocoferóis e fitoesteróis possuem alto valor agregado.

2.2. Óleos vegetais

Tanto as gorduras, como as proteínas e os carboidratos, são constituintes essenciais de todas as formas vivas e, portanto, potencialmente, todos os vegetais, animais e microorganismos são fontes desses produtos. Contudo, quando está em foco o aproveitamento econômico, o fator disponibilidade prevalece. Para ser industrialmente aproveitada, a matéria-prima deve apresentar um conteúdo de óleo superior a 12%, além de ser abundante. Isso restringe as fontes viáveis de óleos e gorduras (Hartman e Esteves, 1982). Sementes, polpa de frutos e gérmen de cereais são exemplos de fontes de óleos vegetais; já suínos, bovinos, sardinha e baleia são fontes de óleos animais. O óleo bruto extraído das sementes necessita de tratamentos adicionais para ser convertido em um produto estável, nutritivo e com sabor agradável que possa ser utilizado na indústria alimentícia. O conjunto destes tratamentos adicionais é denominado refino, que inclui as etapas de degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização. A Tabela 2.1 mostra as principais fontes oleaginosas, seus respectivos conteúdos de óleo e a sua produção mundial.

Tabela 2.1: Principais vegetais oleaginosos e seus respectivos conteúdos de óleo.

Material oleaginoso	Conteúdo de óleo ^a (%)	Produção mundial total ^b (Milhões toneladas)	Produção mundial de óleos ^b (Milhões toneladas)
Babaçu	60 – 65	n.d.	n.d.
Gergelim	50 – 55	n.d.	n.d.
Polpa de palma (dendê)	45 – 50	n.d.	34,28
Caroço de palma (dendê)	n.d.	9,55	4,17
Girassol	35 – 45	29,82	10,40
Oliva	25 – 30		2,28
Algodão	18 – 20	42,49	4,73
Soja	18 – 20	222,76	34,00
Canola	n.d.	46,68	16,21

^a Hartman e Esteves, 1982 e ^b USDA, 2006.

n.d. não disponível

2.3. Óleo de soja

A soja, *Glycine Max* (L) Merr, é uma planta leguminosa da subfamília *papilionoideae*. A soja é originária da China e seus primeiros usos pelo homem datam do século XV a.C. No Brasil, a produção de soja iniciou-se na década de 50 no Rio Grande do Sul. Os maiores produtores mundiais são, respectivamente, Estados Unidos, Brasil e Argentina. A safra brasileira 2005/06 foi de 58,5 milhões de toneladas com produção de 5,65 milhões de toneladas de óleo ao lado de 23,17 milhões de toneladas de farelo para ração animal (USDA, 2006).

O óleo de soja é utilizado nas indústrias metalúrgica, alimentícia e cosmética. A vantagem do óleo de soja em relação a outros óleos vegetais está na

alta qualidade, no baixo custo, na presença de um alto nível de insaturação, na permanência no estado líquido do óleo sobre uma faixa de temperatura relativamente larga, no processamento do óleo para remover fosfatídeos, traços de metais e sabões, melhorando a estabilidade e na presença de antioxidantes naturais (tocoferóis) contribuindo para a estabilidade do óleo.

O óleo de soja bruto tem como desvantagem a presença de cerca de 2 % de fosfatídeos que devem ser removidos pelo processo de refino. O subproduto gerado é a lecitina comercial composta de fosfolipídeos e triacilgliceróis (Gunstone e Padley, 1997). O óleo de soja contém um teor de 7 – 8% de ácido linolênico, responsável pelo odor e aroma, e que através da hidrogenação seletiva e parcial pode ser facilmente levado a concentrações menores que 3% com o aumento da estabilidade (Erickson *et al.*, 1980). A soja contém cerca de 40 % de proteína e 20 % de óleo como pode ser visto na Tabela 2.2. A prensagem dos grãos de soja para extrair o óleo possui conversão de cerca de 20%, enquanto 80% em peso é convertido em farinha. Esta farinha é utilizada na produção de ração animal como fonte de alimentação protéica. A Tabela 2.3 mostra a composição para os óleos de soja bruto e refinado.

Tabela 2.2: Composição da soja (Erickson *et al.*, 1980)

Componentes	Porcentagem
Proteína	40%
Lipídios	20%
Celulose e hemicelulose	17%
Açúcares	7%
Fibras cruas	5%
Cinzas	6%
Outros	5%

Tabela 2.3: Composição média para óleos bruto e refinado de soja, (Erickson *et al.*, 1980).

	Óleo bruto	Óleo refinado
Triglicerídeos, %	95 – 97	> 99
Fosfatídeos, ^{a, b} %	1,5 – 2,5	0,003 – 0,045 ^c
Matéria insaponificável, %	1,6	0,3
Fitoesteróis, ^d %	0,33	0,13
Tocoferóis, ^e %	0,15 – 0,21	0,11 – 0,18
α-tocoferol (mg/100g)	3,4 – 11,5	
Hidrocarbonetos (esqualeno), ^f %	0,014	0,01
Ácidos graxos livres, %	0,3 – 0,7	< 0,05
Traços metálicos ^a		
Ferro, ppm	1 – 3	0,1 – 0,3
Cobre, ppm	0,03 – 0,05	0,02 – 0,06

^a Evans *et al.*, 1974; ^b List *et al.*, 1978; ^c Corresponde a 1 – 15 ppm de fósforo

^dWeibrauch e Gardner, 1978; ^e Bauerfeind, 1977; ^fGutfinger e Letan, 1974b

A Tabela 2.4 mostra as propriedades físicas do óleo de soja. De acordo com Gutfinger e Letan (1974a), o processo de refino não afeta a composição dos ácidos graxos dos glicerídeos, removendo a maioria dos ácidos graxos livres e pigmentos e diminuindo a quantidade de tocoferóis (de 31 – 47%), fitoesteróis (de 25 – 32%) e esqualeno (de 15 – 37%) em relação ao teor no óleo bruto.

O ponto de fumaça é a temperatura na qual uma gordura ou óleo produz um fio de fumaça contínuo.

Tabela 2.4: Propriedades físicas do óleo de soja (Erickson *et al.*, 1980)

Composição	Limite
Densidade relativa(25 °C/ 25 °C)	0,917 – 0,921
Índice de refração (25 °C)	1,470 – 1,476
Índice de iodo	120 – 141
Índice de saponificação	189 – 195
Acidez (%)	0,5
Triglicerídeos totais (%)	99
Ponto de fumaça (°C)	234
Viscosidade (cP a 25°C)	50,9

2.4. Óleo de canola

A canola pertence ao gênero *Brassica* na família Cruciferae. Outros membros desta família são o repolho, brócolis, couve-flor e couve de Bruxelas. São produzidas mundialmente cerca de 16 milhões de toneladas de óleo de canola (USDA, 2006).

A Tabela 2.5 mostra as propriedades físicas do óleo de canola. A composição típica do óleo de canola está apresentada na Tabela 2.6.

Tabela 2.5: Propriedades físicas do óleo de canola (Eskin *et al.*, 1996)

Parâmetro	Valor
Densidade relativa (20°C/ 20°C)	0,914 – 0,917
Índice de refração (40°C)	1,465 – 1,467
Viscosidade cinemática (20°C, mm ² /s)	78,2
Ponto de fumaça (°C)	220 – 230

Tabela 2.6: Composição do óleo de canola (Eskin *et al.*, 1996).

Componente	Óleo de canola
Triglicerídeos (%)	94,4 – 99,1
Fosfolipídios (%)	Até 2,5
Óleo bruto	Até 0,6
Água degomada	Até 0,1
Ácido degomado	0,4 – 1,2
Ácidos graxos livres (%)	0,5 – 1,2
Insaponificáveis (%)	0,5 – 1,2
Tocoferóis (ppm)	700 – 1200
Clorofila (ppm)	5 – 35
Enxofre (ppm)	3 – 15

2.5. Óleo de girassol

As produções mundiais de sementes são em ordem decrescente: soja, canola, algodão e girassol. O óleo de girassol ocupa um papel significativo na produção mundial, em torno de 12% da produção total. A semente de girassol contém uma grande parte oléica, rendendo cerca de 40%, enquanto a soja rende cerca de 20% (Eskin *et al.*, 1996). Pode-se visualizar as propriedades físicas do óleo de girassol na Tabela 2.7.

Tabela 2.7: Propriedades físicas do óleo de girassol (Eskin *et al.*, 1996).

Parâmetro	Valor
Peso específico 60°C (g/cm ³)	0,897
Índice de refração (20°C)	1,467 – 1,469
Índice de iodo	130 – 144
Valor de saponificação	188 – 194
Ponto de fumaça (°C)	252 – 254
Fosfatos	1 ppm, máximo
Insaponificáveis	1,5%, máximo
Ácidos graxos livres	0,05%, máximo
Densidade, 60 °C	0,847

A Tabela 2.8 apresenta a quantidade de tocoferol presente nos óleos de canola, soja e girassol. A composição dos isômeros de tocoferóis varia de acordo com os tipos de óleos vegetais. Verifica-se que, por exemplo, o óleo de girassol é rico em α -tocoferol, enquanto que o óleo de soja é rico em γ -tocoferol e o óleo de canola possui quantidades intermediárias.

O óleo de soja é considerado uma das principais fontes naturais de tocoferóis e fitoesteróis. Entre os tocoferóis, o principal componente é o γ -tocoferol, com 61,9% seguido por aproximadamente, 20% de α -tocoferol, 20% de δ -tocoferol e traços de β -tocoferol. O teor e a distribuição dos tocoferóis depende de muitos fatores: genéticos, geográficos, sazonais, culturais, condições de processamento e de armazenamento (Rabascall e Riera, 1987).

Tabela 2.8: Quantidade de tocoferóis nos óleos vegetais (Eskin *et al.*, 1996).

Óleo	α (ppm)	β (ppm)	γ (ppm)	δ (ppm)
Canola	272,1	0,1	423,2	–
Soja	116,0	34,0	737,0	275,0
Girassol	608,0	17,0	11,0	–

A Tabela 2.9 mostra a composição de fitoesteróis nos óleos vegetais. A quantidade de fitoesteróis totais no óleo de canola é duas vezes maior que no óleo de soja.

Tabela 2.9: Quantidade de fitoesteróis nos óleos vegetais (Eskin *et al*, 1996).

Fitoesterol	Canola (ppm)	Soja (ppm)	Girassol (ppm)
Colesterol	0,1	0,3	0,1
Brassicasterol	13,8	–	–
Campesterol	35,2	18,1	7,5
Estigmasterol	0,5	15,2	7,5
β -sitosterol	48,2	54,1	58,2
Δ^5 -avenasterol	2,4	2,5	4,0
Δ^7 -avenasterol	–	2,0	4,0
Δ -estigmasterol	–	3,6	11,5
Δ^7 -campesterol	–	0,5	2,4
Total (mg/ 100g de óleo)	892,0	436,0	496,0

2.6. Óleo de abacate

A extração do óleo de abacate é difícil devido ao fato de ser encontrado em uma porção muito fina nas células dos frutos. Existem dois processos: processamento de frutas secas ou frescas. O tratamento de frutas frescas não é economicamente viável e produz um óleo carregado com água, tornando a armazenagem do óleo difícil.

Por estas razões, o processo de frutas secas é preferido: as frutas são cortadas em fatias e secas (80°C por 24 – 48 h). De pois de desidratada (umidade residual 5 – 9%), a polpa para a obtenção do óleo pode ser prensada e/ou extraída com solvente. O óleo bruto viscoso, fortemente colorido, resfriado a 5°C tem que ser refinado (dando uma coloração amarelada ou verde amarelada ao óleo) para suas principais aplicações.

Tabela 2.10: Propriedades físicas do óleo de abacate

Propriedades	Valor
Densidade relativa (20 °C/20 °C)	0,910 – 0,920
Índice de refração (20 °C)	1,465 – 1,474
Ponto de solidificação (°C)	7 – 9
Índice de iodo	63 – 95
Índice de saponificação	177 – 198

A fração insaponificável do óleo de abacate corresponde de 1 a 12%. Os esteróis correspondem a 350 – 650 mg/100g (campesterol 5 – 12%, estigmasterol 1 – 10%, β -sitosterol 60 – 92% e Δ 5-avenasterol 1 – 10%). Os hidrocarbonetos correspondem a 310 mg/100g (esqualeno 34 – 37%). Os tocoferóis correspondem a 8 – 15 mg/100g de óleo (α -tocoferol 77 – 100%, γ -tocoferol 0 – 23%) (Hartman e Esteves, 1982).

2.7. Processo de refino

A industrialização das sementes oleaginosas divide-se em dois importantes ramos: produção de óleo bruto e farelo e refino do óleo bruto. A grande maioria dos óleos e gorduras destinados ao consumo humano é submetida ao refino cuja finalidade é a melhora do odor, sabor e aparência pela remoção de substâncias coloidais, proteínas, fosfatídeos, ácidos graxos livres e seus sais, ácidos graxos oxidados, lactonas, corantes, clorofila, carotenóides, substâncias voláteis (hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres de baixo peso molecular), substâncias inorgânicas (silicatos, metais, fosfatos) e umidade.

Dentre os processos de obtenção de óleos, podem ser mencionados a desintegração mecânica, prensagem e extração com solventes. O objetivo do processo de extração do óleo é a obtenção de um óleo puro, com alto rendimento, que seja econômico e que produza um farelo que possa ser utilizado (Norris, 1964).

Os óleos brutos são, geralmente, processados por degomagem, neutralização ou refino alcalino, branqueamento e desodorização, como descrito a seguir, para obter um óleo oxidativamente estável, sem cheiro e sabor que seja aceitável aos consumidores. Cada etapa do processo tem funções específicas para remover certos compostos minoritários, os quais podem agir como pró-oxidantes ou antioxidantes (Jung *et al.*, 1989). O objetivo do processo de refino de um óleo comestível é remover materiais inaceitáveis com o menor efeito possível nos componentes desejáveis e com a menor perda de óleo possível. No entanto, os refinamentos físicos ou químicos sujeitam os óleos a altas temperaturas, a álcalis e metais que podem causar alterações na sua composição química (Ferrari *et al.*, 1996).

Degomagem: O óleo vegetal deve ser degomado para produzir óleos livres de substâncias que durante transporte ou armazenamento possam sedimentar; recuperar fosfatídeos que podem ser processados para produzir lecitina; remover agentes emulsificantes e substâncias coloidais que aumentam a perda de óleo neutro durante o refino alcalino e diminuir a quantidade de fosfatídeos e pró-oxidantes metálicos em níveis suficientemente aceitáveis para serem produzidos por refino físico. Os fosfatídeos estão presentes nos óleos vegetais na faixa de 0,5 a 3% (Gunstone e Padley, 1997). O método de degomagem mais usado consiste na adição de 1 – 3 % de água ao óleo aquecido a 60 – 70°C agitado por 20 – 30 min. O precipitado formado é removido por centrifugação; este precipitado é seco, constituindo a lecitina comercial (60% fosfatídeo, 38% óleo e 2% umidade).

Neutralização ou refino alcalino: Nesta etapa ocorre a neutralização dos ácidos graxos livres presentes no óleo utilizando soda cáustica ou carbonato de sódio ou ainda outras operações físicas. Ocorre a formação de sabão que é removido por lavagem com água quente e depois o óleo neutro é seco até atingir 0,1% de umidade (Gunstone e Padley, 1997).

Branqueamento: Esta etapa reduz a quantidade de ácidos graxos, matéria colorida, odores e pesticidas (Landers e Rathman, 1981; Norris, 1964). Em

particular, branqueamento com terras ácidas e desodorização a altas temperaturas podem causar maiores mudanças, que estão relacionadas às condições usadas, para os componentes minoritários presentes na matéria insaponificável de óleos (Bortolomeazzi *et al.*, 2003).

Desodorização: É a última etapa do processo de refino para remover substâncias que conferem sabor, cor, odor, além de melhorar a estabilidade dos óleos pela remoção de substâncias indesejáveis. O resíduo removido por desodorização inclui ácidos graxos livres, compostos aromáticos, aldeídos, cetonas, álcoois e hidrocarbonetos e pigmentos. Fitoesteróis e tocoferóis são removidos indesejavelmente. A concentração de ácidos graxos livres (AGL) é facilmente determinada por titulação, enquanto a dos outros compostos requer técnicas e equipamentos mais sofisticados.

Após a etapa de desodorização, obtém-se um óleo refinado de sabor neutro apropriado para o consumo e um resíduo conhecido como destilado desodorizado. A etapa de desodorização consiste na destilação do óleo degomado, neutralizado e branqueado por arraste de vapor em uma temperatura que varia entre 200 e 260 °C, vácuo inferior a 10 m mHg, durante três a oito horas. O vácuo é usado por dois motivos: evitar a oxidação do óleo por contato com o oxigênio atmosférico e a hidrólise dos triglicerídeos pela ação do vapor na temperatura de operação. Uma das correntes (produto de fundo) segue até o final do processo de refino. A outra corrente gera um efluente denominado destilado da desodorização de óleos vegetais (DDOV), que é a matéria-prima utilizada nesta tese.

O processo de desodorização é dependente das seguintes variáveis: temperatura de desodorização, concentração e pressão de vapor dos compostos a serem removidos, pressão absoluta sob a qual ocorre a desodorização, quantidade de vapor de “*stripping*” por óleo a ser desodorizado, composição do óleo inicial e produto final, tempo de desodorização, ar e meio de aquecimento. Além das características do equipamento (Ruiz-Mendez *et al.*, 1995). Os triglicerídeos são menos voláteis que os outros constituintes do óleo. Porém, se

encontram na forma de mono e diglicerídeos no destilado, indicando que estas substâncias poderiam ser produzidas pela hidrólise dos triglicerídeos ou serem próprias do óleo.

Os componentes insaponificáveis do óleo são removidos gradualmente durante cada etapa do refino. Os pigmentos, responsáveis pela cor característica dos óleos, são instáveis ao calor. A desodorização reduz marcadamente a cor do óleo original. Na desodorização, ainda, podem ser retirados outros componentes do óleo, devido ao arraste por vapor. A Figura 2.1 mostra as curvas de pressão de vapor para alguns dos compostos removidos pela etapa de desodorização (Erickson *et al.*, 1980).

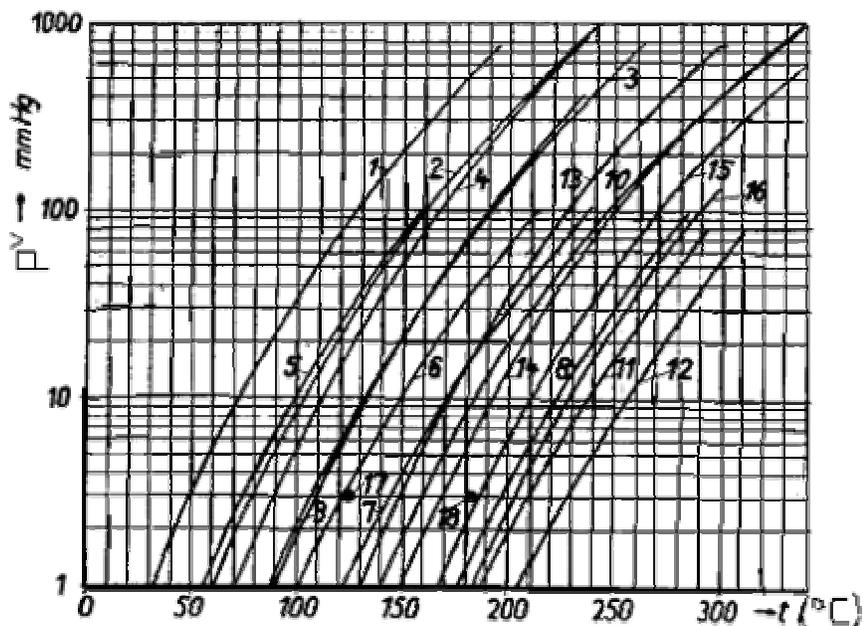


Figura 2.1: Curvas de pressão de vapor para alguns dos compostos removidos por desodorização de óleos vegetais. As curvas representam: 1: 2-nonanona; 2: 2-undecanona; 3: 2-tridecanona; 4: undecanona; 5: tridecadieno; 6: hexadecadieno; 7: nonadecadieno; 8: tricosadieno; 9: 1-pentadeceno; 10: 1-nonadeceno; 11: tetracosano; 12: hexacosano; 13: ácido láurico; 14: ácido mirístico; 15: ácido palmítico; 16: ácido esteárico; 17: 1,8-pentadecadieno; 18: 1-nonadeceno, respectivamente.

A Figura 2.2 mostra o esquema do processo de refino de óleos vegetais.

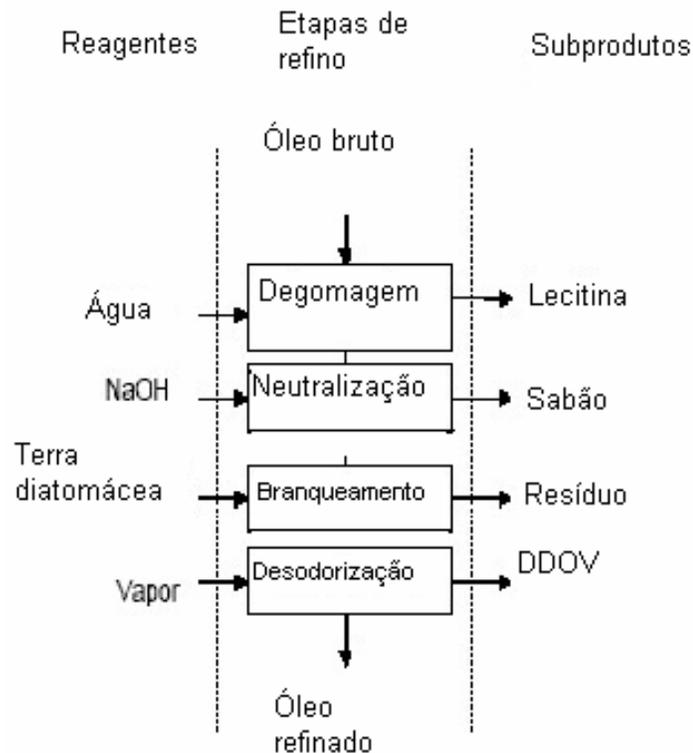


Figura 2.2: Processo de refino dos óleos vegetais

O DDOS corresponde a 0,15 – 0,45% do peso original do óleo bruto, e contém, entre 0,8 a 12% de tocoferóis (Facioli e Barrera-Arellano, 2001). O Brasil é o segundo maior produtor mundial de óleo de soja e, conseqüentemente, uma grande quantidade de destilado desodorizado é gerada durante o processo de refino. Portanto, o DDOS é uma das fontes mais viáveis, em termos de disponibilidade e composição, para a concentração e separação de tocoferóis e fitoesteróis.

O DDOS é exportado como um subproduto e retorna ao Brasil na forma de um produto de alto valor agregado, os concentrados de vitamina E, para uso para

ser utilizado na indústria farmacêutica, cosmética e de rações (Almeida *et al.*, 1994). A desodorização representa as maiores perdas nas quantidades de tocoferóis totais e fitoesteróis totais (Sonntag, 1985). Considerando um processo em batelada, na etapa de branqueamento perde-se entre 14 e 48%, na desodorização entre 14 e 35%, na neutralização entre 5 e 20% e na hidrogenação entre 5 até 70% de tocoferóis (Bauerfeind, 1977). No caso do refino químico do óleo de girassol ocorrem perdas da ordem de 30% na quantidade de tocoferóis totais (Tasan e Demirci, 2005).

No processo de refino (químico), a etapa que causa maior perda de tocoferóis e de fitoesteróis é o tratamento com soda; essas perdas podem ser causadas por adsorção no sabão formado, produzindo um resíduo rico nesses componentes. Perdas de tocoferóis podem ocorrer pela formação de dímeros durante a desodorização e esses permanecem no óleo. Porém, reporta-se que durante todo o processo se perde aproximadamente entre 20 e 45% do total de tocoferóis. A variação do conteúdo de tocoferóis, fitoesteróis e hidrocarbonetos do óleo de soja, pelo refinamento se apresenta na Tabela 2.11

Na desodorização, deve-se controlar as condições do vapor vivo, temperatura, pressão e tempo para evitar, além das perdas de tocoferóis, a polimerização dos ácidos graxos poliinsaturados e a interesterificação dos triglicerídeos. Diversos componentes minoritários (fosfolipídios, AGL, pigmentos) necessitam ser removidos durante o processo de refino de óleos vegetais. Fitoesteróis são parcialmente removidos durante o refino e a magnitude da perda de fitoesteróis inclui adsorção, partição, oxidação e desidratação. Entretanto, a proporção entre os fitoesteróis não é alterada durante o processo de refino.

Tabela 2.11: Composição do óleo de soja nas diferentes etapas do processo de refino (Gutfinger e Letan, 1974a).

Etapas do processo	Tocoferol mg/100 g óleo	Fitoesteróis mg/100 g óleo	Esqualeno mg/100 g óleo
Óleo original	110 – 115	350 – 390	140 – 145
Óleo degomado	100 – 110	360 – 373	140 – 145
Óleo branqueado	100 – 107	300 – 305	135 – 145
Óleo desodorizado	80 – 90	260 – 265	85 – 95

2.8. Destilado desodorizado de óleos vegetais (DDOV)

Dentro do processo de refino de óleos e gorduras, os condensados voláteis constituem um subproduto da etapa de desodorização. Este subproduto pode ter características muito variáveis. O destilado desodorizado é composto de ácidos graxos, fitoesteróis, tocoferóis, ésteres de fitoesteróis, hidrocarbonetos, produtos de ácidos graxos, aldeídos, cetonas, mono-, di- e tri acilglicerídeos, esqualeno, hidrocarbonetos parafínicos e oleínas. O valor e os usos dependem da quantidade de tocoferóis e fitoesteróis presentes nos DDOV (Ramamurthi *et al.*, 1991). O DDOS possui de 1 – 20 % de vitamina E, 30 – 60 % de ácidos graxos, 10 – 35 % de fitoesteróis, 10 – 30 % de hidrocarbonetos e 7 % de outras substâncias.

Historicamente, o DDOV costumava ser vendido pelo seu teor de fitoesteróis, pois os fitoesteróis são utilizados como matéria-prima ou como intermediários para a manufatura de fármacos e esteróides para propósitos medicinais (Verleyen *et al.*, 2001). Os fitoesteróis, os quais têm sido utilizados em alimentos funcionais, devido ao seu potencial de inibir a adsorção de colesterol.

Atualmente, os DDOV são vendidos pelo seu teor de tocoferóis que apresentam atividades vitamínica (vitamina E) e antioxidantes (Ramamurthi e

McCurdy, 1993). A Tabela 2.12 mostra a composição dos principais componentes dos destilados de desodorização.

Tabela 2.12: Composição média dos principais componentes de destilados de desodorizados.

	α -tocoferol (%)	β -tocoferol (%)	γ -tocoferol (%)	δ -tocoferol (%)	Gliceróis (%)	Ácidos Graxos (%)	Fitoesteróis (%)	Componentes leves (%)
Soja ^a	1,3	0,2	6,1	2,5	17,0	36,0	24,1	10,2
Girassol ^b	4,1	n.d.	0,7	n.d.	46,3	29,0	9,8	10,4
Canola ^a	0,4	0,05	0,6	n.d.	5,1	79,2	2,5	8,7

^a Ramamurthi e McCurdy, 1993; Eitenmiller, 1997

^b Ghosh e Bhattacharyya, 1996; Eitenmiller, 1997

Relacionando a perda média de tocoferol durante o processo de desodorização entre 11 e 22 mg de tocoferol/100 g de óleo com a % média de tocoferol no DDOS (6,68%) estima-se que cada tonelada de óleo desodorizado produziria de 1,0 a 2,0 kg de DDOS com um rendimento de 0,1 a 0,3 kg de tocoferóis.

O destilado desodorizado de óleo de girassol (DDOG) é composto de 24,9% de matéria insaponificável com 4,8% de tocoferóis e 9,7% de fitoesteróis, 28,8% de ácidos graxos livres e 46,3% de glicerídeos neutros (Ghosh e Bhattacharyya, 1996).

Segundo Quancheng *et al.* (2004), o teor de tocoferóis no DDOC é pobre, além de apresentar uma maior variação do que o DDOS. A Tabela 2.13 mostra a composição de óleo bruto e destilados desodorizados de óleos vegetais por refino químico ou físico.

Tabela 2.13: Composição de óleo bruto e destilados desodorizados de óleos vegetais

	Tocoferóis					Fitoesteróis				Gliceróis (%)	Componentes leves (%)
	α -T (%)	γ -T (%)	δ -T (%)	Total (%)	AGL (%)	Campesterol	Estigmasterol	β -Sitosterol	Total		
Óleo bruto ^a	0,018	0,064	0,03	0,115	2,3	0,07	0,06	0,18	0,33	n.d.	n.d.
DDOS Ref. Fis. ^a	0,011	0,043	0,02	0,073	0,11	0,06	0,05	0,16	0,29	n.d.	n.d.
DDOS Ref Quim ^a	0,006	0,035	0,03	0,058	0,01	0,04	0,04	0,12	0,22	n.d.	n.d.
DDOS ^b	n.d.	n.d.	n.d.	10,4	30,1	n.d.	n.d.	n.d.	10,3	n.d.	n.d.
DDOC ^c	n.d.	n.d.	n.d.	1,0	79,0	n.d.	n.d.	n.d.	1,58	n.d.	n.d.
DDOS ^c	n.d.	n.d.	n.d.	12,74	24,0	n.d.	n.d.	n.d.	11,4	n.d.	n.d.
DDOS ^{c,d}	1,3	6,1	2,5	9,9	36,0	n.d.	n.d.	n.d.	24,1	17,0	10,2
DDOG ^e	4,1	0,7	n.d.	4,8	29,0	n.d.	n.d.	n.d.	9,8	46,3	10,4
DDOC ^{c,d}	0,4	0,6	n.d.	1,0	79,2	n.d.	n.d.	n.d.	2,5	5,1	8,7

^a Verleyen, 2002; ^b Hirota, 2003; ^c Ramamurthi e Mc Curdy, 1993, ^d Eitenmiller, 1997; ^e Ghosh e Bhattacharyya, 1996 e Eitenmiller, 1997.

2.9. Ácidos graxos

Os ácidos graxos correspondem de 90 a 96% da massa molar de triglicerídeos. Diferentes ácidos graxos podem estar presentes na mesma gordura e ácidos graxos idênticos podem ser encontrados em diversas gorduras. Os ácidos graxos existem na natureza como substâncias puras ou parte de moléculas mais complexas conhecidas como lipídios. Ácidos graxos livres são compostos de um grupo carboxílico e uma cadeia de hidrocarbonetos(R), sendo representado por R – COOH.

Ácidos graxos individuais são distinguidos de um para outro pela natureza da cadeia de hidrocarbonetos, ou seja, número de carbonos e a presença de insaturações. Esta cadeia pode variar em comprimento de 4 a 24 átomos de carbonos e podem ser saturados, monoinsaturados (uma dupla ligação) ou poliinsaturados (duas ou mais duplas ligações). Estes incluem, por exemplo, ácido esteárico (um ácido graxo saturado de 18 carbonos), ácido oleico (ácido graxo monoinsaturado de 18 carbonos) e ácidos linoleico e linolênico (ambos ácidos de 18 carbonos contendo duas e três duplas ligações, respectivamente).

Os ácidos podem ser divididos em três categorias:

- Ácidos graxos majoritários: são muito comuns e geralmente presentes em grandes quantidades. Eles não são numerosos, mas correspondem a praticamente 95% dos ácidos graxos de óleos e gorduras utilizados em produtos alimentícios ou aplicações industriais. Por exemplo, ácido oléico.

- Ácidos graxos minoritários: são os homólogos dos ácidos graxos majoritários e estão presentes como constituintes secundários nas gorduras industriais ou alimentícias.

- Ácidos graxos incomuns: estão presentes somente em alguns vegetais e animais. Porém, geralmente, constituem o principal ácido graxo presente nas suas fontes (Karleskind, 1996). Um exemplo é o ácido ricinoleico, presente em torno de 90% no óleo de mamona.

Os ácidos graxos são denominados de maneiras diversas. Podem ser abreviados de acordo com o número de átomos de carbono na molécula e o número de duplas ligações cis etilênicas, assumindo que são todos metileno interrompidos. A nomenclatura química requer que os átomos de carbono sejam contados da carboxila no final do ácido graxo. Para atividade biológica, no entanto, os átomos de carbono são numerados do grupo metila terminal para o primeiro carbono da ligação etilênica. Tal classificação é designada pelos símbolos ω -x, ω x, ou n-x, nx, onde x denota a posição da dupla ligação próxima ao término do grupo metila. Por exemplo, o ácido linoleico possui duas duplas ligações, sendo uma

localizada seis átomos de carbono do grupo metila. Este ácido graxo pode ser abreviado como C18:2n-6.

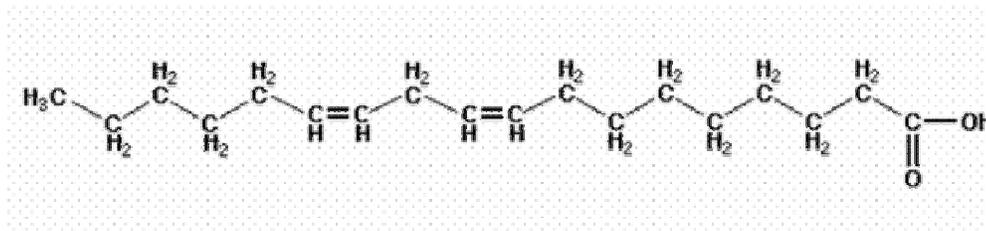


Figura 2.3: Fórmula estrutural do ácido linoleico.

Ácidos graxos são, normalmente, expressos por seus nomes triviais ou comuns, por exemplo, ácido linoleico; enquanto uma estrutura exata é dada pelo nome sistemático ácido cis-9, cis-12-octadecadienóico e por sua abreviação 18:2 Δ 9c,12c. Os nomes triviais derivam de suas fontes. A posição da ligação etilênica é designada pela contagem do carbono carboxila e a geometria da ligação etilênica é mostrada pelas posições cis (c) ou trans (t).

A Tabela 2.14 mostra a nomenclatura de ácidos graxos quanto ao número de carbonos e ligações duplas, além de suas principais fontes, (www.scientificpsychic.com/fitness/fattyacids.html).

Os ácidos graxos saturados possuem número par de átomos de carbono. Todos os ácidos com número de átomos de C entre 4 e 32 são conhecidos, mas as gorduras não contêm mais que 24 átomos de C, dos quais moléculas com 12, 14, 16 e 18 átomos de C são os ácidos graxos majoritários.

Ácido oleico, C18:1(9cis), é encontrado praticamente em todos os óleos e gorduras. Ele é o componente dominante no óleo de oliva, no qual alcança níveis de até 75%. Nas gorduras animais, o ácido oleico excede a 40%. O ácido linoleico, c18:2 (9, 12), é o mais importante ácido graxo poliinsaturado porque, além de estar presente em alta concentração na maioria dos óleos e gorduras, ele é, do ponto de vista nutricional, um ácido graxo essencial. Isto significa que, apesar de indispensável, não pode ser sintetizado pelos mamíferos, mas precisa ser obtido de fontes vegetais onde sua abundância é maior. No óleo de milho, girassol e soja, a sua ocorrência é superior a 50%.

Tabela 2.14: Nomenclatura de ácidos graxos

Nome trivial	Átomos de carbono	Ligações duplas	Nomenclatura	Nome científico	PM	Principais Fontes
Ácido cáprico	10	0	C10:0	decanóico	172,3	n.d.
Ácido láurico	12	0	C12:0	dodecanóico	200,3	Óleo de coco
Ácido mirístico	14	0	C14:0	Tetradecanóico	228,4	Óleo de palma
Ácido palmítico	16	0	C16:0	Hexadecanóico	256,4	Óleo de palma
Ácido esteárico	18	0	C18:0	Octadecanóico	284,5	Gordura animal
Ácido oleico	18	1	C18:1	9-octadecenóico	282,5	Óleo de oliva
Ácido linoleico	18	2	C18:2	9, 12 octadecadienóico	280,4	Óleo de milho
Ácido alfa linolênico	18	3	C18:3	9, 12, 15 - octadecatrienóico	278,4	Óleo de linhaça
Ácido gama linolênico	18	3	C18:3	6, 9, 12 - octadecatrienóico	278,4	Óleo de borragem
Ácido araquídico	20	0	C20:0	Eicosanóico	312,5	Óleo de fígado
Ácido behênico	22	0	C22:0	Docosanóico	340,6	Óleo de colza

Na indústria da soja, a presença de qualquer quantidade de ácidos graxos livres no óleo de soja é indesejável. A quantidade de AGL no óleo de soja indica como os grãos foram tratados da colheita até o processamento. A consequência de óleos brutos com alta porcentagem de AGL é a perda econômica porque o processamento desses óleos resulta em maiores perdas durante o refino. Especificamente, as perdas de refino são a soma do óleo perdido durante a remoção dos AGL e outras impurezas mais a massa de óleo neutro adicionado durante o processo de refino alcalino, segundo Rukunudin *et al.* (1998).

Óleos e gorduras vegetais mostram variabilidades similares devido, entre outros fatores, à variação da maturação dos frutos e sementes da mesma planta ou de diferentes plantas. Apesar da homogeneização como resultado da mistura de várias frutas ou sementes da mesma variedade durante o processo industrial, há sempre diferenças quantitativas nas composições devido às variadas condições de crescimento (solo, fertilizantes, higrometria, etc).

A recuperação de ácidos graxos de destilados desodorizados é limitada a aplicações não-alimentícias, não sendo aplicada à alimentação animal e é de baixo custo. Isto ocorre porque o destilado deve ser sujeito a numerosas etapas para recuperar fitoesteróis e tocoferóis, de modo que os ácidos graxos possuem qualidade inferior (Sonntag, 1985).

O processo de destilação molecular, por não utilizar solvente, produz ácidos graxos livres com qualidade superior. Os ácidos graxos constituem de 25 – 75 % de destilado dependendo da matéria-prima a ser refinada, do tipo do processo de refino e das condições empregadas (Ramamurthi e McCurdy, 1993).

A Tabela 2.15 compara a composição de ácidos graxos presentes nos óleos de canola, soja e girassol. Os valores representam o valor médio e a faixa de composição para cada ácido graxo, respectivamente. O óleo de girassol contém cerca de 0,7 % de ácido linolênico requerendo menor hidrogenação e possuindo uma vida de prateleira maior. É uma excelente fonte de ácido linoleico.

Tabela 2.15: Comparação dos maiores ácidos graxos em alguns óleos vegetais (Pryde, 1980)

Ácidos graxos	Canola (%)	Soja (%)	Girassol (%)
C14:0	0,5	0,2 (<0,5)	- (<0,5)
C16:0	3,5	10,7 (7 – 12)	6,2 (3,0 – 10,0)
C18:0	1,5	3,9 (2 – 5,5)	4,7 (1,0 – 10,0)
C20:0	0,6	0,2 (<1,0)	- (<1,0)
C22:0	0,3	- (<0,5)	- (<0,5)
Total saturados	6,0	15,0 (10 – 19)	10,9
C16:1	0,2	0,3 (< 0,5)	0,2 (<1,0)
C18:1	60,1	22,8 (20 – 50)	20,4 (14,0 – 65,0)
C20:1	1,4	0,2	- (<0,5)
C22:1	0,2	- (<1,0)	- (<0,5)
Total Monoinsaturados	61,9	23,3 (21 – 51)	20,6
C18:2n-6	20,1	50,8 (35 – 60)	68,8 (20,0 – 75,0)
C18:3n-3	9,6	6,8 (2 – 13)	- (<0,7)
Total Poliinsaturados	29,7	57,6 (37 – 73)	68,8
Total	97,6	95,9	100

2.10. Triglicerídeos

As gorduras não consistem de uma mistura de ácidos graxos, mas de uma mistura de ácidos graxos, triésteres e glicerol. O grande número de ácidos graxos presentes em cada gordura e as múltiplas combinações possíveis com moléculas de glicerol faz das gorduras uma mistura complexa de compostos, cuja estrutura e propriedades diferem dos ácidos graxos para seu isólogo mais próximo.

A natureza e proporção de cada cadeia graxa são importantes fatores, assim como as características físicas, a reatividade química e o comportamento fisiológico destas gorduras, mas não são os únicos. O modo como os ácidos

graxos se combinam para formar as várias moléculas de triglicerídeos, isto é, a estrutura triglicerídica da gordura, também assume um papel importante. Se estes ácidos são distribuídos diferentemente nos triglicerídeos, duas gorduras contendo os mesmos ácidos graxos em nível qualitativo e quantitativo irá mostrar diferentes propriedades físicas, químicas ou fisiológicas. A Figura 2.4 mostra a reação de formação do triglicerídeos a partir do glicerol. Devido ao alto conteúdo de ácidos graxos nos óleos vegetais, quase todas as moléculas de triglicerídeos contém pelo menos dois ácidos graxos insaturados e di- e triglicerídeos saturados estão ausentes.

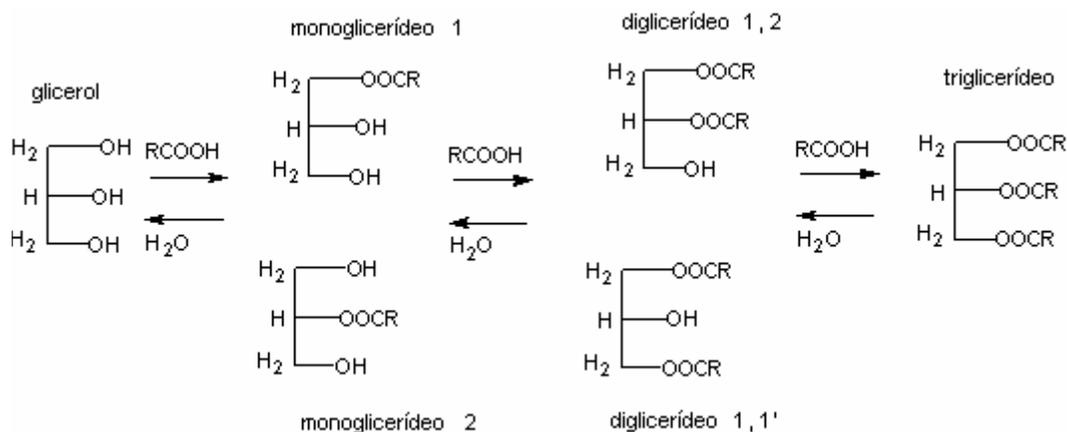


Figura 2.4: Reação de formação do triglicerídeo

A reação no sentido direto (\rightarrow) é chamada reação de esterificação. Os glicerídeos são ésteres de glicerol. No sentido inverso (\leftarrow), a reação é dita reação de hidrólise. Assim, os ácidos graxos são produtos de hidrólise dos glicerídeos.

2.11. Tocoferóis

A vitamina E foi descoberta no começo da década de 20 como um nutriente necessário para a reprodução normal das fêmeas de ratos. Foi,

subseqüentemente, descoberto que uma deficiência vitamínica E poderia causar degeneração testicular, distrofia muscular, anemia encefalomalácia e outras manifestações fisiológicas de acordo com Scherf *et al.*, (1996).

A vitamina E é o termo geral para compostos de gorduras solúveis hidroxicromanol que exibem atividade biológica de tocoferol. O termo tocoferol vem do grego *pherein* (carregar) e *tocos* (nascer). Os tocoferóis são uma série de benzopiranos com um, dois ou três grupos metílicos ligados ao anel fenílico. As moléculas também possuem uma cadeia lateral com 16 carbonos no anel pirano (Gunstone e Padley, 1997).

Os oito homólogos incluídos na família da vitamina E são α -, β -, γ - e δ -tocoferol, caracterizados por uma cadeia lateral saturada consistindo de três unidades isoprenóides e os tocotrienóis insaturados são α -, β -, γ - e δ -tocotrienóis, os quais possuem duplas ligações. A diferença entre os isômeros está na forma estrutural. As Figuras 2.5 e 2.6 mostram as fórmulas estruturais dos tocoferóis e tocotrienóis. A atividade biológica dos oito homólogos varia de acordo com a posição e número dos grupos metila no anel cromanol e pela configuração assimétrica dos carbonos na cadeia lateral (Eitenmiller, 1997), conforme podem ser vistos na Tabela 2.17.

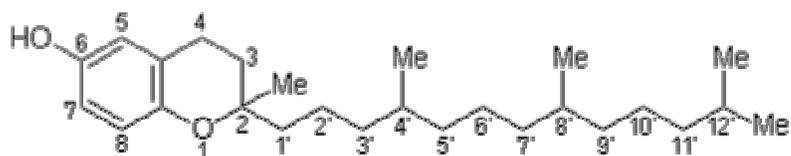


Figura 2.5: Fórmula estrutural do tocoferol

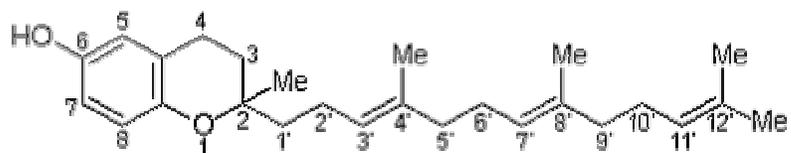


Figura 2.6: Fórmula estrutural do tocotrienol

Os compostos que compõem a vitamina E são 8-metil croman-6-ol substituídos por um grupo metila e por uma cadeia isoprênica saturada com átomos de C (tocoferol) ou por uma cadeia triinsaturada (tocotrienol). A Tabela 2.16 mostra as diferentes fórmulas estruturais dos isômeros de tocoferóis e tocotrienóis. As variedades α , β , γ e δ diferem entre si em termos do número e localização dos grupos metila.

Tabela 2.16: Diferentes fórmulas estruturais dos isômeros de tocoferol.

Isômeros	R ₁	R ₂	R ₃
α -T	CH ₃	CH ₃	CH ₃
β -T	CH ₃	H	CH ₃
γ -T	H	CH ₃	CH ₃
δ -T	H	H	CH ₃
α -3T	CH ₃	CH ₃	-
β -3T	CH ₃	H	-
γ -3T	H	CH ₃	-
δ -3T	H	H	-

Tabela 2.17: Bioatividade relativa dos oito membros de tocoferol e tocotrienóis com atividade vitamínica.

Tocoferol	Bioatividade relativa (%)	Tocotrienol	Bioatividade relativa (%)
α -tocoferol (α -T)	100	α -tocotrienol (α -3T)	30
β -tocoferol (β -T)	30	β -tocotrienol (β -3T)	3
γ -tocoferol (γ -T)	10	γ -tocotrienol (γ -3T)	-
δ -tocoferol (δ -T)	1	δ -tocotrienol (δ -3T)	-

Fonte: Machlin (1984) apud Scherf *et al.* (1996)

A atividade antioxidante ($\delta > \gamma > \beta > \alpha$) está na ordem inversa à atividade vitamínica (Gunstone e Padley, 1997).

Na indústria cosmética, os tocoferóis são usados em fluidos condicionantes para cabelos, shampoos, cremes para pentear e outros produtos; na indústria farmacêutica, são usados na manufatura de tabletes vitamínicos e em produtos alimentícios que são empregados como suplemento de vitamina E, mas a principal aplicação dos tocoferóis é como antioxidante na indústria alimentícia (alimentos desidratados, óleos vegetais, pescados, massas, batatas fritas, entre outros). Os tocoferóis são sensíveis à luz, calor, álcalis e metais contaminantes; por esta razão, eles são facilmente oxidados a tocoquinonas, que não possuem propriedades antioxidantes (Tütem *et al.*, 1997).

Os antioxidantes sintéticos como BHT (2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol) e BHA (2-terc-butil-4-hidroxianisole) substituem os tocoferóis extraídos de fontes naturais, segundo Mendes *et al.*, (2002). Os antioxidantes sintéticos possuem custo menor, baixa solubilidade em água, amplo espectro de uso e necessitam de maiores cuidados que os antioxidantes naturais. A maioria dos antioxidantes naturais são subprodutos do processo de refino dos óleos vegetais (Gunstone e Padley, 1997).

Hoje, a vitamina E pode ser produzida sinteticamente e, por isso, tem aceitação restrita. Industrialmente, tocoferóis são produzidos por uma série de complexas reações químicas. A quantidade de tocoferóis dos óleos vegetais dependem do genótipo da planta, condições climáticas de crescimento e colheita, quantidade de ácidos graxos poliinsaturados, condições de processamento e armazenamento, (Rabascall e Riera, 1987).

As maiores perdas de tocoferóis do óleo durante o refino ocorrem durante a etapa de desodorização. Por isso, o DDOV é uma fonte natural de tocoferóis e fitoesteróis. Entre os vários tipos de óleos vegetais brutos, germe de trigo, canola, girassol, algodão e soja contêm as maiores quantidades de tocoferóis. O destilado desodorizado de óleo de girassol (DDOG) possui 9% de α -tocoferol. O DDOS é rico em isômeros γ contendo de 2-15% de tocoferóis totais, estando disponível em

abundância e podendo ser usado como matéria-prima para a obtenção de tocoferóis (Nagesha *et al.*, 2003).

A concentração de tocoferóis no DDOS varia de 5 a 14% de acordo com Brunner *et al.* (1991) e Lee *et al.* (1991). Augusto (1988) confirmou que o resíduo da soja está concentrado em 9% em relação a tocoferóis, 26% em fitoesteróis e 3,5% em esqualeno. A Tabela 2.18 mostra os efeitos do processamento na quantidade de tocoferol presente no óleo de soja.

Tabela 2.18: Efeitos do processamento na quantidade de tocoferol no óleo de soja (Jung *et al.*, 1989)

Estágio de processamento	mg/100g	% retenção
Óleo bruto	167	100
Degomado	158	94,6
Álcali refinado	155	92,8
Branqueado	147	88,0
Desodorizado	114	68,3

O refino, particularmente a desodorização, remove uma parte destes componentes protetores. Diferentes isômeros têm atividade biológica e antioxidante diferentes. O isômero α é o mais biologicamente ativo (vitamina E) enquanto o isômero γ possui maior poder antioxidante. O óleo de canola contém esses dois isômeros, mas a quantidade de isômero γ é menor e o isômero α é maior que no óleo de soja.

2.12. Fitoesteróis

Fitoesteróis são compostos tetracíclicos com 27, 28 ou 29 átomos de carbono. Eles diferem dos precursores sintéticos (álcool triterpênico tetracíclico e 4-metil esterol) devido à ausência do grupo metila na posição 4.

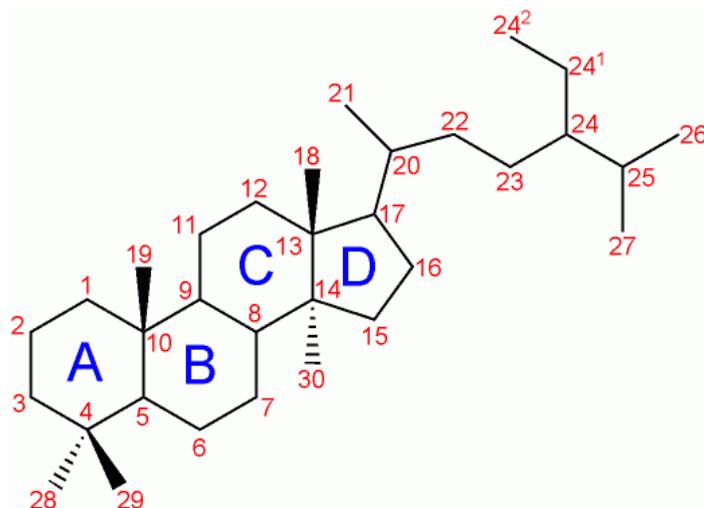


Figura 2.7: Estrutura química de fitosterol

Os fitoesteróis têm sido largamente estudados pelos seus efeitos hipocolesterolêmico, anticarcinogênico e outros efeitos saudáveis. Fitoesteróis em plantas existem como álcoois livres, ésteres com ácidos graxos, glicosídeos e glicosídeos acetilados. Em óleos comestíveis, fitoesteróis estão presentes nas formas esterificadas e livres. Fitoesteróis livres e esterificados podem ter diferentes efeitos fisiológicos, e as propriedades físicas de fitoesteróis livres e esterificados também podem variar (Phillips *et al.*, 2001). São usados como matérias-primas ou intermediários para a fabricação de drogas farmacêuticas e esteróides para fins medicinais (Ramamurthi e McCurdy, 1993). Os fitoesteróis correspondem de 30 – 60% da matéria insaponificável. O fitosterol mais abundante é o β -sitosterol seguido por campesterol e estigmasterol.

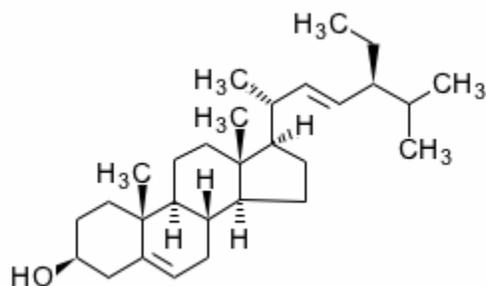
Os fitoesteróis estão presentes no óleo de canola em proporções iguais entre fitoesteróis livres e esterificados. A quantidade de fitoesteróis no óleo de canola é duas vezes maior que no óleo de soja. A maioria dos óleos vegetais contém de 100 – 500 mg de fitoesteróis/100g de óleo na forma tanto de fitoesteróis livres quanto de ésteres (Gunstone e Padley, 1997). O óleo de soja contém 327 mg de fitoesteróis/ 100g de óleo, segundo Weihrauch e Gardner (1978). Segundo Gunstone e Padley (1997), o óleo de canola apresenta níveis de fitoesteróis na faixa de 500 – 1100 mg fitoesteróis/100 g de óleo (média de 750 mg fitoesteróis/100 g de óleo).

O efeito anticolesterolêmico dos fitoesteróis tem sido estudado desde 1950. Acredita-se que seja causado por uma inibição da absorção de colesterol resultando em uma maior solubilidade dos fitoesteróis em relação aos colfitoesteróis nas micelas de sais de bile (Hirota *et al.*, 2003). Na última década, o valor farmacêutico tem crescido porque a síntese parcial de hormônios sexuais utiliza compostos de esteróis naturais.

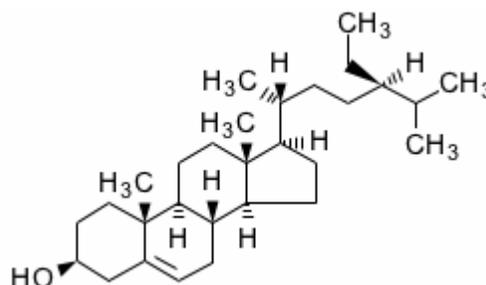
O β -sitosterol é o principal fitoesterol presente nos óleos vegetais representando de 50 – 80% do total; campesterol, estigmasterol e Δ^5 -avenasterol estão em níveis significantes (Gunstone e Padley, 1997). O óleo de soja possui uma distribuição única de componentes fitoesteróis de aproximadamente 20% campesterol, 20% estigmasterol, 53% β -sitosterol, 4% Δ^5 -avenasterol e 3% Δ^7 -estigmasterol. A Figura 2.8 apresenta a estrutura química dos principais fitoesteróis presentes nos óleos de soja, canola e girassol.

Com relação à matéria insaponificável do óleo bruto, a fração de fitoesteróis corresponde a 60%. Os fitoesteróis são um dos principais componentes do destilado desodorizado, porém não podem ser separados dos tocoferóis por meio do processo de destilação molecular devido ao seu peso molecular ser semelhante ao dos tocoferóis. A purificação industrial adota o fracionamento por etanol para remover os fitoesteróis, pois estes são insolúveis em etanol frio e os tocoferóis são solúveis (Shimada *et al.*, 2000).

Estigmasterol



β -sitosterol



Campesterol

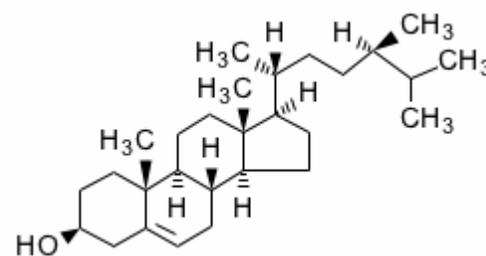


Figura 2.8: Estrutura química dos principais fitoesteróis presentes nos óleos vegetais.

O refino tem diminuído a quantidade de fitoesteróis totais dos óleos brutos e aumentou a proporção de fitoesteróis esterificados. (Phillips *et al.*, 2001). A Tabela 2.19 mostra a concentração de fitoesteróis livres e esterificados nos óleos vegetais de canola, soja e girassol.

Tabela 2.19: Concentração de fitoesteróis livres e esterificados em óleos vegetais (mg/100g)

	Sitosterol		Campesterol		Estigmasterol	
	Livre	Esterificado	Livre	Esterificado	Livre	Esterificado
Canola	145,5	235,9	56,2	108,2	7,6	8,8
Soja	117,9	40,3	48,7	6,4	56,2	4,0
Girassol	79,34	114,84	9,61	17,48	12,99	4,7

Como o valor econômico do DDOV depende de sua composição e teor de tocoferóis e fitoesteróis, o desenvolvimento de processos de separação que possam concentrar estes componentes, aumentando o valor comercial do DDOV é de grande interesse (Ghosh e Bhattacharyya, 1996). As matérias-primas com maior valor agregado poderiam ser comercializadas, ao invés do DDOV bruto tal como é retirado do processo de desodorização. Uma das grandes dificuldades encontradas na separação dos fitoesteróis, tocoferóis e ácidos graxos é que estas moléculas possuem volatilidades muito parecidas (Ghosh e Bhattacharyya, 1996) e são moléculas grandes que se decompõem a altas temperaturas, inviabilizando os processos tradicionais como a destilação.

2.13. Outros componentes

O esqualeno é um hidrocarboneto ($C_{30}H_{50}$) comumente utilizado nas preparações cosméticas, como agente emoliente e na biosíntese de colesterol. Sua estrutura assemelha-se a um carotenóide. Apesar das insaturações, este composto não apresenta cor devido ao fato de suas ligações duplas não serem conjugadas.

As ceras são, geralmente, insolúveis em água e são compostos de uma mistura de hidrocarbonetos, cetonas, ácidos, álcoois e seus ésteres. São utilizadas na indústria alimentícia, farmacêutica, cosmética e automobilística (Gunstone e Padley, 1997).

2.14. Conclusão

Neste capítulo foram evidenciados estudos dos óleos vegetais e seus destilados de desodorização, com atenção especial para os óleos de soja, canola e girassol, que serão estudados na parte experimental e computacional deste trabalho. O processo de refino foi estudado com ênfase na etapa de desodorização. Os destilados desodorizados de óleos vegetais são compostos por glicerídeos, ácidos graxos livres, tocoferóis, fitoesteróis, dentre outros.

Capítulo 3: Processos de Separação de Tocoferóis e Fitoesteróis

3.1. Introdução

Diversos estudos foram realizados com o objetivo de recuperar tocoferóis e fitoesteróis a partir de destilados desodorizados gerados na indústria de óleos vegetais. Foi realizada uma revisão da literatura para os diversos processos existentes para a separação de insaponificáveis de destilados desodorizados. Têm-se como exemplo, a extração por fluido supercrítico, processos enzimáticos, extração com solvente. Entretanto, neste trabalho, foi dada ênfase ao processo de destilação molecular. Foram estudados os destiladores moleculares centrífugo e de filme agitado (ou filme descendente).

3.2. Descrição dos processos de separação

Os métodos de purificação do destilado desodorizado são destilação molecular, alcoólise química, cromatografia de troca iônica, extração supercrítica usando CO₂ como solvente, destilação a pressão reduzida, esterificação e processos enzimáticos, destilação molecular, dentre outros.

Kim e Rhee (1982) estudaram a extração por solvente, tratamento químico e destilação molecular para separação de fitoesteróis e tocoferóis da espuma do óleo de soja, mas reportaram baixa recuperação. Os ácidos graxos são esterificados usando processos químicos ou enzimáticos para reduzir o ponto de ebulição e facilitar a separação dos compostos desejados.

Sheabar e Neeman (1988) tentaram a extração por solvente e tratamento químico para separação de tocoferóis e fitoesteróis. Foi necessário o uso de grandes quantidades de solventes a baixa temperatura.

Motta e Araújo (1991) concentraram os tocoferóis por saponificação e extração por solventes, obtendo um produto final com pureza de 39,6% de tocoferóis.

Ramamurthi *et al.* (1991) realizaram a esterificação do DDOC utilizando lipase como catalisador. Estudaram o efeito da temperatura, razão dos reagentes (metanol: ácidos graxos no DDOC) e concentração de enzima na conversão de equilíbrio. Os resultados foram analisados por planejamento e mostraram que a temperatura e a razão dos reagentes mostraram um efeito significativo na conversão dos ácidos graxos em ésteres metílicos. A esterificação reduz os pontos de ebulição dos ácidos graxos.

Ramamurthi e McCurdy (1993), Ghosh e Bhattacharyya (1996) e Chu *et al.* (2002) pré-concentraram tocoferóis por hidrólise e esterificação enzimática do destilado desodorizado de óleos de canola, soja e girassol seguido pela etapa de destilação a vácuo ou fracionada.

A presença de fitoesteróis prejudica a purificação de tocoferóis em termos de rendimento (Shimada *et al.*, 2000). Os autores descrevem como a quantidade total de tocoferóis é aumentada de 65% em massa para aproximadamente 90% através da esterificação de fitoesteróis com AGL no DDOS usando a lipase *Candida rugosa* seguida por destilação molecular da mistura reacional. Ésteres de fitoesteróis podem ser recuperados como subproduto com bom rendimento e alta pureza.

Facioli e Barrera-Arellano (2002) utilizaram o processo enzimático para a esterificação de ácidos graxos do destilado desodorizado com metanol e butanol para produzir concentrados de tocoferol/fitoesterol. As lipases são enzimas que catalisam a hidrólise de triacilglicerídeos, assim como a esterificação.

Hirota *et al.* (2003) separaram o DDOS, eficientemente, em substâncias de menor ponto de ebulição (tocopheróis, fitoesteróis e ácidos graxos livres) e substâncias com maior ponto de ebulição (incluindo 11,2% de diglicerídeos (DAG), 32,1% de triglicerídeos (TAG) e 45,4% de ésteres de fitoesteróis em massa) por

destilação molecular. Além disso, purificaram ésteres de fitoesteróis após uma hidrólise catalisada por lipase de acilgliceróis em SODDSEC (Soy Bean Oil Deodorizer Distillate Steryl Ester Concentrate). A lipase *Candida rugosa*, hidrolisa completamente os acilgliceróis na fração de alto ponto de ebulição, e a destilação molecular é muito eficiente para recuperar ésteres de fitoesteróis hidrolisados. Foi obtida uma pureza de 97,3% e uma recuperação de 87,7%.

Chang *et al.* (2000) estudaram a recuperação de substâncias de alto valor agregado tais como AGL, tocoferóis, fitoesteróis e esqualeno pela investigação de uma destilação-extração com fluido supercrítico CO₂ (SFCO₂) de DDOS. O grande interesse pela extração com fluido supercrítico deve-se às suas grandes potencialidades nas indústrias de alimentos, químicas e farmacêuticas, associadas ao solvente atóxico e baixa temperatura crítica (Mendes *et al.*, 2000).

Araujo *et al.* (2000) estudaram a combinação seqüencial de duas extrações: pré-extração à temperatura de 80°C e pressão de 76 bar para remoção de substâncias interferentes e extração dos tocoferóis a 50°C e 197 bar. Os tocoferóis totais foram concentrados de 9,2% para 40,6%. Houve um aumento de 4,4 vezes no teor de tocoferóis totais.

Buczenko *et al.* (2003) realizaram a extração de tocoferóis e fitoesteróis do DDOS com extrator a gás de petróleo liquefeito. Foi obtido um fator de separação de 11,6 e seletividade de 2,9 utilizando gás de petróleo liquefeito a – 81°C.

Szulczewska-remi *et al.* (2005) compararam o processo de cristalização em três etapas com a extração supercrítica para concentrar tococromanóis de óleo de palma. O processo de cristalização conseguiu uma concentração bem mais alta quando comparada com o processo de extração supercrítica.

3.3. Destilação molecular

A destilação molecular é um processo de separação de não equilíbrio que opera a baixas pressões e, correspondentemente, a baixas temperaturas. A

destilação molecular tem sido estudada desde o começo do século XX por Langmuir (1913), Bronsted e Hevesy (1920), Burch (1928), entre outros. A destilação molecular é útil na separação e purificação de materiais com moléculas de alto peso molecular bem como para aqueles termicamente sensíveis (Erciyes *et al.*, 1987). As vitaminas nos processos convencionais se degradam antes de serem separadas devido às altas temperaturas empregadas nesses processos. Pode também ser utilizada na caracterização das frações pesadas de petróleo, que são moléculas de alto peso molecular e alto ponto de ebulição.

Na destilação convencional, a fase líquida apresenta uma grande turbulência em que a difusão das moléculas voláteis para a superfície é rápida em comparação com a velocidade de evaporação. Este comportamento não acontece na destilação molecular, onde o fluxo do líquido destilado é comportado e a convecção devido à ebulição praticamente não existe. A viscosidade alta e os pesos moleculares elevados dificultam a difusão, Perry e Chilton (1980).

A destilação molecular é conhecida por ser um método seguro para separar e purificar compostos termicamente sensíveis e substâncias com baixa volatilidade.

Este método é caracterizado por uma curta exposição do líquido destilante a temperaturas elevadas, alto vácuo no interior do destilador e uma distância pequena entre o evaporador e o condensador (Cvengros, 2000). Durante o processo de destilação molecular, a destilação dos compostos termicamente sensíveis é acompanhada de uma decomposição térmica desprezível (Xubin *et al.*, 2005). O tempo de residência pequeno das moléculas no evaporador, da ordem de segundos, é garantido pela distribuição uniforme do líquido na forma de um filme fino (Cvengros, 2000).

Para que seja mais eficiente, a destilação molecular exige a renovação mecânica do filme superficial onde ocorre à evaporação. Isto pode ser feito de três maneiras:

- agitação vigorosa do líquido, sendo necessário um destilador com agitação. Ex.: destilador molecular com raspadores deslizantes;

- fluxo gravitacional em cascata ou filme descendente. O equipamento é formado por dois tubos concêntricos. O tubo interno corresponde ao evaporador e o tubo externo ao condensador.

- Espalhamento mecânico do líquido, fornecendo uma película muito fina. Ex.: Destilador molecular centrífugo. Neste procedimento, a alimentação é espalhada sobre a superfície de um disco ou cone mediante aplicação da força centrífuga.

O vapor gerado, praticamente, não influencia a taxa de evaporação e o fator de separação. A taxa é governada, basicamente, pela taxa de moléculas que escapam da superfície do líquido em direção ao condensador. Não há retorno das moléculas evaporadas para a fase líquida (não há equilíbrio líquido-vapor). A superfície de evaporação e a superfície de condensação devem estar separadas entre si a uma distância da ordem de grandeza do livre percurso médio das moléculas evaporadas, ou seja, as moléculas evaporadas atingirão o condensador facilmente, uma vez que encontrarão um percurso relativamente desobstruído (Batistella *et al.*, 2000). A temperatura e a taxa de evaporação são determinadas pela quantidade de calor fornecida ao líquido (pela superfície aquecida do evaporador) e são pouco influenciadas pela condição de vapor.

A combinação da distância pequena entre o evaporador e o condensador (20 – 70 mm) com alto vácuo no destilador resulta em um mecanismo de transferência de massa com saídas do evaporador da ordem de 20 – 40 g/m²s¹ (Cvengros, 2000).

Batistella e Maciel (1996) apresentaram as modelagens matemáticas e simulações de destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo. Mostraram também análises de sensibilidade paramétrica da destilação molecular.

Batistella e Wolf Maciel (1998) estudaram a recuperação de carotenóides do óleo de palma através de um processo envolvendo neutralização e

transesterificação de óleo de palma seguido pelo processo de destilação molecular dos ésteres. Foi observado que a decomposição dos carotenóides para uma determinada concentração aumenta com o aumento da temperatura. Os desempenhos dos destiladores moleculares, em geral, diminuem com o tempo de exposição e tempo de residência maiores, por causa da decomposição térmica, o mesmo acontecendo com o aumento da temperatura de destilação.

Batistella *et al.* (1999) mostraram um estudo com cascata de destiladores moleculares aplicados à concentração de carotenos do óleo de palma.

A destilação molecular foi o primeiro método proposto em escala comercial para a produção de concentrados de tocoferóis. Os dois tipos básicos de destiladores moleculares são o centrífugo e o de filme descendente, os quais apresentam pequeno tempo de exposição sobre a superfície do evaporador. A operação deste equipamento gera duas correntes distintas, uma de destilado e uma de resíduo. As vantagens da destilação molecular sobre outros métodos de separação compreendem:

- menor temperatura de operação comparada às técnicas convencionais de destilação;
- não faz uso de solvente.

3.3.1. Aplicações da destilação molecular

As primeiras aplicações da destilação molecular foram apresentadas por Holló *et al.* (1971) com ênfase na obtenção de óleos essenciais de plantas. A destilação molecular pode ser empregada no fracionamento de misturas parafínicas.

Na área de lipídios, a destilação molecular tem sido usada para a purificação de monoacilgliceróis (Szlag e Zwierzykowski, 1983), fracionamento de ácidos graxos poliinsaturados de óleos de peixe (Breivik *et al.*, 1983), recuperação de carotenóides de óleo de palma (Batistella e Wolf Maciel, 1998; Torres, 2004), fracionamento de esqualeno (Sun *et al.*, 1997), redução de

colesterol em manteigas e gorduras animais (Lanzani *et al.*, 1994), purificação de ésteres de açúcar (Redman *et al.*, 1995), etc.

Cvengros *et al.* (1999) mostrou a aplicação da destilação molecular no processo de purificação da vitamina K1.

Nieuwodt *et al.* (2002) realizaram um estudo comparativo entre os processos (destilação molecular e extração com fluido supercrítico) para o fracionamento de oligômeros. O estudo mostrou que para uma mesma separação, a extração com fluido supercrítico necessita de altas razões solvente/alimentação.

Xu *et al.* (2002) estudaram a purificação de lipídios estruturados produzidos a partir da acidólise catalisada por lipase de óleo de colza e ácido cáprico. Os lipídios estruturados possuem grande quantidade de ácidos graxos livres de cadeias médias e longas. Duas etapas da destilação molecular foram aplicadas para remover os ácidos graxos livres. Os parâmetros temperatura do evaporador, vazão de alimentação, velocidade da agitação e composição de ácidos graxos livres adicionados à matéria-prima foram otimizados com respeito aos ácidos graxos livres residuais na corrente de resíduo e perda de tocoferol em relação ao óleo inicial.

Campos *et al.* (2003) utilizaram a destilação molecular para fracionar a gordura do leite em duas frações distintas.

Hirota *et al.* (2003) realizaram a purificação de ésteres de fitoesteróis presentes no DDOV utilizando a destilação molecular. Este processo foi utilizado para separar as substâncias de alto e de baixo ponto de ebulição. O concentrado da destilação molecular foi submetido à hidrólise catalisada por lipase. A mistura reacional contendo também di- e triglicerídeos e ésteres de fitoesteróis foi submetida novamente ao processo de destilação molecular.

Torres (2004) estudou o processo de concentração de tocoferóis por destilação molecular e por extração por fluido supercrítico.

Martinello *et al.* (2005) utilizaram o processo de destilação molecular para a purificação de monoglicerídeos em dois estágios. Foi estudada a influência de

dois fatores (vazão de alimentação e temperatura do evaporador). O processo de destilação em dois estágios para esse processo permite obter um produto concentrado e com alto rendimento.

Xubin *et al.* (2005) realizaram a modelagem de um destilador molecular de filme descendente com base na equação cinética. O modelo matemático foi desenvolvido para dois componentes na presença de um gás inerte.

Fregolente *et al.* (2005) desenvolveram uma estratégia de 4 redestilações sucessivas para obter monoglicerídeos com 96,3 % de pureza utilizando o destilador molecular centrífugo. Também foi utilizada a metodologia de superfície de resposta para a otimização da produção de monoglicerídeos destilados.

Fregolente (2006) otimizou a produção de monoglicerídeos através das etapas de glicerólise seguida da etapa de destilação molecular. Além disso, estudou o efeito das condições de operação na concentração de monoglicerídeos. As variáveis estudadas foram temperatura do evaporador, vazão de alimentação, temperatura da alimentação e temperatura do condensado. Este estudo mostrou que somente as variáveis: temperatura do evaporador e vazão de alimentação foram consideradas importantes nas condições estudadas.

Martins (2005) implementou a metodologia de caracterização dos componentes principais dos DDOV (fitoesteróis, tocoferóis, ácidos graxos livres, e glicerídeos). Além de estudar a remoção de ácidos graxos livres dos DDOVs (óleos de soja, canola e girassol).

Martins (2006) concentrou tocoferóis e fitoesteróis a partir do DDOS usando o processo de destilação molecular de filme descendente. Foram feitos estudos a partir da eliminação de ácidos graxos livres em uma única etapa ou por redestilações sucessivas. Foi realizada, também, a eliminação de glicerídeos através do DDOS bruto ou quimicamente modificado.

Santos (2005), Sbaite *et al.* (2006) estenderam a curva de ponto de ebulição verdadeiro (PEV) para resíduos de petróleo pesados nacionais. Foi desenvolvida uma nova metodologia para a caracterização de resíduos de

petróleos pesados. O destilador molecular de filme descendente foi utilizado. Os resultados mostraram que a extensão da curva PEV foi obtida com precisão.

3.4. Destilador molecular centrífugo

O destilador centrífugo, mostrado na Figura 3.1, foi adquirido através do projeto FAPESP 96/0327-2, em 1996, pelo LDPS. O Destilador Molecular Centrífugo é constituído do destilador propriamente dito, todo em aço inoxidável, dotado de sistema de aquecimento elétrico, evaporador, condensador e sistemas de alimentação com degaseificador, além de recipientes para as coletas de destilado e concentrado. Contém também unidades de controle de temperatura, pressão e vazão. O módulo do destilador se completa com uma unidade geradora de vácuo composta por duas bombas de vácuo: uma bomba de vácuo mecânica e outra difusora, que permitem obter pressões da ordem de 10^{-4} mmHg.

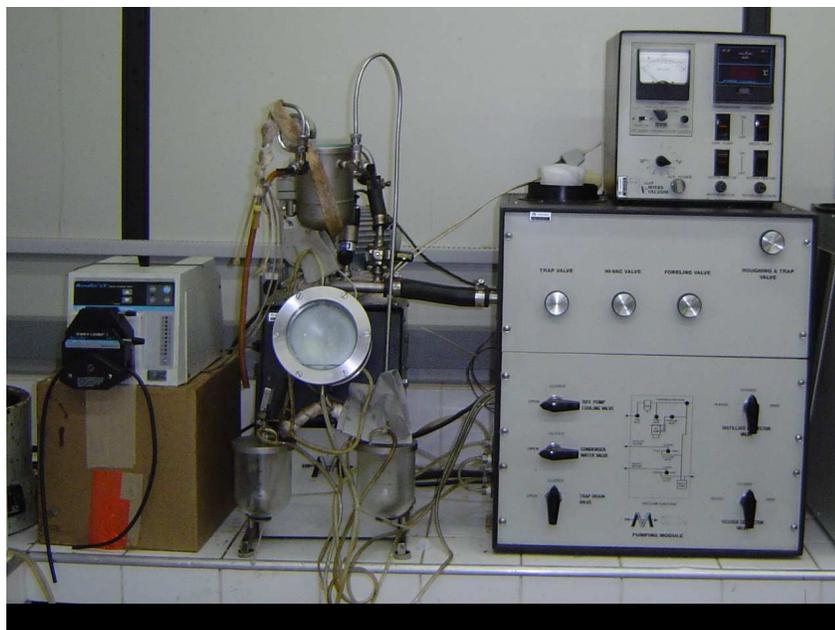
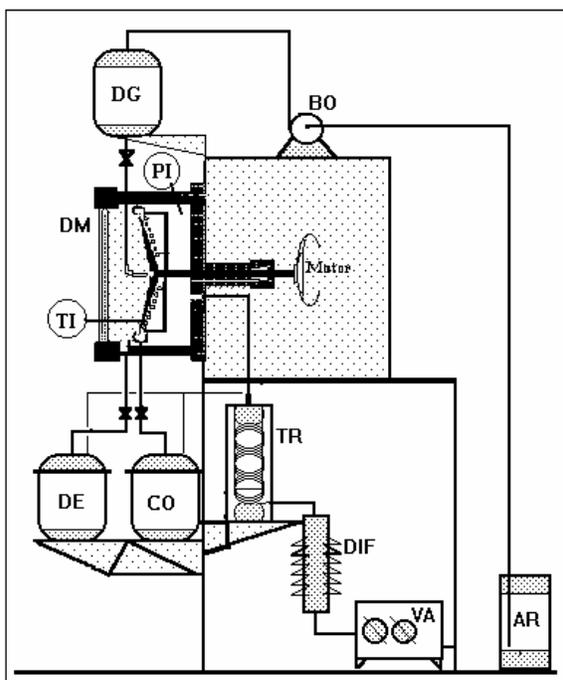


Figura 3.1: Foto do destilador molecular centrífugo

As correntes de interligação e os principais elementos do módulo de destilação estão apresentados, esquematicamente, na Figura 3.2.



AR: Reservatório de alimentação
 BO: Bomba
 CO: resíduo
 DE: destilado
 DG: desgaseificador
 DIF: bomba difusora
 DM: destilador molecular
 PI: Indicador de pressão
 TI: Indicador de temperatura
 TR: trap
 VA: Bomba mecânica

Figura 3.2: Esquema do módulo do destilador molecular centrífugo.

3.4.1. Equipamento

O módulo de destilação molecular é composto por 3 elementos distintos:

- Gabinete contendo o destilador propriamente dito, com o sistema de alimentação e coleta;
- Gabinete contendo o sistema de vácuo e controle de fluxos;
- Gabinete contendo o sistema de controle.

A parte principal do equipamento de destilação molecular é mostrada esquematicamente na Figura 3.3. Os fluxos de materiais através do destilador são mostrados esquematicamente nas Figuras 3.3 e 3.4.

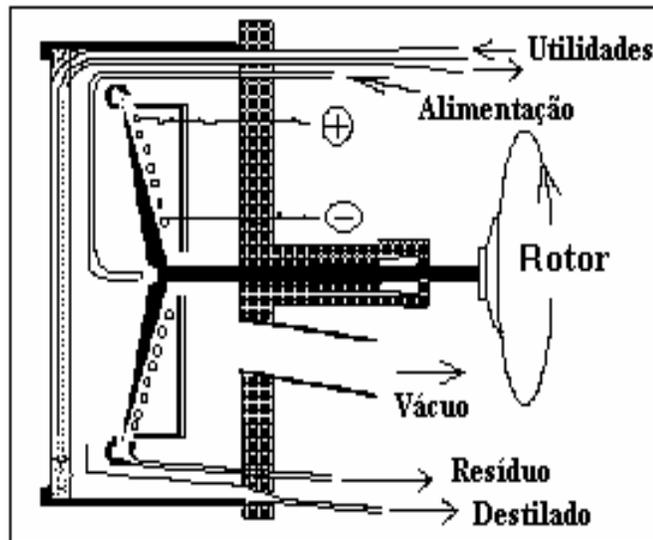


Figura 3.3 : Esquema do destilador molecular centrífugo (Batistella, 1999).

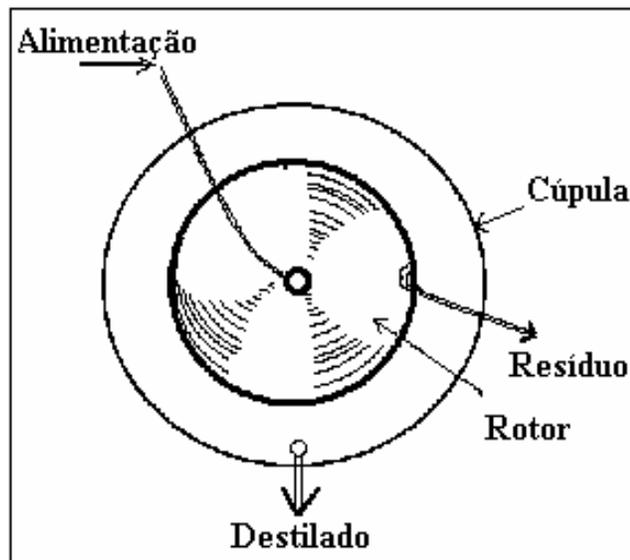


Figura 3.4 : Fluxos de materiais do destilador centrífugo (Batistella, 1999).

A cúpula que envolve o destilador é composta por um tubo em inox e por um vidro frontal, os quais têm a finalidade de isolar o processo do meio externo, permitindo o vácuo. As placas em vidro operam também como condensador, resfriado com água. Este tem a forma de um disco, de diâmetro próximo ao do evaporador, e se localiza a uma distância média de alguns centímetros do evaporador cônico. O vapor condensado é conduzido, por gravidade, até a parte inferior do destilador, que, através de uma chicana, segue até o recipiente coletor

de condensado. O evaporador tem o formato de um disco cônico, onde está fixo à base por meio de rolamentos. O evaporador (rotor) é aquecido por uma resistência elétrica, que dispõe de isolantes térmicos laterais e posteriores para melhor conservar o calor.

Uma vez que o líquido a ser destilado flui através do evaporador pela força centrífuga, o fluxo sobre o evaporador é independente da força de gravidade. Neste caso, a inclinação do rotor é de $82,5^\circ$ (o rotor opera quase que horizontalmente). Quando o destilando atinge a extremidade do rotor, um outro sistema de chicanas coleta o material e o conduz até o recipiente de resíduo. Se o material for sensível à luz, o recipiente coletor desta corrente deve ser protegido da luz.

As principais características técnicas estão relacionadas a seguir do equipamento disponível no laboratório e utilizado neste trabalho de tese:

Capacidade operacional

- Capacidade de destilação: 0,06 a 1,0 kg/h

Evaporador:

- Diâmetro do rotor (evaporador): $7,5 \cdot 10^{-2}$ m
- Ângulo de meio cone: $82,5^\circ$
- Rotação do rotor: 1350 rpm

Capacidade do condensador

- Área do condensador: $0,008 \text{ m}^2$

Sistema de vácuo:

- Composto por uma bomba mecânica e por uma difusora, válvulas e *trap*
- Pressão final: 1×10^{-4} Torr = $1,33 \cdot 10^{-2}$ Pa

- Pressão de operação: $1 \cdot 10^{-3}$ Torr = 0,133 Pa
- Capacidade da bomba mecânica: $1,65 \cdot 10^{-3}$ m³/s
- Capacidade da bomba difusora: 0,115 m³/s

Centro de controle

- Sistema de medição e controle de vácuo e alto vácuo
- Sistema de aquecimento elétrico do evaporador com controle de temperatura
- Controle de rotação do evaporador
- Controle dos fluxos de água de resfriamento para condensador e difusora
- Controle dos fluxos do sistema de vácuo
- Controle do sistema de alimentação de material para o destilador.

3.4.2. O processo da destilação molecular

O líquido a ser destilado, após ser preparado para a destilação molecular, é alimentado no sistema sob alto vácuo por meio de uma bomba dosadora a uma vazão pré-estabelecida. No degaseificador, o líquido pode ser aquecido à temperatura de alimentação, também pré-estabelecida, e degaseificado. Segue, então, por meio de tubo, ao evaporador que também se encontra a uma temperatura pré-estabelecida. O líquido escoar, por meio da força centrífuga, uniformemente ao redor do evaporador até a extremidade do rotor na forma de um fino filme, onde é parcialmente vaporizado. O vapor gerado é condensado no condensador que se encontra na parte frontal do equipamento, que serve também de visor. Na parte inferior do equipamento, através de chicanas, o destilado e o resíduo são conduzidos separadamente aos recipientes coletores.

Quatro variáveis são fundamentais para o controle do processo da destilação molecular. São elas: taxa e temperatura de alimentação, temperatura

do evaporador e pressão de processo. Qualquer alteração, ou perturbação, dessas variáveis provoca forte influência no resultado da destilação.

3.5. Destilador molecular de filme descendente

O destilador molecular de filme descendente, Figura 3.5, foi adquirido através do projeto CTPetro-Finep/Petrobrás. O destilador molecular de filme descendente é constituído principalmente de vidro, permitindo a visualização de todo o processo. Na Figura 3.5, pode-se observar: destilador molecular de filme descendente (1); reservatório de alimentação (2); tubos coletores da corrente de produto destilado (3) e de resíduo (4).

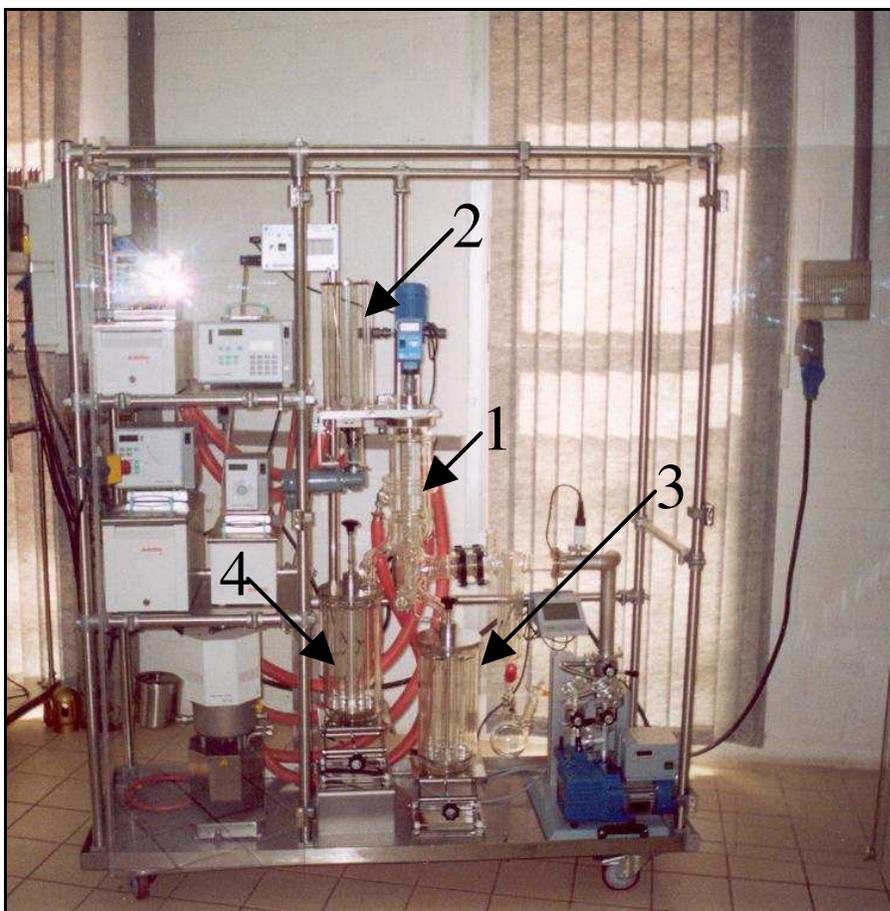


Figura 3.5: Módulo do equipamento de destilação molecular de filme descendente modelo KDL 5 GmbH, UIC.

Além do destilador molecular, são necessários sistemas auxiliares de alimentação, bombas, agitação, controle de temperatura através de fluidos térmicos, controle de vazão e sistema de coleta das correntes de produtos (destilado e resíduo).

A alimentação é feita por uma bomba dosadora de alta precisão, com possibilidades para estabelecer vazões entre 0,1 kg/h e 2,0 kg/h. A matéria-prima deve estar no estado líquido, por isso é aquecida através do vaso de alimentação (2) encamisado por onde circula um fluido térmico. A temperatura do fluido é ajustada através de um controlador de temperatura. A temperatura a ser ajustada depende do tipo de matéria-prima a ser processada.

A matéria-prima é alimentada no destilador molecular através de uma bomba dosadora de alta precisão. O espalhamento do filme líquido é proporcionado por um motor. Quando o filme líquido atinge a superfície do evaporador (1), começa a ocorrer efetivamente o processo de separação da mistura a ser processada. As moléculas evaporadas são condensadas no condensador.

Apresenta, ainda, eficientes sistemas de coleta das correntes efluentes, todos em vidro, por sistema de carrossel (3 e 4). O módulo do destilador se completa com uma unidade geradora de vácuo, composta por duas bombas de vácuo: uma bomba de vácuo mecânica e outra difusora que permite pressões de processo da ordem de 10^{-3} mmHg.

3.5.1. Equipamento

Diferentemente do destilador centrífugo, o destilador de filme descendente se utiliza da força da gravidade e de um sistema de espalhamento para que o líquido destilante flua eficientemente pelo evaporador. Portanto, o destilador de filme descendente deve operar na posição vertical.

O líquido, após ser dosado, entra pela parte superior do destilador onde é espalhado sobre a superfície de evaporação através de um eficiente sistema de

espalhamento, o qual promove perfeita distribuição durante todo o percurso do líquido destilante. O sistema de espalhamento garante a formação de uma fina camada de líquido sobre o evaporador. Esta condição é fundamental para que a relação área de evaporação por volume destilante seja a máxima possível. O aquecimento do evaporador é feito pelo fluido térmico que circula pela jaqueta (lado mais externo do destilador). O condensador é composto por um sistema de serpentinas em vidro colocado na parte central do destilador por onde circula um fluido frio (no caso, água). Na parte inferior do destilador, existe um sistema de chicanas que separa o líquido destilado (condensado) do líquido concentrado (que não evaporou). A partir deste ponto, cada corrente se encaminha para um recipiente respectivo. Todo o sistema, inclusive o sistema de coleta opera sob alto vácuo.

As principais características técnicas estão relacionadas a seguir em relação ao equipamento disponível no laboratório e utilizado neste trabalho de tese:

- Capacidade de destilação: 100 g/h a 1500 g/h
- Área do evaporador: $4,8 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$
- Diâmetro do evaporador: 0,247 m
- Rotação do sistema de espalhamento: 150 a 1000 rpm
- Área do condensador: $6,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$

Sistema de vácuo:

- Composto por uma bomba mecânica de dois estágios e por uma difusora, válvulas e *trap*.

- Pressão de operação: $1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar} = 0,1 \text{ Pa}$
- Capacidade da bomba mecânica: 2 m^3/s
- Capacidade da bomba difusora: 0,04 m^3/s

Centro de controle:

- Sistema de medição e controle de vácuo e alto vácuo
- Sistema de aquecimento térmico do evaporador com controle de temperatura
- Controle de rotação do evaporador
- Controle dos fluxos de água de resfriamento para condensador e difusora
- Controle dos fluxos do sistema de vácuo
- Controle do sistema de alimentação de material para o destilador

3.5.2. O processo da destilação

O líquido a ser destilado, após ser preparado para a destilação molecular, é alimentado no sistema sob alto vácuo por meio de uma bomba dosadora e com uma vazão pré-estabelecida. No recipiente anterior a esta bomba, o material pode ser aquecido a uma dada temperatura de alimentação, também pré-estabelecida. Segue, então, até o evaporador que também se encontra a uma temperatura pré-estabelecida. O líquido escoar, por meio da força de gravidade e do sistema de espalhamento, uniformemente ao redor do evaporador até a extremidade inferior na forma de um fino filme, onde é parcialmente vaporizado. O vapor gerado se condensa no sistema de serpentinas disposto na parte central do destilador. Na parte inferior do equipamento, através de chicanas, o destilado e o resíduo são conduzidos separadamente por tubulações, (os quais podem ser aquecidos, até os seus respectivos recipientes coletores).

Da mesma forma que o destilador centrífugo, quatro variáveis são fundamentais para o controle do processo da destilação molecular. São elas: a taxa e a temperatura de alimentação, a temperatura do evaporador e a pressão de processo. Qualquer alteração ou perturbação, dessas variáveis provoca forte influência no resultado da destilação.

3.6. Conclusão

Neste capítulo foram mostrados os diversos processos de separação e concentração de tocoferóis e fitoesteróis a partir dos destilados desodorizados. O processo enzimático necessita da adição de reagentes à matéria-prima. O processo de destilação molecular se caracteriza pelo fato de ser utilizado na separação de componentes termicamente sensíveis e de alto peso molecular. Além disso, não há necessidade da adição de nenhum reagente. A separação ocorre pelo alto vácuo e pelo calor no evaporador. Os destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo serão utilizados na concentração de tocoferóis e fitoesteróis a partir do destilado desodorizado de óleos vegetais.

Processos como extração por solvente necessitam de grande quantidades de solvente além de ter baixa recuperação. A esterificação dos ácidos graxos com lipase com o catalisador reduziu o ponto de ebulição dos ácidos graxos, facilitando a separação.

Foi estudado também a extração a gás de petróleo liquefeito, cristalização entre outros processos.

Capítulo 4: Materiais e Métodos

4.1. Introdução

Neste capítulo, serão apresentados os materiais e métodos analíticos utilizados para a realização deste trabalho de tese. Serão descritas as metodologias para a análise de ácidos graxos, tocoferóis, fitoesteróis.

4.2. Materiais

Os destilados desodorizados de óleos vegetais (soja, canola e girassol) foram fornecidos pela Bunge Alimentos S.A., Brasil. As amostras foram armazenadas a -18°C em freezer até a sua utilização.

O DDOV apresenta uma natureza complexa para ser analisada devido ao grande número de componentes que o constitui. Na sua maior parte: óleo neutro (tri-, di- e monoglicerídeos) e ácidos graxos, e por componentes minoritários como: tocoferóis, fitoesteróis e esqualeno. Os DDOVs possuem características diferentes dependendo do óleo de partida (origem, espécie), do tipo de refino (químico, físico) e das condições operacionais (T, P) (Ramamurthi e McCurdy, 1993).

Uma das etapas deste projeto consiste em caracterizar as amostras brutas, neste caso, os DDOV de soja (DDOS), canola (DDOC) e girassol (DDOG) e as correntes de destilado e resíduo resultantes do processo da destilação molecular em termos da composição graxa, de tocoferóis e de fitoesteróis. Por sua natureza complexa, não há uma técnica que permita caracterizar os DDOV através de uma única análise.

Experimentalmente, a composição destas correntes é avaliada através de análises como a cromatografia líquida de alta eficiência. Estas análises são extremamente importantes, pois sem elas não seria possível avaliar as condições operacionais e a efetividade da separação dos componentes de um sistema, através do processo de destilação molecular.

4.3. Métodos Analíticos

4.3.1. Determinação de ácidos graxos livres – AOCS Ca 5a -40

Os ácidos graxos livres são determinados por titulação de acordo com o método oficial AOCS Ca 5a-40 e os resultados são expressos como ácido oleico (C_{18:1}). Este método determina o teor de ácidos graxos livres existentes na amostra, em porcentagem, e é aplicável a óleos/gorduras crus, brutos e refinados de vegetais e animais.

4.3.1.1. Procedimento Analítico

Reagentes necessários: álcool etílico, 95% neutralizado; solução de fenolftaleína – 1% em álcool 95% e solução de hidróxido de sódio.

As amostras devem ser bem misturadas e devem estar no estado líquido antes de pesá-las; entretanto, não se deve aquecer a amostra mais do que 10°C acima do ponto de fusão.

Indica-se utilizar a Tabela 4.1 para determinar a massa de amostra para vários intervalos de concentração de ácidos graxos. Pesa-se a amostra designada em um Erlenmeyer. Adiciona-se a quantidade específica de álcool neutralizado quente e 2 mL de indicador.

Titula-se com hidróxido de sódio padrão, agitando vigorosamente até o aparecimento da coloração rosa permanente de mesma intensidade daquela obtida do álcool neutralizado antes da adição da amostra. A coloração deve permanecer por 30 s.

Tabela 4.1: Variação de ácidos graxos livres, volume de álcool e concentração da solução alcalina (AOCS, Ca 5^a-40)

Variação de ácidos graxos livres (%)	Amostra (g)	Álcool (ml)	Concentração da solução alcalina (N)
0,00 até 0,2	56,4 ± 0,2	50	0,1
0,2 até 1,0	28,2 ± 0,2	50	0,1
1,0 até 30,0	7,05 ± 0,05	75	0,25
30,0 até 50,0	7,05 ± 0,05	100	0,25 ou 1,0
50,0 até 100	3,525 ± 0,001	100	1,0

A porcentagem de ácidos graxos livres na maioria dos óleos é calculada como sendo de ácido oleico. O ácido oleico está presente em grandes quantidades nos óleos vegetais estudados, sendo, portanto, uma referência para o cálculo dos AGL presentes nestes óleos e seus subprodutos. Podendo, para alguns óleos, ser expresso como ácido linoleico e palmítico.

$$\text{Ácidos graxos livres (oleico, \%)} = \frac{\text{mL da solução alcalina} \times (\text{N}) \times 28,2}{\text{massa da amostra (g)}} \quad (1)$$

Os ácidos graxos livres são, freqüentemente, expressos em termos do índice de acidez em vez da porcentagem de ácidos graxos livres. O índice de acidez é definido como o número de miligramas de KOH necessário para neutralizar 1 g da amostra.

Para converter a porcentagem de ácidos graxos livres (como oleico) para o índice de acidez, multiplica-se a porcentagem de ácidos graxos livres por 1,99.

4.3.2. Determinação de ácidos graxos

A cromatografia a gás (CG) tem sido uma técnica analítica indispensável desde os primeiros estudos na determinação de ácidos graxos em sementes de plantas oleaginosas, biosíntese e metabolismo humano (Seppänen-Laakso *et al.*, 2002).

A separação de ácidos graxos foi realizada pela primeira vez em 1952 por James e Martin. Em 1956, os mesmos autores apresentaram a análise por cromatografia gasosa destes componentes na forma de ésteres metílicos, a qual permanece até hoje como a mais conveniente. Desde então, tem-se encontrado grande aplicabilidade em estudos envolvendo amostras biológicas.

A análise CG, em termos de separação qualitativa e quantitativa de misturas complexas, pressupõe: (1) boa resolução, como mostrado por picos finos simétricos, (2) alta repetibilidade e reprodutibilidade do tempo de retenção; (3) alta precisão e exatidão na quantificação baseada na área do pico medida, isto é, sem discriminação de componentes através da volatilidade, polaridade ou concentração; (4) decomposição térmica ou catalítica mínima de componentes de amostras sensíveis. Amostras impuras com constituintes com alto ponto de ebulição ou não voláteis são especialmente problemáticas na análise por CG (Seppänen-Laakso *et al.*, 2002).

Verleyen *et al.* (2001) propõem uma metodologia para realizar a caracterização de DDOV, através da cromatografia a gás, sem submetê-lo à reação de saponificação. A preparação da amostra envolve derivatização e sililação.

Os ácidos graxos podem ser transesterificados para a produção de ésteres de alquilas que constituem matéria-prima para várias classes de produtos. As alquilamidas, cuja produção consome a maior parte dos ésteres metílicos, têm aplicação direta como surfactantes não-iônicos, emulsificantes, espessantes e agentes plastificantes.

A determinação da composição de ácidos graxos sob a forma esterificada de óleos e gorduras requer preparações de amostras simples, porém manuais e que necessitam de tempo para serem realizadas (Koning *et al.*, 2001).

A composição dos ácidos graxos foi determinada por análises de ésteres de metila. Os ésteres de metila de ácidos graxos foram preparados a partir dos óleos por esterificação com metanol na presença de hidróxido de potássio e trifluoreto de boro (BF₃) e analisados por cromatografia a gás.

A análise da composição graxa é uma prática comum no estudo dos óleos vegetais, possibilita a identificação dos ácidos graxos presentes nas amostras em estudo, permite a determinação da composição e é uma maneira de avaliar a eficiência da separação conseguida através do processo de destilação molecular para o sistema DDOV para as condições operacionais empregadas.

4.3.2.1. Padrões

Foram usados padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos (caproato, caprilato, caprato, laurato, miristato, palmitato, estearato, docosonato, oleato, linoleato, linolato, eicosanato) com pelo menos 98% de pureza, adquiridos da Sigma – Aldrich para determinação dos tempos de retenção.

Os reagentes éter de petróleo, trifluoreto de boro, metanol, hidróxido de potássio e cloreto de sódio eram em grau analítico.

4.3.2.2. Equipamentos e condições operacionais

As análises para avaliação da composição graxa presente nos DDOV foram conduzidas em um equipamento de cromatografia a gás Varian Star 3600 cx utilizando uma coluna capilar DB-23, 30m x 0,25 mm com 0,25 µm de espessura de filme (J&W Scientific) e um detector de ionização de chama, FID (Figura 4.1).

O programa de aquecimento empregado nas corridas cromatográficas iniciou-se à temperatura de 50°C, a qual foi mantida constante por um período de 5 min, e a seguir foi elevada até 220°C a uma velocidade de 5°C/min. As temperaturas do detector e do injetor foram mantidas constantes a 250°C. Foi utilizado hélio como gás de arraste a uma vazão de 1 mL/min. As vazões de hidrogênio e ar sintético foram, respectivamente, 30 e 300 mL/min.

O software Varian Star 4.5 foi utilizado para efetuar a integração da área dos picos dos ésteres metílicos.

Após a troca da coluna no equipamento, é necessário fazer o condicionamento desta. É necessário que o gás de arraste seja passado pela coluna durante um período de doze horas. As vazões dos gases foram determinadas através de um cronômetro e um medidor de vazão tipo bolhômetro. O gás de arraste é o primeiro gás a ser ajustado. Depois, ajusta-se a vazão de hidrogênio e, por último, a vazão de ar sintético.



Figura 4.1: Cromatógrafo a gás Varian, modelo Star 3600 cx

4.3.2.3. Identificação dos tempos de retenção

Inicialmente, foram preparadas soluções padrões dos principais ésteres metílicos de ácidos graxos presentes nos óleos vegetais (caproato, caprilato, caprato, laurato, miristato, palmitato, estearato, docosonato, oleato, linoleato, eicosanato). As soluções padrão foram, então, injetadas no equipamento cromatográfico para a determinação dos tempos de retenção (t_R), e tempos de retenção relativos (t_{RR}), necessários para identificação de cada um destes componentes nas amostras de DDOV que serão analisadas.

A partir da leitura do eixo das abscissas dos cromatogramas obtidos foi possível determinar o tempo de retenção de cada éster metílico. Os tempos de retenção relativos foram calculados em relação ao éster metil palmitato e podem ser calculados dividindo-se o tempo de retenção t_R do componente pelo tempo de retenção do éster metil palmitato. Este éster apresenta um tempo de retenção próximo dos componentes de interesse. O pico possui uma boa resolução podendo ser usado como referência.

$$t_{RR} = \frac{t_R}{25,31} \quad (2)$$

A Tabela 4.2 revelou que a ordem de eluição ocorre de acordo com a pressão de vapor de cada éster metílico. Quanto maior a pressão de vapor, menor o seu tempo de retenção, o que significa que mais rapidamente o éster percorre e deixa a coluna cromatográfica.

A seguir, preparou-se uma solução padrão, com aproximadamente a mesma concentração de cada éster metílico, e que foi injetada no cromatógrafo. O cromatograma obtido pode ser observado na Figura 4.2.

Tabela 4.2: Tempo de retenção (t_R) e tempo de retenção relativo (t_{RR}) dos ésteres metílicos

Componente	t_R (min)	t_{RR}^*
Caproato	5,240	0,207
Caprilato	9,479	0,375
Caprato	13,958	0,551
Laurato	18,115	0,716
Miristato	21,882	0,865
Palmitato	25,310	1,000
Estearato	28,448	1,124
Oleato	28,806	1,138
Linoleato	29,543	1,167
Docosonoato	31,255	1,235
Eicosanato	33,864	1,338

* Relativo ao éster metil palmitato

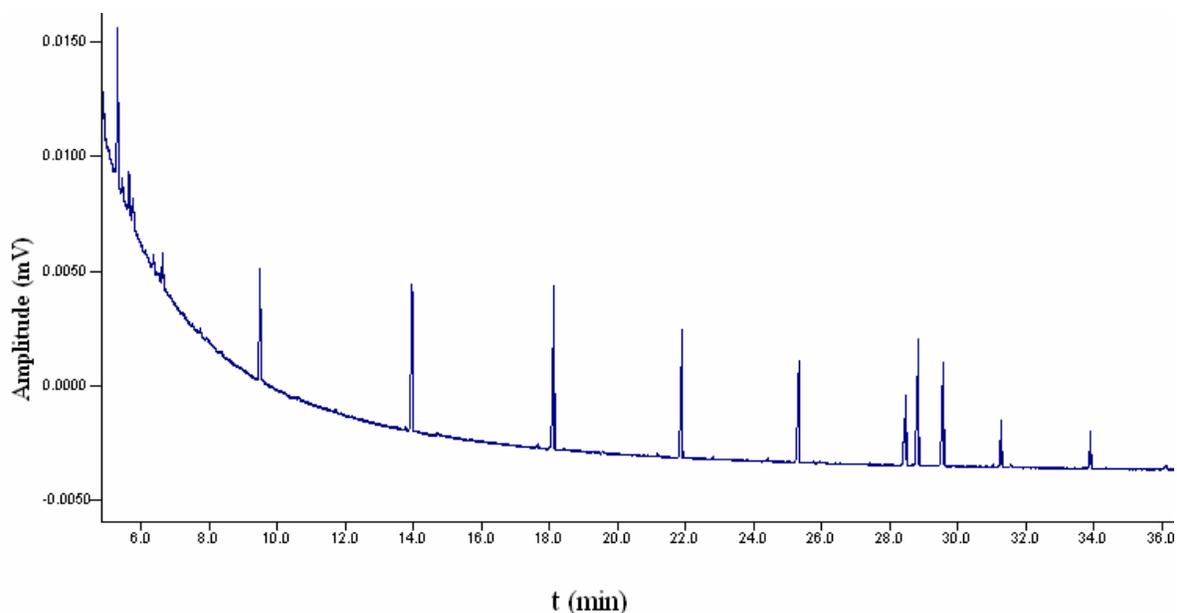


Figura 4.2: Cromatograma de uma solução padrão de ésteres metílicos. Legenda: 1- Caproato de metila, 2- Caprilato de metila, 3- Caprato de metila, 4- Laurato de metila, 5- Miristato de metila, 6-Palmitato de metila, 7- Estearato de metila, 8- Oleato de metila, 9- Linoleto de metila, 10- Eicosonato de metila e 11- Docosonoato de metila

A partir da Figura 4.2, verificou-se que o detector possui uma sensibilidade diferente para cada um dos componentes da solução padrão de ésteres metílicos de ácidos graxos. As amostras de DDOV a serem analisadas foram, inicialmente, esterificadas para a identificação dos componentes presentes em sua composição.

4.3.2.4. Procedimento de transesterificação

Os DDOV foram esterificados conforme o método descrito em AOCS Ce 2-66, (1995). Primeiramente, foram homogeneizadas as amostras de DDOV. Pesou-se cerca de 0,1g em um tubo de ensaio com tampa. Foram adicionados 4 mL de reagente de saponificação, KOH 0,5 M em metanol anidro, e agitou-se a solução com um agitador elétrico. A seguir, a solução foi aquecida até tornar-se transparente e resfriada à temperatura ambiente. Adicionou-se 5 mL de trifluoreto de boro (BF₃) e submeteu-se a solução novamente à agitação seguida de aquecimento em água fervente por cinco minutos, sendo depois disto resfriada em água corrente. Foram adicionados 4 mL de solução saturada de NaCl seguida de agitação e 5 mL de éter de petróleo. Agitou-se novamente a solução, que, a seguir, foi mantida em repouso até a separação completa das fases. A fase superior foi retirada, pois contém os ésteres metílicos, e injetada no cromatógrafo a gás. Para análises posteriores, considerou-se uma conversão da reação e uma extração dos ésteres metílicos com um rendimento de 100%.

4.3.3. Tocoferóis

Os tocoferóis podem ser analisados através da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), também conhecida como High Performance Liquid Chromatography (HPLC), e podem ser detectados tanto por fluorescência como por ultravioleta ($\lambda=292$ nm). Exceto para análise de tocoferóis em óleos, que podem ser injetados diretamente no sistema CLAE depois da diluição, tocoferóis

necessitam ser extraídos da matriz da amostra e concentrada em muitos casos (Ruperez *et al.*, 2001).

A separação de tocoferóis por CLAE fornece uma tecnologia mais rápida, simples, seletiva e robusta que CG. A metodologia utilizada foi baseada no método AOCS Ce8-89 sendo que, a coluna de sílica foi de 300,0 x 3,9 mm e 10 μ m de tamanho médio de partícula (Martins, 2005).

4.3.3.1. Equipamentos e condições operacionais

As análises de tocoferóis foram conduzidas num equipamento modular de cromatografia líquida de alta eficiência (Waters, Milford, MA), equipado com um injetor manual Rheodyne, uma bomba Waters modelo Delta 600 e um detector de fluorescência Waters modelo 2475 conforme mostra a Figura 4.3. O processamento dos dados foi realizado através do software Millenium 2010 Chromatography Manager.

As separações foram conduzidas utilizando-se uma coluna μ Porasil 125Å, 10 μ m, 3,9x300 mm (Waters, Ireland), fluxo de 1mL/min e uma fase móvel de hexano:isopropanol (99:1 v/v) caracterizando uma cromatografia de fase normal em que a fase estacionária presente no interior da coluna é polar e a fase móvel apolar. As condições utilizadas foram λ de excitação igual a 290 nm e λ de emissão de 330 nm. Um “loop” de 20 μ l foi utilizado para as injeções.

Os solventes utilizados na determinação de tocoferóis foram de grau HPLC fornecidos por Tedia Brazil Ltda.



Figura 4.3: Unidade de análise por CLAE, com os três detectores ao fundo e a bomba de alimentação

4.3.3.2. Padrões

Um kit de tocoferóis contendo 50mg de cada um dos tocoferóis (α -, β -, γ - e δ - tocoferol) foi obtido da Calbiochem, com pelo menos 95% de pureza. Os padrões foram utilizados para determinação do tempo de retenção e confirmação da identidade dos picos.

4.3.3.3. Curvas de calibração

O kit de tocoferóis foi utilizado para a construção de uma curva de calibração através do preparo de soluções padrões de concentrações diferentes. Os padrões de tocoferóis foram diluídos em hexano com concentrações entre 0,8 e 80 $\mu\text{g/mL}$ originando as soluções padrão. A concentração destas foi calculada levando-se em conta a pureza dos padrões disponíveis. Uma solução de cada tocoferol foi injetada separadamente no cromatógrafo para a determinação do tempo de retenção de cada isômero. Cada concentração da solução de tocoferol

foi injetada três vezes para a construção das curvas de calibração. Foi realizada uma média para cada ponto da curva.

A Tabela 4.3 mostra a curva de calibração de tocoferóis, onde Y é a área e X a concentração de tocoferóis (mg/mL).

Tabela 4.3: Curva de calibração para a determinação de tocoferóis

Componente	Curva de calibração
α- tocoferol	$Y = 2,73e^6X + 1,16e^6$
β- tocoferol	$Y = 6,51e^6X - 4,82 e^6$
γ- tocoferol	$Y = 4,93e^6X - 2,48 e^6$
δ- tocoferol	$Y = 9,22e^6X + 1,62 e^6$

4.3.3.4. Preparação das amostras

As amostras de DDOV, dos destilados e dos resíduos exibem consistência viscosa e, por isso, não podem ser diretamente injetadas no equipamento cromatográfico. As amostras foram diluídas em hexano. A concentração das soluções das amostras variou em função da concentração de ácidos graxos e tocoferóis presentes de modo que a concentração destas substâncias não ultrapassasse a escala de detecção.

A concentração de tocoferóis da solução obtida necessita ser corrigida para se obter a concentração de tocoferóis na amostra.

$$C_{amostra} \left[\frac{\mu g \text{ tocoferol}}{100 * \mu g_{amostra}} \right] = \frac{C_{tocoferois \text{ na solução}} \left[\frac{\mu g \text{ tocoferol}}{ml} \right]}{C_{solução} \left[\frac{\mu g \text{ amostra}}{ml} \right] * 100} \quad (3)$$

4.3.4. Fitoesteróis

Os fitoesteróis podem ser analisados tanto por cromatografia a gás (CG) quanto por cromatografia líquida de alta eficiência. Os fitoesteróis, geralmente, estão presentes em matrizes complexas, com grande número de componentes,

sendo necessária a preparação das amostras para as análises. Primeiro é realizada a extração da fase lipídica seguida por hidrólise alcalina (saponificação) e, finalmente, extração da matéria insaponificável, para a concentração dos fitoesteróis. A técnica de cromatografia a gás necessita de uma preparação da amostra e utiliza temperaturas altas que podem degradar o material de interesse durante a análise. A CLAE possui metodologia de análise mais simples. Os fitoesteróis têm absorvância na faixa de 190-210 nm com comprimento de onda máximo em 206 nm. Esta faixa de comprimento de onda tem alguns inconvenientes como a limitação no uso de solventes. Nesta faixa de comprimento de onda, somente metanol e acetonitrila não são absorvidos. A acetonitrila foi utilizada como fase móvel. São utilizadas colunas de fase-reversa com fases móveis polares para separação por CLAE.

4.3.4.1. Equipamento e condições operacionais

Martins (2005) utilizou o equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência modular (Waters, Milford, MA), equipado com uma bomba Waters 515 HPLC, um detector de absorvância Waters 2487 acoplado em série a um detector de índice de refração Waters 2410. A composição da fase móvel utilizada foi Acetonitrila: água (74:26 v/v). Entretanto, houve coeluição dos picos de tocoferóis com fitoesteróis.

Este método foi modificado em relação ao método desenvolvido por Martins (2005). As análises foram conduzidas em um equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência modular (Waters, Milford, MA), equipado com uma bomba gradiente Waters Delta 600, um detector de absorvância Waters 2487, um forno, módulo de controle temperatura do forno. A temperatura do forno foi ajustada para 40 °C. A composição da fase móvel foi alterada para acetonitrila: água (76:24, v/v). O "loop" de injeção utilizado tinha um volume de 20 µl. O processamento dos dados foi realizado através do software *Millenium 2010 Chromatography Manager* (Waters, Milford, MA). As separações cromatográficas foram conduzidas numa coluna Spherisorb S10 C8, 4,6 x 250 mm (Waters, Ireland). O fluxo foi utilizado é mostrado na Tabela 4.4 com o seguinte programa:

Tabela 4.4: Rampa utilizada na análise de fitoesteróis.

Tempo	Vazão
0 – 21 min	1,0 mL/min
21 – 28 min	Rampa
28 – 58 min	0,5 mL/min
58 – 63 min	Rampa
63 min em diante	1,0 mL/min

4.3.4.2. Padrões

O padrão β -sitosterol (24 β - Etilcolesterol) foi adquirido da Sigma (St Louis, Missouri, USA). Para realização destas análises foram utilizados solventes grau HPLC fornecidos pela Tedia Brazil Ltda.

4.3.4.3. Preparação das soluções padrão

Soluções padrão, contendo, aproximadamente, 200 μ g/mL de cada um dos fitoesteróis mencionados, foram preparadas pela diluição das substâncias de referência em etanol. A concentração da solução padrão foi calculada levando-se em consideração a pureza comercial dos padrões. (β -sitosterol, 98%; estigmasterol, 95% e campesterol, 65%).

4.3.4.4. Preparação das amostras

Os fitoesteróis foram dissolvidos em etanol porque, na concentração da preparação da amostra para a injeção, estes se mostraram insolúveis na fase móvel acetonitrila: água e em acetonitrila pura. Uma solução de cada fitoesterol foi injetada no equipamento cromatográfico, separadamente, para determinação do tempo de retenção de cada um deles.

4.3.4.5. Curvas de calibração

A solução padrão foi injetada no cromatógrafo três vezes, visando ter uma média para cada concentração. A Tabela 4.5 mostra a curva de calibração do β -sitosterol, onde Y é a área e X a concentração de fitoesteróis (mg/mL). A Figura 4.4 representa um cromatograma padrão para a análise de fitoesteróis.

Tabela 4.5: Curva de calibração

Componente	Curva de calibração
β -sitosterol	$Y=20729X-253581$

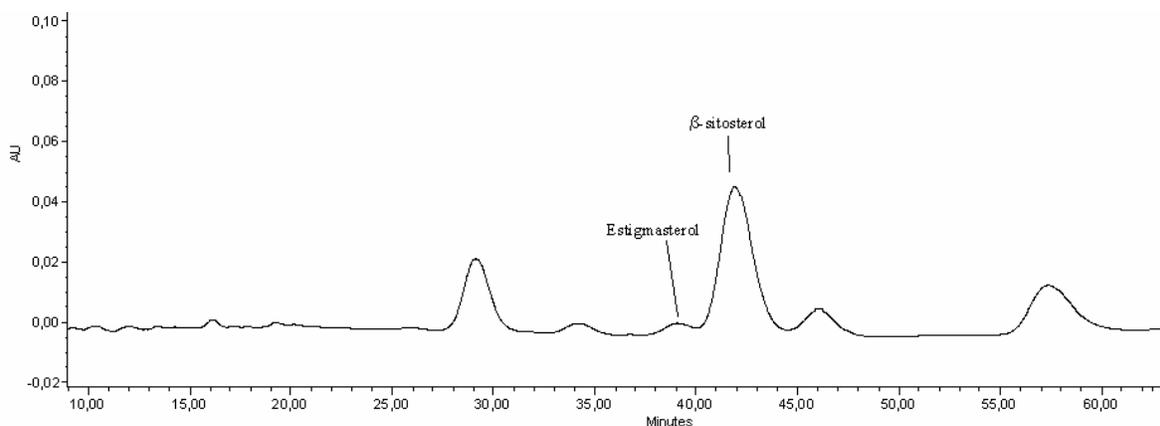


Figura 4.4: Cromatograma padrão para a composição de fase móvel ACN:H₂O (76:24) com a rampa de vazão desenvolvida para esta análise.

Os valores obtidos das concentrações de fitoesteróis na solução devem ser convertidos para a concentração na amostra analisada.

$$C_{amostra} \left[\frac{\mu\text{g fitoesterol}}{100 * \mu\text{g amostra}} \right] = \frac{C_{fitoesterol \text{ na solução}} \left[\frac{\mu\text{g fitoesterol}}{\text{ml}} \right]}{C_{solução} \left[\frac{\mu\text{g amostra}}{\text{ml}} \right] * 100} \quad (4)$$

4.4. Conclusão

Neste capítulo, foram apresentados os métodos analíticos para a determinação de ácidos graxos, tocoferóis e fitoesteróis. O método para a análise de fitoesteróis foi o que se mostrou mais complexo de se implementar em relação a todas as análises realizadas. Possui um tempo de análise mais longo que as outras análises realizadas para os outros componentes. O método utilizado para a determinação de fitoesteróis necessita de menor tempo de preparação que as análises realizadas por meio do cromatógrafo a gás, uma vez que este último método inclui etapas de preparação, além de altas temperaturas.

Capítulo 5:

Caracterização das

Matérias-primas

5.1. Introdução

Este capítulo apresenta a composição de todas as matérias-primas utilizadas neste trabalho de doutorado. Já para o destilador molecular de filme descendente foram realizados experimentos com os destilados desodorizados de óleo de soja, girassol e canola. Apenas o destilado desodorizado de óleo de soja foi utilizado no destilador molecular centrífugo. Os destilados desodorizados de óleos vegetais foram analisados em relação à porcentagem de ácidos graxos livres, tocoferóis (α , β , γ e δ - tocoferóis) e fitoesteróis (β -sitosterol).

5.2. Caracterização das matérias-primas

5.2.1. Caracterização das amostras de DDOVs utilizadas no processo de destilação molecular de filme descendente

A composição das matérias-primas é de grande importância para a adoção da estratégia de separação para os compostos estudados, tanto para a eliminação de ácidos graxos livres (principal contaminante) quanto para a concentração de tocoferóis. A caracterização é utilizada na escolha do processo de separação, na estratégia de separação, etc.

A Tabela 5.1 mostra as características dos DDOVs processados no destilador molecular de filme descendente. Observa-se que o DDOG é o destilado desodorizado mais rico em α -tocoferol (propriedades vitamínicas), sendo seguido pelo DDOC e DDOS, respectivamente. Em relação ao γ -tocoferol (atividade antioxidante), o DDOC possui um maior teor entre os 3 DDOV estudados, seguido de DDOS e DDOG, respectivamente. Os DDOV estudados praticamente não contem β - e δ -tocoferóis.

Os teores de fitoesteróis nos DDOV apresentam a seguinte ordem: DDOS<DDOC<DDOG.

Tabela 5.1: Teor das amostras de DDOS, DDOG e DDOC

Análise	DDOS (%)	DDOG (%)	DDOC (%)
AGL (ácido oleico)	58,70	45,80	54,60
α -tocoferol	1,75	4,80	3,34
β -tocoferol	0,09	0,12	0,03
γ -tocoferol	3,21	1,08	4,14
δ -tocoferol	0,87	0,08	0,33
Tocoferóis totais	5,92	6,08	7,85
Fitoesteróis	5,53	7,80	6,31

5.2.2. Caracterização da amostra de DDOS utilizada no processo de destilação molecular centrífuga

Os DDOVs armazenados sofrem degradação com o tempo, calor entre outros fatores. Os experimentos foram realizados em épocas diferentes, por isso para o processo de destilação molecular centrífuga foi utilizada uma nova amostra de DDOS.

A Tabela 5.2 mostra a composição do destilado desodorizado de óleo de soja utilizada no processo de destilação molecular centrífuga. Foram analisados os teores de ácidos graxos livres, tocoferóis e fitoesteróis.

Tabela 5.2: Teor da amostra de DDOS

Análise	DDOS (%)
AGL (ácido oleico)	53,04
α -tocoferol	1,41
β -tocoferol	0,12
γ -tocoferol	1,95
δ -tocoferol	0,58
Tocoferóis totais	4,06
Fitoesteróis	4,15

5.3. Caracterização dos ácidos graxos dos DDOVs

Todas as matérias-primas foram analisadas em termos do teor da cadeia graxa em conformidade com a metodologia descrita no item 4.3.2. Após sofrer a transesterificação, todos os DDOV foram injetados no cromatógrafo a gás. Os cromatogramas das amostras de DDOS, DDOG e DDOC estão apresentados nas Figuras 5.1 a 5.3, respectivamente.

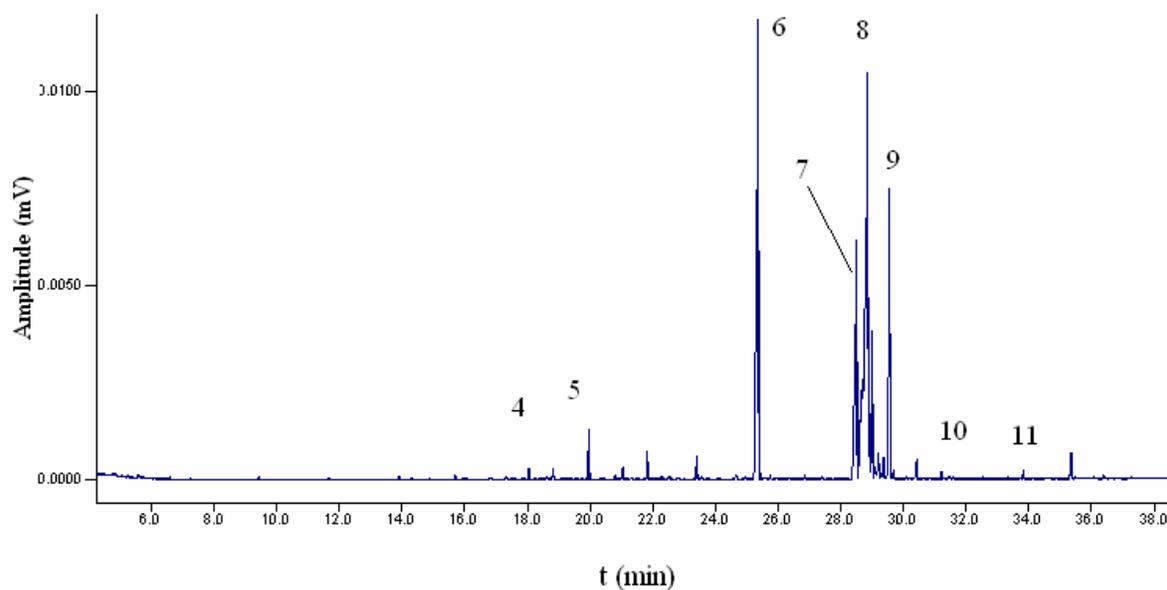


Figura 5.1: Cromatograma do Destilado Desodorizado de Óleo de Soja (DDOS)

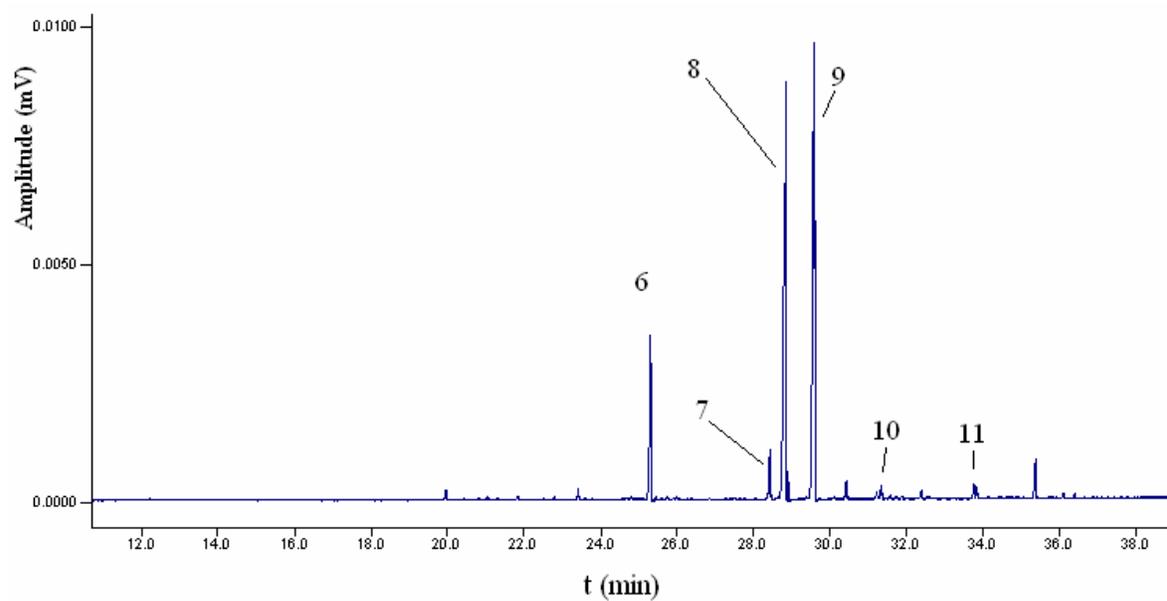


Figura 5.2: Cromatograma do Destilado Desodorizado de Óleo de Girassol (DDOG)

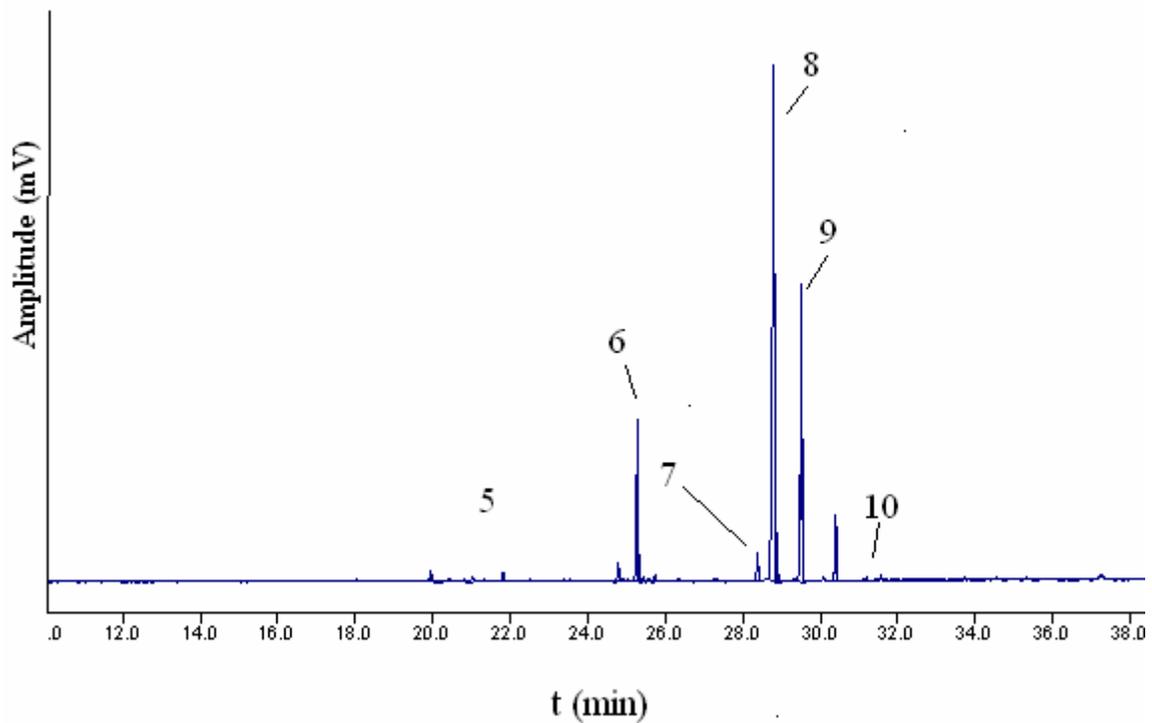


Figura 5.3: Cromatograma do Destilado Desodorizado de Óleo de Canola (DDOC)

A legenda para as Figuras 5.1 a 5.3 é:

1- Caproato de metila, 2- Caprilato de metila, 3- Caprato de metila, 4- Laurato de metila, 5- Miristato de metila, 6-Palmitato de metila, 7- Estearato de metila, 8- Oleato de metila, 9- Linolato de metila, 10- Eicosonato de metila e 11- Docosonoato de metila

A Tabela 5.3 mostra a composição de ésteres de metila de ácidos graxos presentes nos destilados desodorizados de óleos vegetais. Os destilados desodorizados são compostos principalmente de ácidos palmítico, esteárico, oleico e linoleico, ou seja, ácidos graxos com 16 e 18 carbonos na cadeia de hidrocarbonetos. A Tabela 2.15 mostrou a composição de ácidos graxos dos óleos de soja, canola e girassol. Porém, a composição pode variar de acordo com a espécie, condições de plantio, colheita das sementes, processo de refino, etc.

O DDOS contém uma maior percentagem de ácido palmítico. Possui também grandes teores de ácidos oleico, esteárico e linoleico. O DDOG é mais rico em ácidos linoleico e oleico. O DDOC é o que possui o maior teor de ácido oleico em sua composição.

Tabela 5.3: Composição graxa dos DDOVs obtida através de cromatografia a gás.

Éster de metila de ácido graxo	DDOS (%)	DDOG (%)	DDOC (%)
Caprilato	0,13	n.d.	n.d.
Caprato	0,17	n.d.	n.d.
Láurico	0,45	n.d.	n.d.
Mirístico	1,08	0,5	0,3
Palmítico	39,07	12,5	10,4
Esteárico	18,44	0,3	2,4
Oleico	24,35	35,7	57,7
Linoleico	14,91	46,5	23,3
Linolênico	0,8	1,1	5,4
Eicosonato	0,28	0,2	0,4
Docosonato	0,31	0,4	0,1

n.d.: não detectável

5.4. Conclusão

O Capítulo 5 mostrou a composição dos DDOVs utilizados como matérias-primas nos diversos processos estudados. Observa-se que os três destilados desodorizados de óleos vegetais apresentam composições semelhantes. O DDOS, por ser mais abundante no mercado brasileiro, é a fonte mais utilizada para a recuperação e concentração de matéria insaponificável (tocoferóis + fitoesteróis). As matérias-primas caracterizadas serão utilizadas nos processos de destilação molecular aplicados nos capítulos a seguir.

Os três DDOVs estudados serão utilizados no processo de destilação molecular de filme descendente. O DDOS foi escolhido para o processo de destilação molecular centrífugo.

**Capítulo 6: Estudo da
Desacidificação dos
DDOVs por meio da
Destilação Molecular de
Filme Descendente**

6.1. Introdução

Neste capítulo, os destilados desodorizados de óleo de soja, canola e girassol (matéria-prima) foram processados por destilação molecular de filme descendente, o qual foi descrito anteriormente. Estudou-se o comportamento das frações mássicas obtidas nestas correntes, em função das quantidades fracionadas, das concentrações dos principais componentes presentes nas matérias-primas para diferentes temperaturas do evaporador e vazões de alimentação. O estabelecimento das condições operacionais (vazão de alimentação e temperatura do evaporador) influencia no processo de separação das frações destilado e resíduo e, conseqüentemente, das composições de cada fração. A temperatura do evaporador foi variada entre 100 e 180 °C e a vazão de alimentação entre 3 e 18 g/min para os três destilados desodorizados estudados. Para baixas vazões, a bomba de alimentação não consegue assegurar vazões homogêneas, ocorrendo a formação de caminhos preferenciais. A faixa de temperatura foi determinada pelas limitações do equipamento e do produto (degradação térmica).

As correntes efluentes do destilador molecular (destilado e resíduo) foram analisadas quimicamente para a quantificação de ácidos graxos e tocoferóis. Assim, pode-se avaliar a separação obtida para a condição operacional estudada e, também, conduzir os ajustes nas condições de operação visando à otimização do processo e uma maior recuperação dos compostos de interesse (tocoferóis e fitoesteróis). Estes experimentos foram realizados conjuntamente com Martins (2005; 2006).

6.2. Definição de “*Split ratio*”

Ao ser submetida à destilação molecular, a matéria-primaprocessada se divide em duas correntes de produtos. Parte do material é volatilizado, condensado e retirado na corrente de destilado. O material restante (não volatilizado) é coletado como resíduo. A razão D/R é uma razão entre a massa da corrente de destilado e a massa da corrente de resíduo. Esta razão é conhecida também por “*Split ratio*” e é um parâmetro capaz de incorporar os efeitos das variáveis da destilação molecular, temperatura do evaporador e vazão de alimentação, podendo facilitar a análise dos resultados obtidos (Martins *et al.*, 2006). Pode-se também utilizar a razão D/R para fazer o scale-up do equipamento.

$$RazãoD/R = \frac{massa_de_destilado}{massa_de_resíduo} \quad (5)$$

Outra razão estudada é a razão D/F (massa da corrente de destilado em função da massa da corrente de alimentação). Esta razão mostra quanto da matéria-prima alimentada foi volatilizada e obtida como destilado.

6.3. Sistema DDOS

A composição de alimentação foi mostrada na Tabela 5.2. Na Tabela 6.1 encontram-se as vazões de alimentação e as temperaturas do evaporador para as correntes de produto obtidas experimentalmente no destilador molecular de filme descendente. As vazões de alimentação variaram de 1,67 a 21,67 g/min.

A Figura 6.1 mostra o comportamento da corrente de destilado em função da vazão de alimentação e da temperatura do evaporador para o sistema DDOS. A vazão de destilado aumenta com o aumento da temperatura do evaporador. À temperatura do evaporador de 100 °C, a vazão de destilado é praticamente a mesma para todas as vazões de alimentação estudadas. Ou seja, praticamente

não há alterações na massa volatilizada coletada na forma de destilado. A energia fornecida pelo evaporador volatiliza praticamente toda a matéria-prima alimentada. Para temperaturas mais altas ocorre uma variação maior da vazão de destilado em relação à vazão de alimentação. Quanto maior a temperatura do evaporador, maior a evaporação dos componentes voláteis do destilado desodorizado alimentado. À temperatura do evaporador de 140°C e vazões superiores a 8,3 g/min, a vazão de destilado tende à estabilização. Este ponto indica uma limitação do equipamento. A partir desta vazão, a massa destilada permanece constante. A 160 e 180 °C não é possível verificar este limite para as vazões de alimentação estudadas.

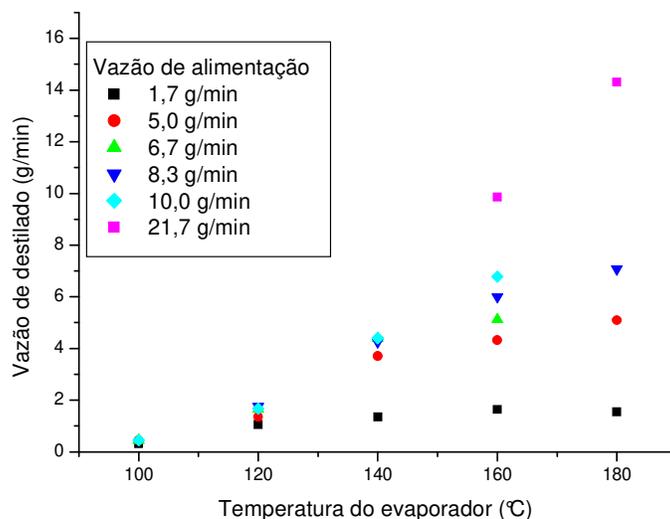


Figura 6.1: Vazão da corrente de destilado versus temperatura do evaporador

A Figura 6.2 apresenta um comportamento oposto à Figura 6.1. Quanto menor a temperatura do evaporador, maior a quantidade de compostos pesados presentes na corrente de resíduo. A corrente de resíduo é composta pelos componentes de maior peso molecular e menor pressão de vapor.

Tabela 6.1: Dados experimentais para as correntes de produtos obtidas

Temperatura do evaporador (°C)		Vazão de alimentação (g/min)	Vazão de destilado (g/min)	Vazão de resíduo (g/min)	D/F	AGLD (%)	AGLR (%)
	100		1,7	0,31	1,51	0,17	83,35
		3,3	0,50	3,25	0,13	70,42	57,57
		5,0	0,44	4,84	0,08	57,85	58,24
		6,7	0,45	6,61	0,06	50,24	58,80
		10,0	0,45	10,05	0,04	43,59	58,36
120		1,7	1,05	0,81	0,56	91,70	18,87
		3,3	1,18	2,42	0,33	87,88	44,08
		5,0	1,35	4,00	0,25	85,69	46,60
		6,7	1,65	5,43	0,23	79,85	51,70
		8,3	1,76	7,08	0,20	76,10	54,63
		10,0	1,67	7,55	0,18	68,43	55,59
		11,7	1,77	10,39	0,15	66,98	57,20
140		1,7	1,35	0,52	0,72	81,37	2,30
		3,3	2,35	1,28	0,65	88,45	5,02
		5,0	3,70	2,04	0,64	87,11	6,17
		6,7	4,39	3,22	0,58	89,85	21,25
		8,3	4,26	4,50	0,49	90,61	28,77
		10,0	4,40	6,17	0,42	88,21	38,12
		11,7	4,31	7,53	0,36	86,19	43,18
160		1,7	1,64	0,36	0,82	70,59	2,70
		5,0	4,32	1,70	0,72	79,27	1,63
		6,7	5,12	2,06	0,71	83,85	1,67
		8,3	6,00	2,76	0,68	83,65	4,14
		10,0	6,78	3,64	0,65	86,51	6,43
		11,7	7,90	4,53	0,64	86,96	9,61
		18,3	9,50	9,31	0,51	88,88	29,83
		21,7	9,86	12,89	0,43	88,46	38,32
180		1,7	1,55	0,26	0,86	67,86	3,52
		5,0	5,09	1,12	0,82	70,73	1,40
		8,3	7,08	1,83	0,79	74,24	2,16
		11,7	9,00	3,19	0,74	78,58	4,26
		15,0	10,84	4,68	0,70	81,62	5,82
		18,3	11,83	6,52	0,64	85,26	9,54
		21,7	14,31	8,61	0,62	85,18	15,22

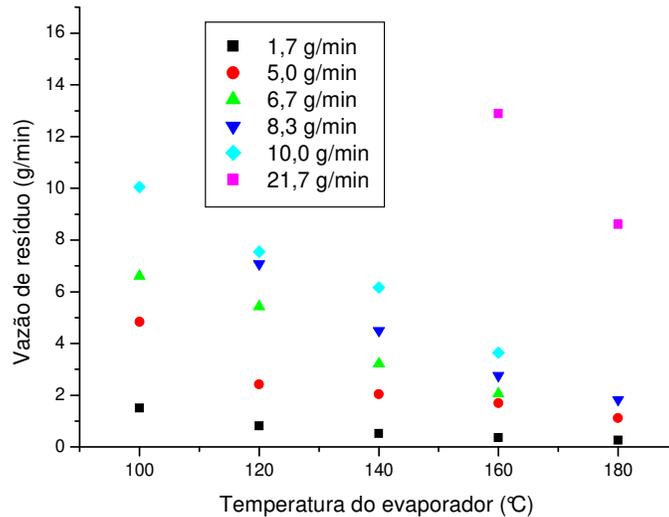


Figura 6.2: Vazão da corrente de resíduo versus temperatura do evaporador

A Figura 6.3 mostra o comportamento da razão destilado/alimentação (D/F) em função da taxa de alimentação e da temperatura do evaporador para o sistema DDOS. Para todas as temperaturas da faixa estudada, a razão D/F diminui com o aumento da taxa de alimentação. Ou seja, quanto maior a taxa de alimentação, menor a quantidade destilada devido à limitação térmica no evaporador.

Quanto menor a temperatura no evaporador, menor a transferência de calor e, portanto, menor a porcentagem de massa destilada. Em temperaturas menores, tem-se a volatilização dos compostos mais voláteis como, por exemplo, os ácidos graxos. Com o aumento da temperatura do evaporador e conseqüente aumento da taxa de destilação, compostos com menor pressão de vapor e maior peso molecular serão também volatilizados. A temperatura do evaporador de 180 °C e vazão de alimentação de 1,67 g/min obtém uma razão D/F de 0,86, ou seja, 86% da massa alimentada é destilada.

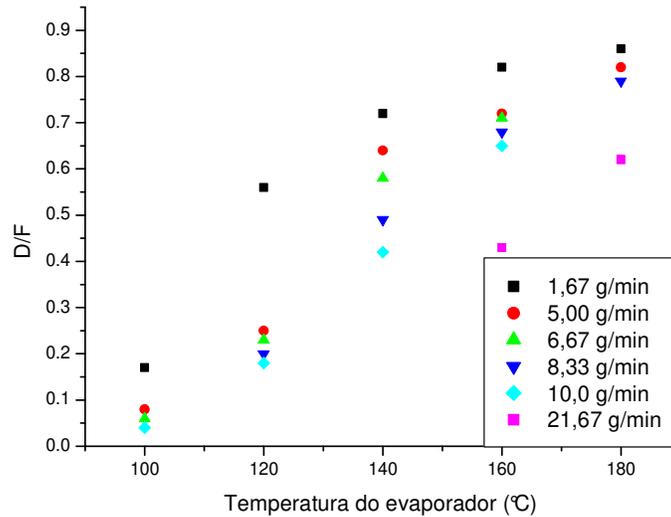


Figura 6.3: Razão D/F versus temperatura do evaporador e vazão de alimentação

Na Figura 6.4, pode-se observar que para temperaturas do evaporador entre 120 e 180 °C, obtém-se um teor acima de 70% p para os ácidos graxos livres. Às temperaturas de 100 e 120 °C, observa-se uma diminuição dos AGL com o aumento da taxa de alimentação. A temperaturas mais baixas nem todos os AGL da matéria-prima são destilados. A energia fornecida pelo evaporador não é suficiente para promover a destilação molecular. Para temperaturas do evaporador de 160 e 180 °C, observa-se um comportamento contrário. A composição de ácidos graxos livres aumenta com o aumento da vazão de alimentação. Isto é explicado pelo fato de que, para baixas temperaturas do evaporador, há um aumento do material a ser destilado com o aumento da vazão de alimentação. Nem todo ácido graxo é volatilizado provocando um menor rendimento do processo.

A porcentagem de AGL no DDOS bruto é 57,8. À temperaturas menores tem-se uma menor volatilização dos ácidos graxos livres e, portanto, uma eficiência menor na sua separação dos outros componentes do sistema. Para as temperaturas do evaporador de 100, 120 e 140 °C tem-se uma menor volatilização dos ácidos graxos livres. O teor de AGL no resíduo para as temperaturas de 100 e

120 °C permanece próximo ao teor da matéria alimentada, indicando que somente uma parte dos AGL foram separados na forma de destilado. Para baixas taxas de alimentação, a acidez é removida somente a altas temperaturas, conforme Figura 6.5. Porém, neste caso há perda de tocoferóis e fitoesteróis que são volatilizados junto com os AGL.

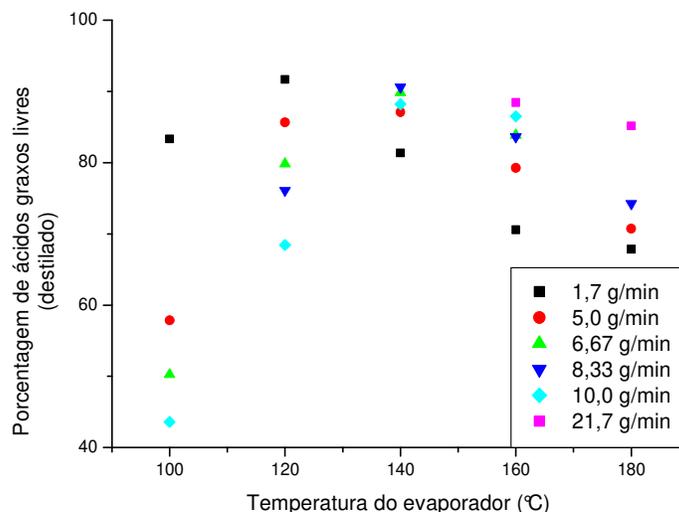


Figura 6.4: Porcentagem de ácidos graxos livres no destilado em função da vazão de alimentação e temperatura.

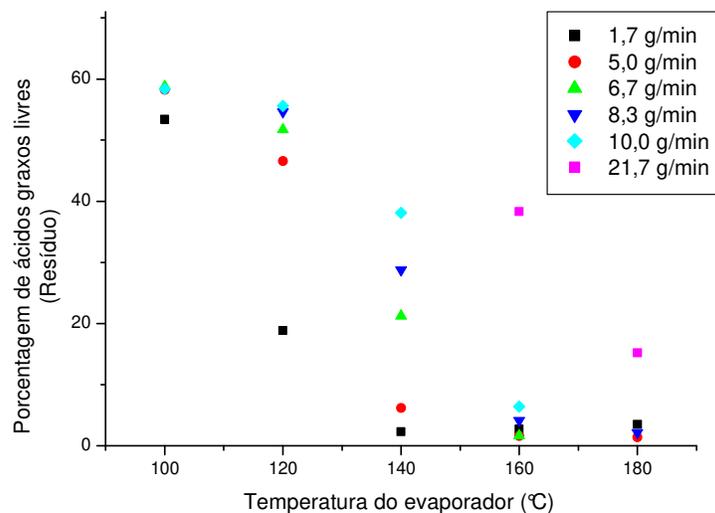


Figura 6.5: Porcentagem de ácidos graxos livres no resíduo versus vazão de alimentação e temperatura do evaporador.

A Figura 6.6 mostra a eliminação de AGL na corrente de destilado. A baixas vazões de alimentação e temperatura do evaporador em torno 160 – 180 °C, a eliminação está em torno de 100%. Quanto maior a temperatura no evaporador, maior a eliminação de AGL do destilado. Para temperaturas do evaporador de 100 e 120 °C, uma eliminação inferior a 40% é obtida. Observa-se que apesar da eliminação de AGL na corrente de destilado, tem-se um teor de AGL menor. Isto indica a volatilização de outros componentes junto com os AGL.

A Figura 6.7 mostra o teor de tocoferóis na corrente de resíduo em função da vazão de alimentação e da temperatura do evaporador. Na faixa de temperatura entre 140 e 160 °C obtém-se os teores de tocoferóis mais altos.

A Figura 6.8 mostra a recuperação de tocoferóis na corrente de resíduo em função das condições operacionais (vazão de alimentação e temperatura do evaporador). Obtém-se recuperação em torno de 100% para baixas temperaturas do evaporador. A recuperação de tocoferóis aumenta com o aumento da vazão de alimentação e a redução da temperatura do evaporador. Conclui-se que a recuperação de tocoferóis e a eliminação de AGL apresentam comportamentos opostos.

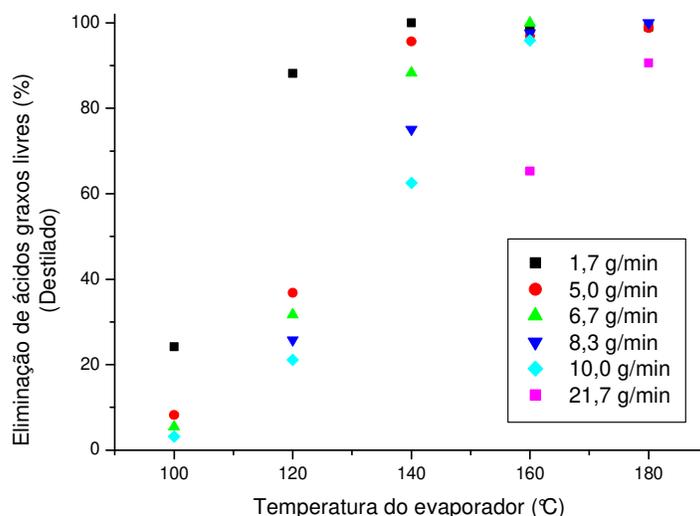


Figura 6.6: Eliminação de AGL na corrente de destilado em função da temperatura do evaporador e da vazão de alimentação.

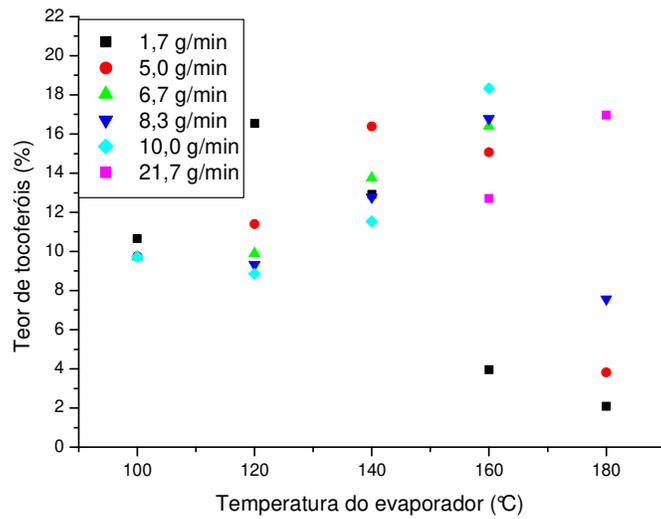


Figura 6.7: Teor de tocoferóis na corrente de resíduo em função da vazão de alimentação e temperatura

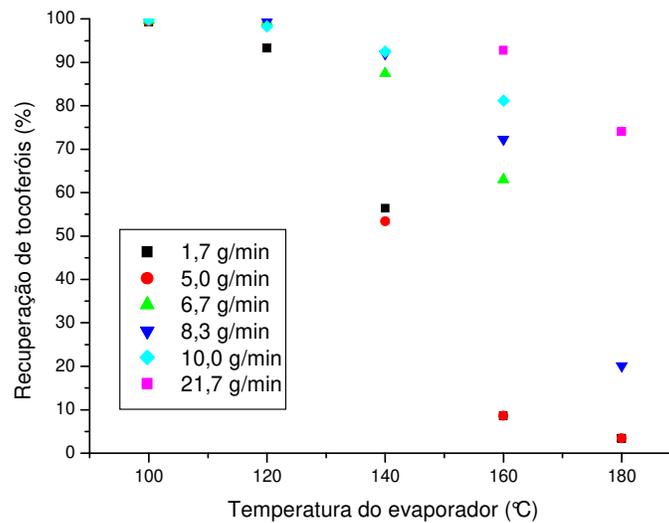


Figura 6.8: Recuperação de tocoferóis na corrente de resíduo em função da vazão de alimentação e temperatura.

6.4. Sistema DDOG

A composição de alimentação está relacionada na Tabela 5.1. A Tabela 6.2 mostra as correntes de produtos destilado e concentrado, a razão D/F e os teores de AGL tanto nas correntes de destilado como na de resíduo para o sistema DDOG. Foram realizados diversos experimentos variando a vazão de alimentação e a temperatura no evaporador. A temperatura do evaporador foi variada entre 120 e 180 °C. A vazão de alimentação estudada variou entre 3,08 e 16,9 g/min.

O sistema DDOG é semelhante ao DDOS, portanto o comportamento durante o processo de destilação molecular mostrou ser semelhante.

Na Figura 6.9, observa-se um aumento das vazões de destilado com o aumento da temperatura do evaporador. Para a temperatura do evaporador de 120 °C, a vazão de destilação não varia com o aumento da vazão de alimentação, permanecendo em torno de 1,3 g/min.

A temperatura do evaporador e a vazão de alimentação vai determinar a quantidade de matéria a ser destilada, visto que à temperatura de 120 °C, a vazão de destilado permanece constante, independente da vazão de alimentação. Quanto maior a temperatura do evaporador, maior a quantidade de matéria volatilizada e portanto, destilada.

Tabela 6.2: Dados experimentais para o sistema DDOG

Temperatura do evaporador (°C)		Vazão de alimentação (g/min)	Vazão de destilado (g/min)	Vazão de resíduo (g/min)	D/F	AGLD (%)	AGLR (%)
		120	3,08	1,38	2,69	0,34	79,62
	4,62	1,27	4,12	0,24	70,31	39,54	
	6,16	1,29	5,90	0,18	63,11	43,11	
	9,24	1,18	9,44	0,11	54,96	45,45	
	12,32	1,23	12,78	0,09	49,92	46,14	
140	3,08	2,50	1,61	0,61	73,44	3,02	
	4,62	3,10	2,32	0,57	76,92	6,86	
	6,16	3,64	3,55	0,51	77,18	16,41	
	9,24	3,77	6,23	0,38	74,9	29,9	
	12,32	4,18	9,99	0,29	70,57	37,17	
160	3,08	3,11	0,97	0,76	61,11	1,39	
	6,16	4,86	2,28	0,68	68,6	2,56	
	9,24	6,64	4,08	0,62	72,98	3,88	
	12,32	8,01	6,04	0,57	75,7	9,13	
	16,94	9,84	9,92	0,50	75,88	19,79	
180	3,08	3,40	0,53	0,87	56,98	1,01	
	6,16	5,91	1,21	0,83	57,42	0,82	
	9,24	8,17	2,44	0,77	61,23	1,86	
	12,32	9,94	3,93	0,72	65,42	2,54	
	16,94	12,81	6,72	0,66	69,74	3,88	

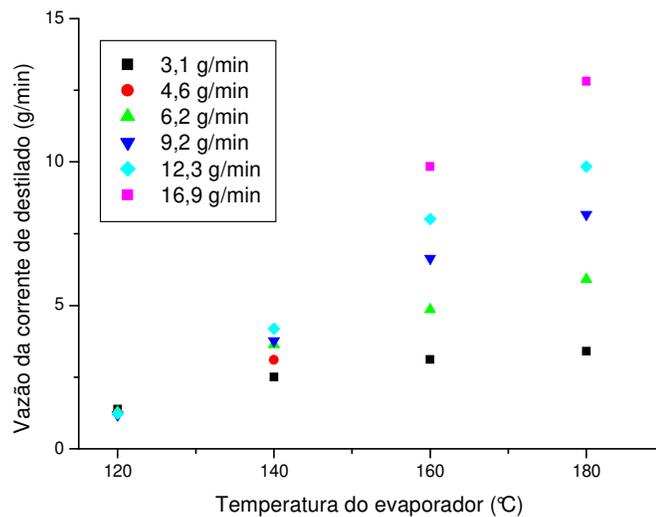


Figura 6.9: Vazão da corrente de destilado versus temperatura do evaporador

A Figura 6.10 mostra o perfil da vazão da corrente de resíduo em função da temperatura do evaporador e da vazão de alimentação. Observa-se que a vazão da corrente de resíduo é diretamente proporcional à vazão de alimentação e inversamente à temperatura do evaporador. Com o aumento da vazão de alimentação uma maior quantidade de DDOS não será volatilizada, sendo retirada na corrente de resíduo.

A razão D/F, ou porcentagem de massa destilada, é inversamente proporcional à vazão de alimentação e diretamente proporcional à temperatura do evaporador (Figura 6.11).

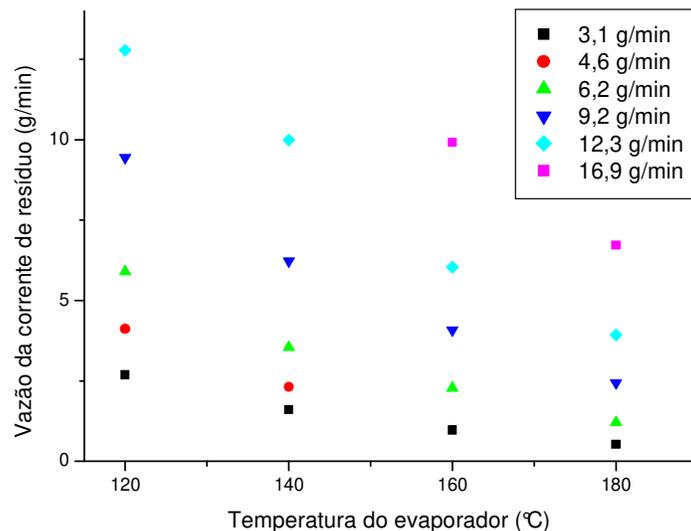


Figura 6.10: Vazão da corrente de resíduo versus temperatura do evaporador

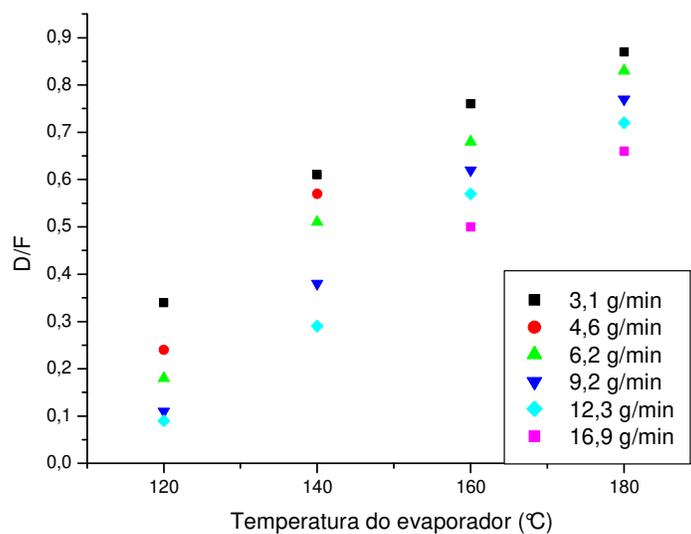


Figura 6.11: Razão D/F em função da temperatura do evaporador

As maiores razões D/F (0,87) são encontradas para baixas taxas de alimentação (3 g/min) e alta temperatura de evaporador (180 °C). Para uma taxa

de alimentação constante, a razão D/F diminui proporcionalmente com a redução da temperatura do evaporador.

Na Figura 6.12, como as correntes de destilado e resíduo são complementares, observa-se um comportamento oposto. A razão R/F é inversamente proporcional ao aumento da temperatura do evaporador e diretamente proporcional à vazão de alimentação. Obtém-se razões R/F maiores que 0,65 para temperaturas do evaporador de 120 °C.

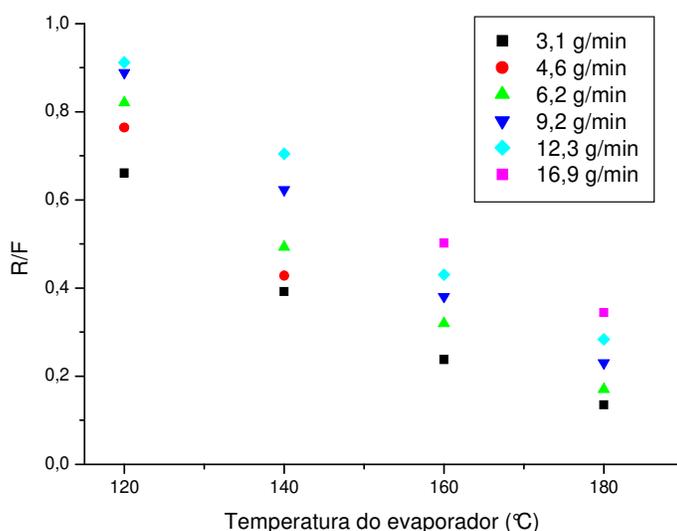


Figura 6.12: Razão R/F em função da vazão de alimentação

A Figura 6.13 mostra a porcentagem de ácidos graxos livres na corrente de destilado em função da temperatura do evaporador e da vazão de alimentação. A temperatura de 120 °C, a porcentagem de AGL diminui com o aumento da vazão de alimentação. Isto é explicado pelo fato de que nem todos os AGL presentes na alimentação são volatilizados. Às temperaturas de 160 e 180°C ocorre um comportamento oposto, a porcentagem de AGL aumenta com o aumento da vazão de alimentação.

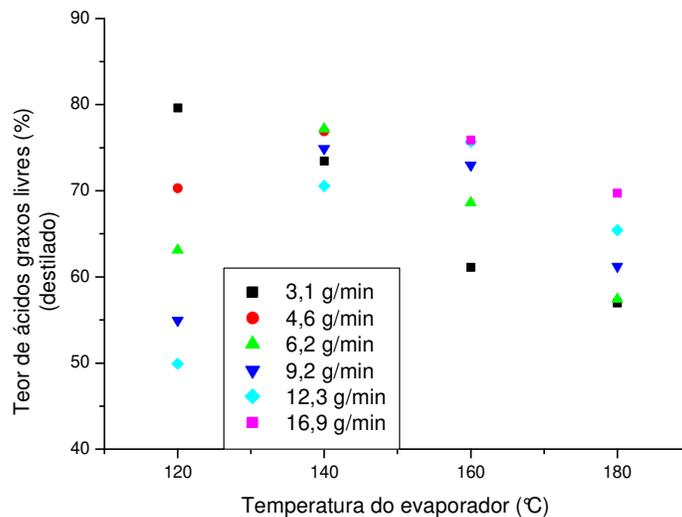


Figura 6.13: Porcentagem de ácidos graxos livres no destilado versus vazão de alimentação e temperatura do evaporador

A porcentagem de AGL do DDOG bruto é 45,8. Os ácidos graxos livres são volatilizados e condensados na corrente de destilado. Ao se comparar o índice de acidez do DDOG bruto e da corrente de destilado, verifica-se que a acidez da corrente de destilado é maior. Observa-se um comportamento oposto na corrente de resíduo.

O teor de AGL na corrente de resíduo em função da vazão de alimentação e temperatura do evaporador é mostrado na Figura 6.14. Obtém-se os menores teores de AGL para altas temperaturas do evaporador e baixas vazões de alimentação. Para a temperatura do evaporador de 120 °C, o teor de AGL permanece alto indicando perdas de AGL na corrente de resíduo.

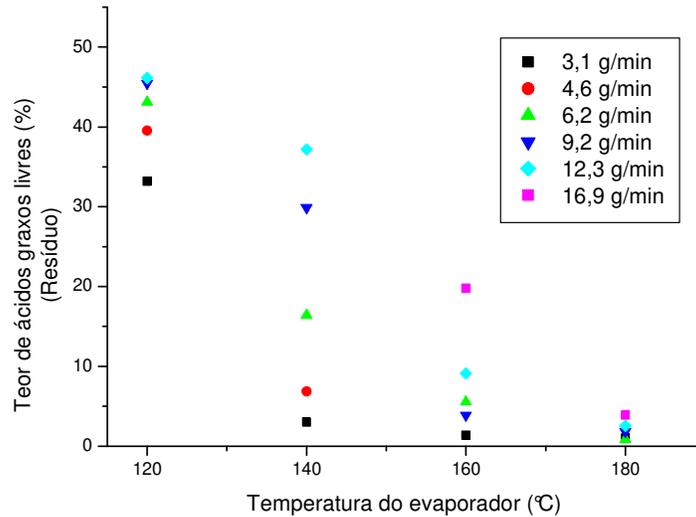


Figura 6.14: Porcentagem de ácidos graxos livres no resíduo versus vazão de alimentação e temperatura do evaporador

A Figura 6.15 mostra a porcentagem de AGL na corrente de destilado em função da razão D/R. Para razões D/R entre 1 e 1,5 concentraram-se os AGL a teores entre 75 e 80%. Houve um aumento de 70% em relação à condição inicial (alimentação). À temperatura de 140 °C, obtém-se as maiores porcentagens de ácidos graxos livres. Para temperaturas menores, nem todo o AGL é volatilizado e, portanto, é obtido um teor mais baixo. Já a altas temperaturas, ocorre a volatilização de outros componentes do destilado desodorizado diminuindo, assim, o teor de AGL na corrente de destilado.

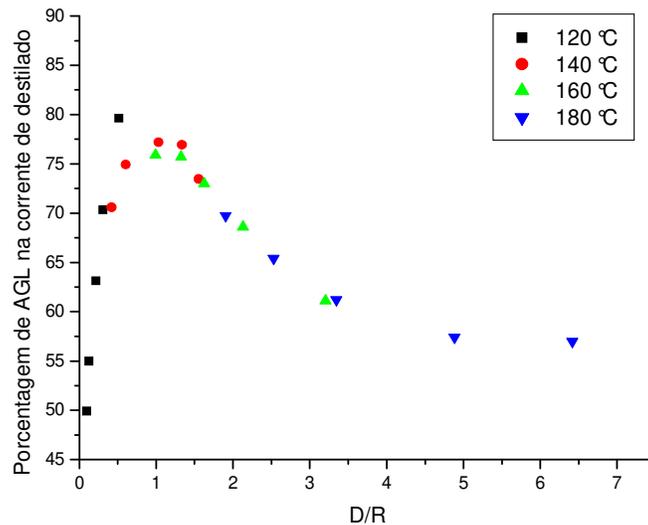


Figura 6.15: Porcentagem de ácidos graxos livres na corrente de destilado em função da razão D/R

A Figura 6.16 mostra a eliminação de ácidos graxos livres na corrente de destilado em função da razão D/R. Observa-se um crescimento exponencial da eliminação de AGL em função da razão D/R. Quanto maior a temperatura, maior a faixa da razão D/R onde se obtém uma eliminação de 95% de AGL. A razão D/R para eliminação acima de 90% é menor que 1,0. Concentrações de AGL acima de 90% são para razões D/R na faixa de 2,0 a 5,0.

Obteve-se um aumento de 75% no teor de ácidos graxos livres na corrente de destilado (120 °C e 0,5 g/min). Porém, neste caso, a eliminação de AGL é muito baixa (25%). Deve-se priorizar alta eliminação ou alto teor de AGL na corrente de destilado.

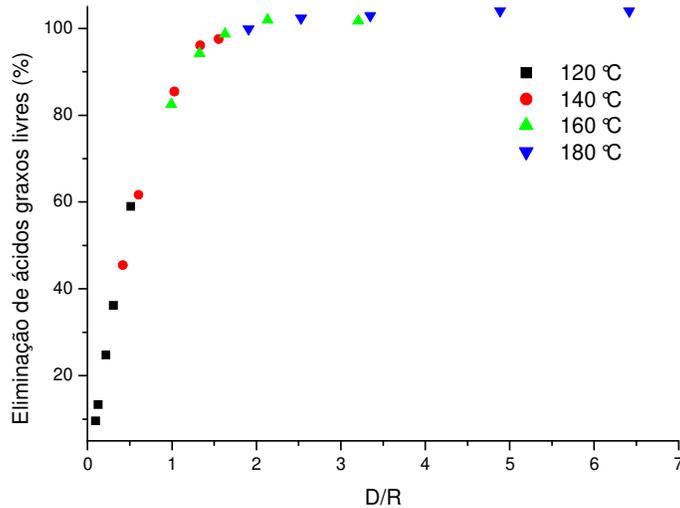


Figura 6.16: Eliminação de ácidos graxos livres na corrente de destilado em função da razão D/R

6.5. Sistema DDOC

A composição de alimentação está relacionada na Tabela 5.1. A Tabela 6.3 mostra os dados experimentais das correntes de produtos destilado e concentrado, a razão D/F e os teores de AGL tanto nas correntes de destilado como nas de resíduo para o destilado desodorizado de óleo de canola (DDOC). A temperatura do evaporador foi variada entre 120 e 180 °C. A vazão de alimentação estudada variou entre 3,08 e 16,9 g/min.

O sistema DDOC apresenta um comportamento semelhante aos sistemas DDOS e DDOG durante o processo de destilação molecular. Portanto, os seus resultados são semelhantes em nível qualitativo. As Figuras 6.17 e 6.18 mostram, respectivamente, as vazões da corrente de destilado e de resíduo em função da vazão de alimentação e da temperatura do evaporador. As maiores razões D/F (Figura 6.19) são observadas para baixas taxas de alimentação e altas temperaturas do evaporador (180 °C). Para a razão R/F (Figura 6.20), observa-se o oposto, visto que as correntes D e R são complementares.

Tabela 6.3: Dados experimentais para o sistema DDOC

Temperatura do evaporador (°C)		Vazão de alimentação (g/min)	Vazão de destilado (g/min)	Vazão de resíduo (g/min)	D/F	AGLD (%)	AGLR (%)
	120		3,18	1,83	2,34	0,44	86,11
		6,16	1,75	5,37	0,25	79,06	47,27
		9,24	1,60	8,98	0,15	69,61	51,75
		12,32	1,52	12,29	0,11	65,46	54,58
		16,94	1,23	17,86	0,06	57,39	53,68
140		3,08	1,02	1,20	0,46	79,54	2,63
		6,16	4,32	2,89	0,60	85,14	9,39
		9,24	5,21	5,54	0,48	85,73	24,80
		12,32	5,21	8,54	0,38	82,95	38,31
		16,94	5,01	14,26	0,26	76,98	47,26
160		3,08	4,51	1,02	0,82	66,65	1,57
		6,16	5,26	1,79	0,75	76,86	1,94
		9,24	7,16	3,47	0,67	83,26	2,91
		12,32	8,81	5,14	0,63	82,55	6,49
		16,94	10,40	8,84	0,54	84,55	18,61
180		3,08	3,55	0,50	0,88	65,82	0,92
		6,16	6,18	1,02	0,86	67,64	0,96
		9,24	8,63	2,01	0,81	73,07	3,10
		12,32	11,00	3,38	0,76	72,12	2,80
		16,94	13,53	5,77	0,70	77,12	4,95

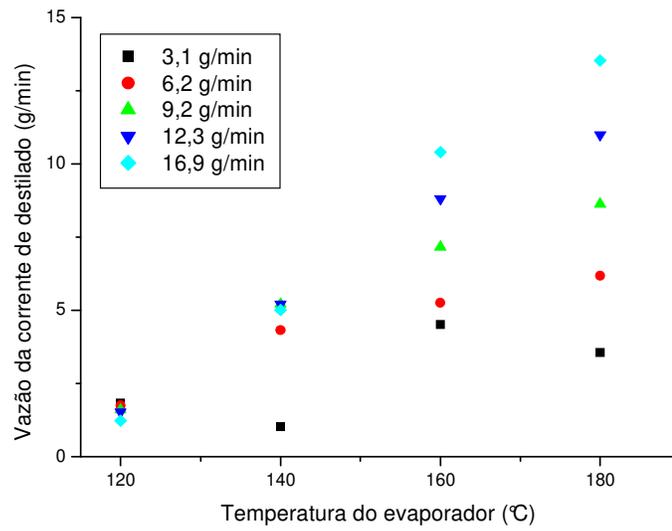


Figura 6.17: Vazão da corrente de destilado em função da temperatura do evaporador

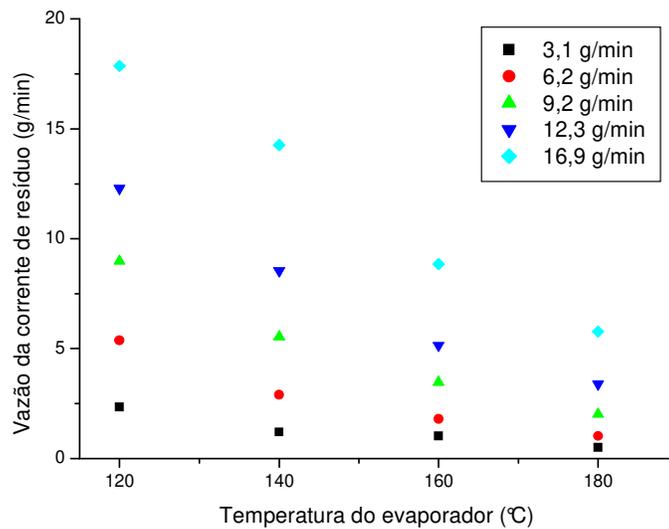


Figura 6.18: Vazão da corrente de resíduo em função da vazão de alimentação

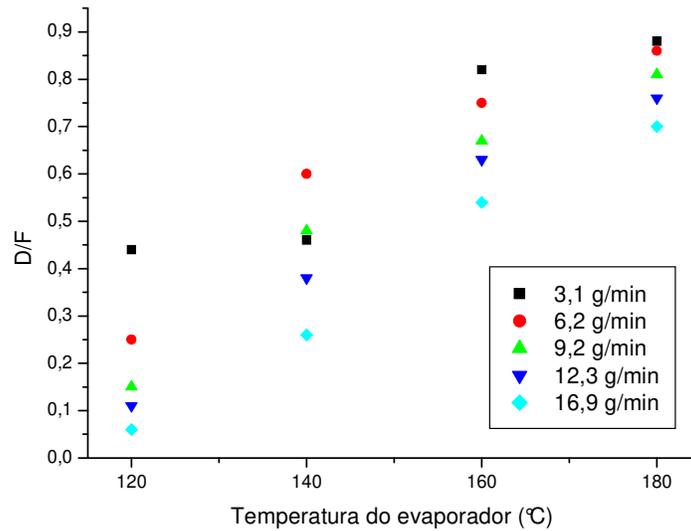


Figura 6.19: Razão D/F em função da vazão de alimentação e da temperatura do evaporador

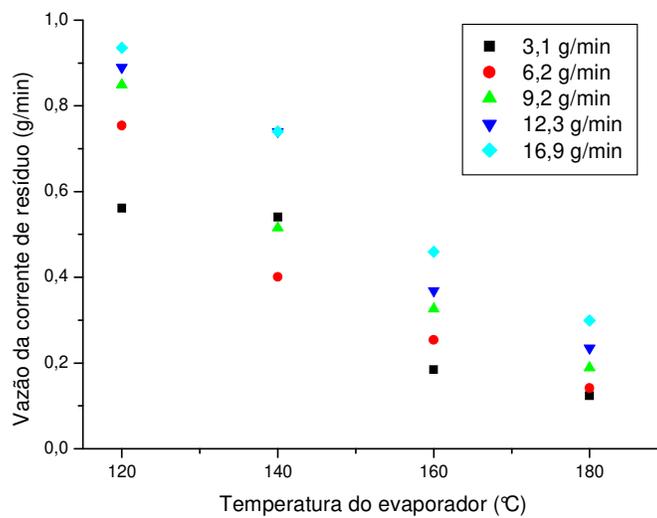


Figura 6.20: Razão R/F em função da vazão de alimentação e da temperatura do evaporador

A porcentagem de AGL do DDOC bruto é 54,6. Observou-se um comportamento semelhante ao observado nos sistemas DDOS e DDOG.

A Figura 6.21 mostra o teor de AGL na corrente de destilado em função da vazão de alimentação e da temperatura no evaporador. Pode-se obter teores em torno de 85% de AGL para vazões em torno de 8 – 10 g/min e temperaturas de 140 e 160 °C.

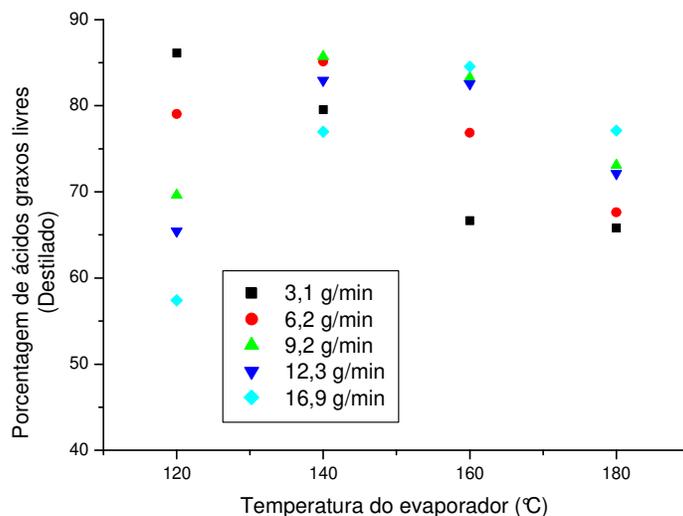


Figura 6.21: Porcentagem de ácidos graxos livres (ácido oleico) no destilado em função da vazão de alimentação e temperatura do evaporador

A Figura 6.22 mostra a concentração de ácidos graxos livres na corrente de resíduo em função da vazão de alimentação e da temperatura no evaporador. Para temperaturas de 120 e 140 °C, observa-se perdas de AGL na corrente de resíduo. Para vazão de alimentação menores que 8 g/min e temperaturas do evaporador em torno de 160 – 180 °C, obtém-se baixos teores de AGL. A Figura 6.23 mostra o teor de AGL na corrente de destilado em função da razão D/R. Para razões de *split ratio* D/R entre 0,5 e 2,0 e baixas temperaturas (120 e 140 °C), observa-se uma concentração de AGL acima de 85%.

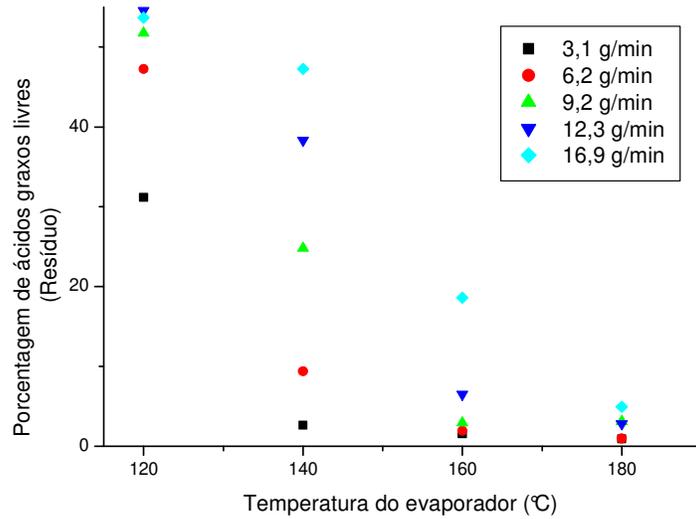


Figura 6.22: Porcentagem de ácidos graxos livres no resíduo em função da vazão de alimentação e temperatura no evaporador.

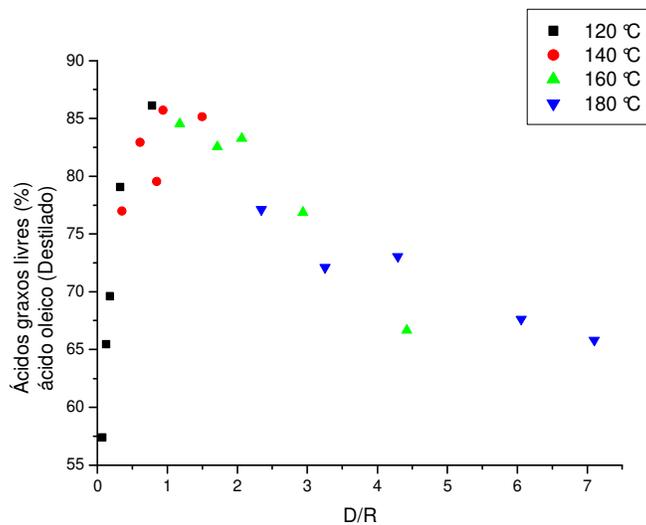


Figura 6.23: Teor de ácidos graxos livres na corrente de destilado em função da razão D/R

A partir de razão D/R maior que 2 e temperaturas do evaporador maiores que 180 °C, observa-se na Figura 6.24 desacidificação de AGL na corrente de

destilado acima de 90%. Isto ocorre porque temperaturas mais altas favorecem a evaporação dos compostos mais voláteis da mistura, neste caso, os AGL.

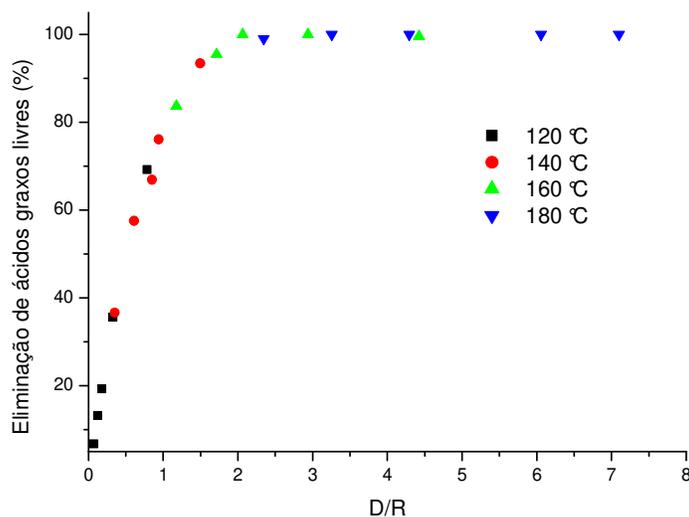


Figura 6.24: Eliminação de ácidos graxos livres na corrente de destilado em função da razão D/R.

6.6. Comparação entre os três destilados desodorizados de óleos vegetais

Uma forma direta de comparar as três matérias-primas diferentes é através da utilização da razão D/R em termos de desacidificação. A Figura 6.25 mostra a eliminação de ácidos graxos livres em função da razão D/R para os três destilados desodorizados estudados. É observada a mesma curva de desacidificação quando utilizada a razão D/R, para os destilados desodorizados de soja, canola e girassol. Na razão D/R estão embutidas as influências da vazão de alimentação e da temperatura do evaporador na eliminação de AGL. Para razões D/R maiores que 2,5 é obtida uma eliminação acima de 99% de AGL na corrente de destilado. A composição dos três destilados desodorizados é semelhante qualitativamente, porém varia quantitativamente.

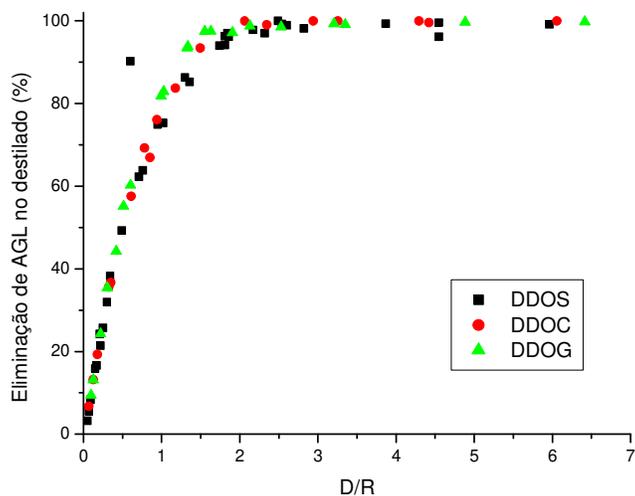


Figura 6.25: Eliminação de AGL na corrente de destilado em função da razão D/R

6.7. Conclusão

O Capítulo 6 mostra o processo de destilação molecular de filme descendente. Conclui-se que para uma razão D/R maior que 2,0 obtém-se uma desacidificação acima de 95% de ácidos graxos livres.

A baixas temperaturas do evaporador, a composição de AGL diminui com o aumento da vazão de alimentação. A altas temperaturas tem-se um comportamento oposto. Os destilados desodorizados de óleos vegetais com composição semelhantes apresentam o perfil da curva de eliminação de AGL em função da razão D/R. Baseado nestes resultados e na grande produção brasileira de soja, o destilado desodorizado de óleo de soja foi escolhido como a matéria-prima a ser processada no destilador molecular centrífugo.

**Capítulo 7: Estudo
Experimental da
Destilação Molecular
Centrífuga**

7.1. Introdução

A seguir, é mostrado o estudo experimental com o destilador molecular centrífugo utilizando a metodologia de planejamento de experimentos, estudo da influência de temperatura e vazão de alimentação para toda a faixa de destilação e os processos de desacidificação de AGL e concentração de tocoferóis por meio de redestilações sucessivas. A matéria-prima utilizada foi o destilado desodorizado de óleo de soja (DDOS).

7.2. Planejamento experimental

O destilador molecular centrífugo foi utilizado para o estudo da influência das variáveis: vazão de alimentação e temperatura do evaporador aplicando a metodologia de planejamento fatorial completo com pontos axiais. As porcentagens de destilado (D/F), ácidos graxos livres nas correntes de destilado e de resíduo (%AGL), tocoferóis nas correntes de destilado e de resíduo (%Toco) e fitoesteróis na corrente de resíduo (Fito r) foram analisadas. Foram realizados onze experimentos, sendo três pontos centrais. Os pontos centrais permitem a estimativa do erro puro.

Valores de vazão de alimentação inferiores a 4 g/min podem ser insuficientes para formar um filme uniforme na superfície do evaporador. Transferências de massa e energia eficientes são promovidas por um filme uniforme e fino. À temperatura de 130 °C, tem início a condensação do material destilado em quantidades significativas. O DDOS sofre degradação térmica ao ser submetido à altas temperaturas do evaporador, por isso, a temperatura do evaporador foi limitada a 200 °C. Os níveis de cada fator e os seus respectivos valores podem ser vistos na Tabela 7.1.

Tabela 7.1: Níveis utilizados no planejamento experimental para os fatores Q e T.

Níveis	Vazão de alimentação (Q) (g/min)	Temperatura do evaporador (T) (°C)
-1,41	4,0	130
-1	5,1	140
0	8,0	165
+1	10,9	190
+1,41	12,0	200

7.2.1. Estudo do efeito da temperatura no evaporador e da vazão de alimentação na porcentagem de massa destilada em relação à vazão de alimentação

A Tabela 7.2 mostra a matriz do planejamento fatorial completo com pontos axiais e a resposta %D. Mantendo-se a temperatura do evaporador no nível inferior e variando-se a vazão de alimentação do nível (-1) para o (+1), obtém-se uma redução de 4 vezes no valor da %D. Mantendo-se a vazão de alimentação no nível superior (+1) e variando-se a temperatura do evaporador do nível (-1) para o nível (+1), a %D aumentou 2,5 vezes.

Tabela 7.2: Matriz do planejamento fatorial completo com pontos axiais e as respostas

Ensaio	Q	T	Tempo (min)	Massa destilada (g)	Massa resíduo (g)	%D
1	-1	-1	30	17,74	122,13	12,70
2	+1	-1	30	9,34	350,41	2,60
3	-1	+1	12	37,21	21,57	63,30
4	+1	+1	20	19,20	189,30	9,20
5	-1,41	0	30	57,11	60,59	48,50
6	+1,41	0	15	17,90	151,91	10,50
7	0	-1,41	25	6,56	182,13	3,50
8	0	+1,41	15	37,18	77,07	32,50
9	0	0	14	28,24	77,55	26,70
10	0	0	12	23,30	67,98	25,50
11	0	0	15	28,17	85,69	24,70

Foi obtido o seguinte modelo de segunda ordem para a %D levando em consideração as duas variáveis estudadas:

$$\%D = 25,63 - 29,49Q + 2,97Q^2 + 24,55T - 8,53T^2 - 22QT \quad (6)$$

A validação do modelo foi determinada através da análise de variância (ANOVA) para a resposta %D. Os dados da ANOVA são mostrados na Tabela 7.3. Uma excelente reprodutibilidade dos resultados foi observada, pois o erro puro é baixo (2,03), representando 0,055% da fonte de variação total.

Através do teste F, foi verificado que a equação de regressão foi significativa estatisticamente e preditiva, desde que a razão de F calculado (260) foi 58 vezes maior que o F tabelado. O valor de F calculado pela falta de ajuste é

cerca de três vezes menor que o F tabelado. Todos os valores de F tabelado para o nível de confiança de 95% foram obtidos na Tabela A4 de Barros Neto *et al.* (2003).

Tabela 7.3: ANOVA para o modelo de segunda ordem ajustado aos dados experimentais da destilação molecular do DDOS.

Fonte de Variação	Soma quadrática	Nº de g.l.	Média quadrática	Fcalc	F tab
Regressão	3577,59	2	1788,80	260,48	4,46
Resíduos	54,94	8	6,87		
Falta de ajuste	52,91	8	6,61		
Erro puro	2,03	2	1,01	6,53	19,37
Total	3632,53	10	363,25		

$R^2=0,985$, % máxima explicável: 99,94%

Através das respostas observadas e dos valores preditos da porcentagem de massa destilada na Figura 7.1, pode-se observar um ajuste do modelo obtido no nível de significância de 95%.

Nota-se, através da Figura 7.2, que para aumentar a porcentagem de massa destilada, deve-se deslocar a faixa operacional no sentido do aumento da temperatura no evaporador e diminuição da vazão de alimentação. A região de maior %D se encontra no maior nível de temperatura e menor nível de vazão de alimentação. Assim, pode-se explorar melhor essa região.

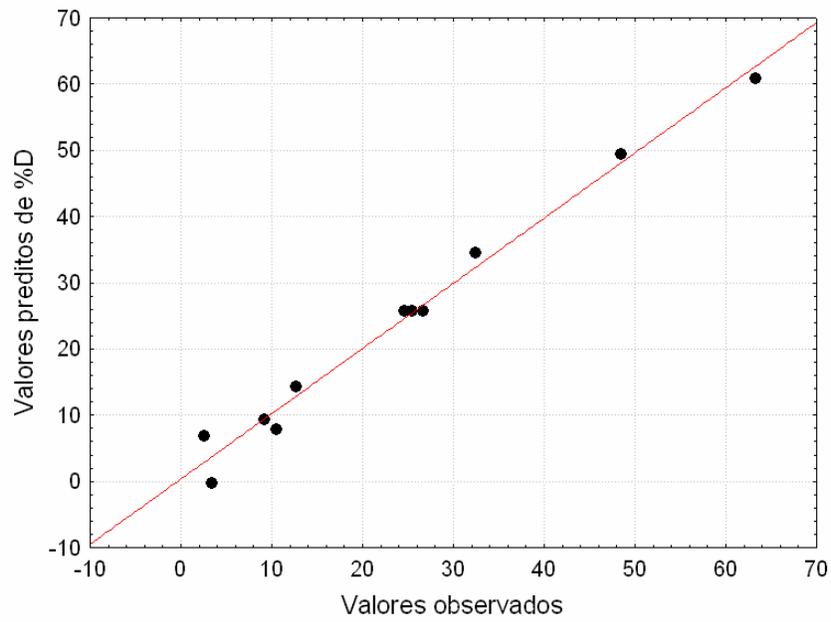


Figura 7.1: Comparação das previsões do modelo com os valores observados

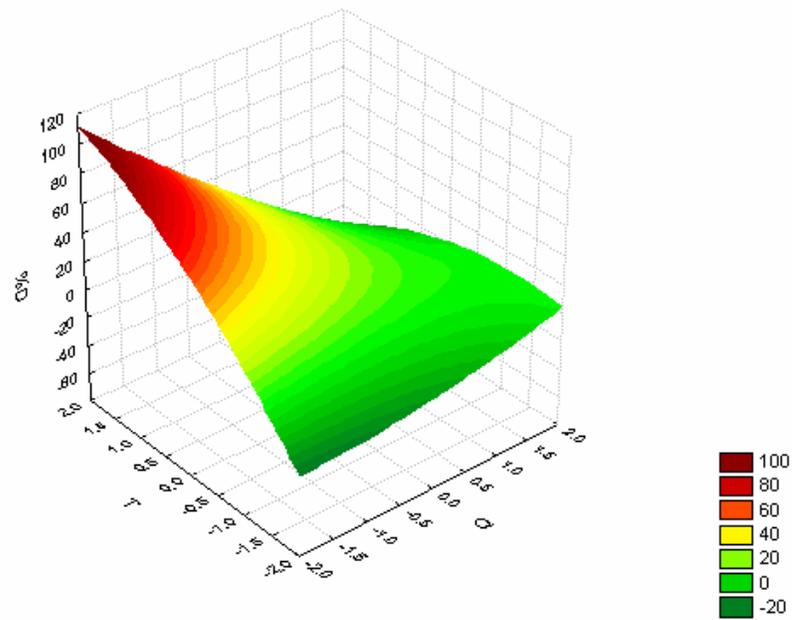


Figura 7.2: Superfície de resposta do modelo quadrático

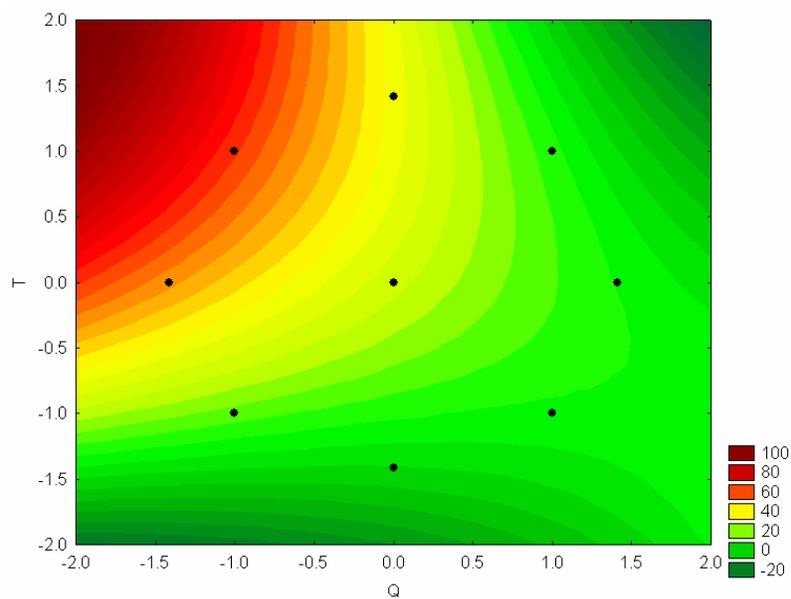


Figura 7.3: Superfície de contorno

Os resultados obtidos pelo modelo estatístico foram comparados com os valores experimentais conforme pode ser visto na Tabela 7.4. Os resultados apresentaram erros entre 31 e 62%.

Tabela 7.4: Validação dos resultados através de dados experimentais

Q (g/min)	T (°C)	Qcodificado	Tcodificado	D/F Exp	D/F Calc	Erro (%)
5	160	-1,03	0,2	35,9	47,03	-31,01
7,5	160	-0,17	0,2	22,6	30,88	-36,65
10	160	0,69	0,2	10,4	16,94	-62,87

7.2.2. Estudo do efeito da porcentagem de AGL nas correntes de destilado e resíduo

A Tabela 7.5 mostra a combinação de códigos dos níveis para o planejamento fatorial completo com pontos axiais e a porcentagem de ácidos graxos livres (AGL) nas correntes de destilado e de resíduo. O valor do teor de AGL na corrente de destilado no ensaio é maior que 100%. Este teor é calculado como se o DDOV fosse composto somente por ácido oleico, que é o ácido graxo mais comum na composição dos óleos vegetais. Porém, o DDOV é composto por diversos ácidos graxos saturados e insaturados.

Tabela 7.5: Combinação dos códigos de níveis para o planejamento fatorial completo com pontos axiais e a porcentagem de AGL nas correntes de destilado e de resíduo.

Ensaio	Q	T	% AGL (destilado)	% AGL (resíduo)
1	-1	-1	93,61	62,62
2	+1	-1	93,13	66,57
3	-1	+1	101,49	18,14
4	+1	+1	94,71	61,21
5	-1,41	0	97,6	37,54
6	+1,41	0	95,57	64,33
7	0	-1,41	93,14	64,73
8	0	+1,41	104	52,3
9	0	0	98,13	56,47
10	0	0	98,89	55,96
11	0	0	99,33	56,41

7.2.2.1. Corrente de destilado

Foi obtido o seguinte modelo de segunda ordem para as duas variáveis estudadas:

$$\%AGLD=98,78-1,26Q-1,56Q^2+3,10T-0,57T^2-1,58 QT \quad (7)$$

A validação do modelo foi determinada através da análise de variância (ANOVA) para a resposta porcentagem de AGL (destilado). Os dados da ANOVA são mostradas na Tabela 7.6. Uma excelente reprodutibilidade dos resultados foi observada, pois o erro puro é baixo (0,74), representando 0,57% da fonte de variação total.

Através do teste F mostrado na Tabela 7.6, a equação de regressão é significativa estatisticamente e preditiva, pois a razão de F calculado (31,80) foi sete vezes maior que o F tabelado. O valor de F calculado pela falta de ajuste é cerca de quatro vezes menor que o F tabelado.

Tabela 7.6: ANOVA para o modelo de segunda ordem ajustado aos dados experimentais da destilação molecular do DDOS.

Fonte de Variação	Soma quadrática	Nº de g.l.	Média quadrática	Fcalc	F tab
Regressão	113,56	2	56,77875	31,80	4,46
Resíduos	14,28	8	1,78545		
Falta de ajuste	13,55	8	1,693313		
Erro puro	0,74	2	0,36855	4,59	19,37
Total	127,84	10	12,78411		

$R^2=0,888$ % máxima explicável: 99,42%

Através das respostas observadas e dos valores preditos na Figura 7.4 pode ser observar o ajuste do modelo obtido ao nível de significância estatística de 95%.

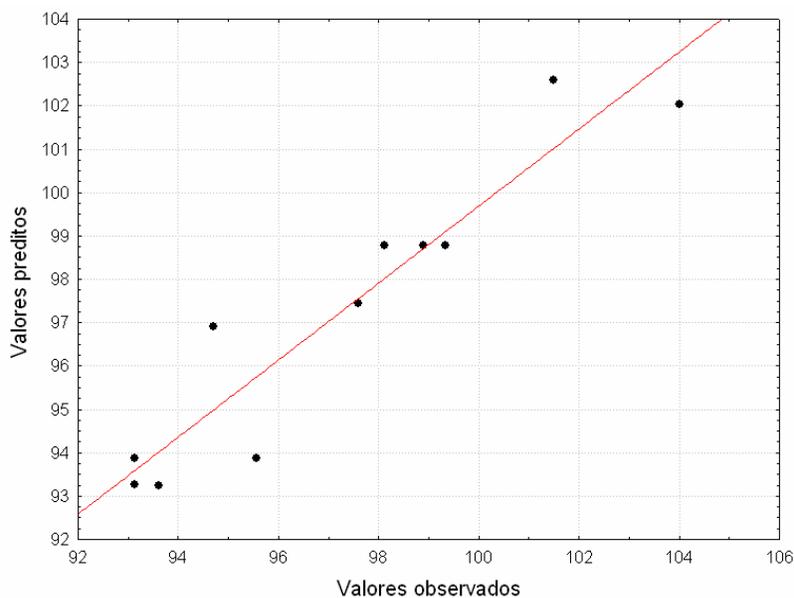


Figura 7.4: Comparação das previsões do modelo com os valores observados

Nota-se através das Figuras 7.5 e 7.6 que, para aumentar a recuperação de AGL na corrente de destilado, deve-se deslocar a faixa operacional no sentido do aumento da temperatura no evaporador e diminuição da vazão de alimentação.

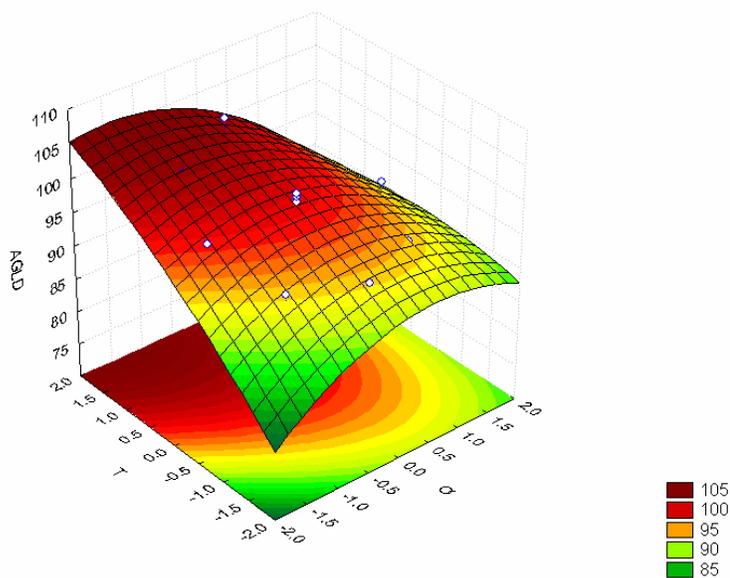


Figura 7.5: Superfície de resposta do modelo quadrático

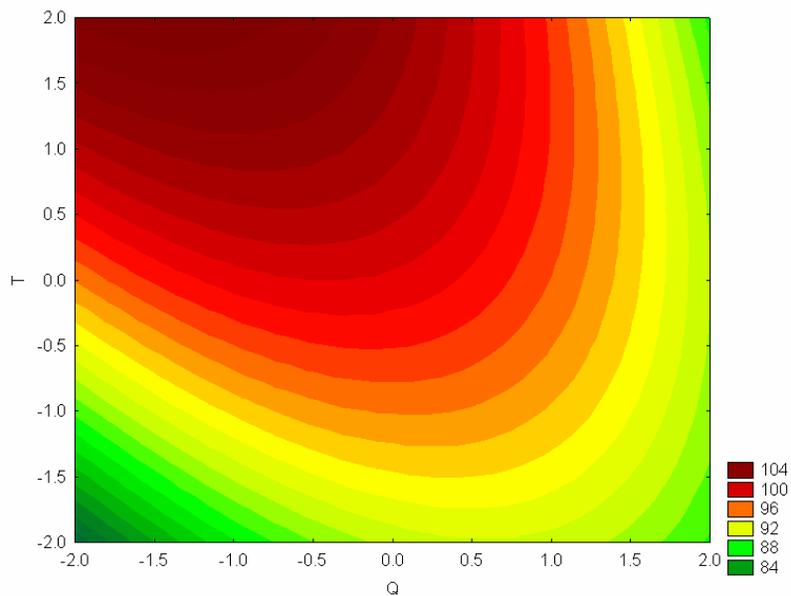


Figura 7.6: Superfície de contorno

Os resultados também foram validados através de dados experimentais conforme pode ser visto na Tabela 7.7.

Tabela 7.7: Validação dos resultados através de dados experimentais

Q (g/min)	T (°C)	Qcodificado	Tcodificado	Exp (%)	Calc (%)	Erro (%)
5	160	-1,03	0,2	94,81	99,35	-4,79
7,5	160	-0,17	0,2	96,36	99,61	-3,37
10	160	0,69	0,2	93,3	97,55	-4,55

Os erros entre os dados experimentais e o do modelo variaram na faixa de 3 a 5%.

7.2.2.2. Corrente de resíduo

Foi obtido o seguinte modelo de segunda ordem para a porcentagem de AGLR em função das duas variáveis estudadas para a resposta porcentagem de ácidos graxos livres na corrente de resíduo:

$$\%AGLR = 56,28 + 10,61Q - 3,32Q^2 - 8,43T + 0,47T^2 + 9,78 QT \quad (8)$$

A validação do modelo foi determinada através da análise de variância (ANOVA) para a resposta porcentagem de AGL (resíduo). Os dados da ANOVA são mostradas na Tabela 7.8. Uma excelente reprodutibilidade dos resultados foi observada, pois o erro puro é baixo (0,16), representando 0,007% da fonte de variação total.

Tabela 7.8: ANOVA para o modelo de segunda ordem ajustado aos dados experimentais da destilação molecular do DDOS.

Fonte de Variação	Soma quadrática	Nº de g.l.	Média quadrática	F _{calc}	F _{tab}
Regressão	1927,08	2	963,54	50,02	4,46
Resíduos	154,10	8	19,26		
Falta de ajuste	153,94	8	19,24		
Erro puro	0,16	2	0,08	248,29	19,37
Total	2081,17	10	208,12		

$R^2=0,926$ % máxima explicável: 99,99%

Através do teste F, foi verificada a equação de regressão foi significativa estatisticamente e preditiva, desde que a razão de F calculado (50) foi onze vezes maior que o F tabelado. Através das respostas observadas e dos valores preditos na Figura 7.7, pode ser observado o ajuste do modelo obtido ao nível de significância estatística de 95%.

Nota-se através das Figuras 7.8 e 7.9 que para diminuir a perda de AGL, na corrente de resíduo deve-se deslocar a faixa operacional no sentido do aumento da temperatura no evaporador e diminuição da vazão de alimentação.

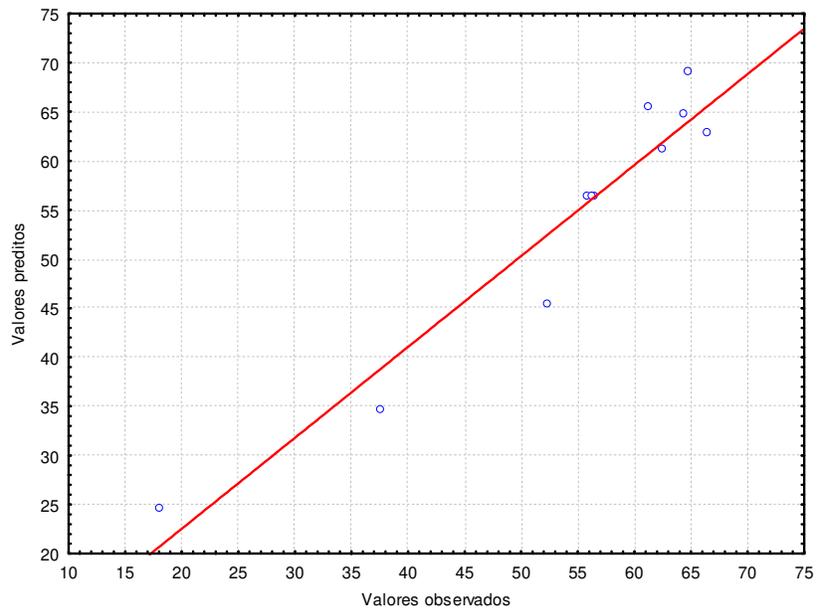


Figura 7.7: Comparação das previsões do modelo com os valores observados

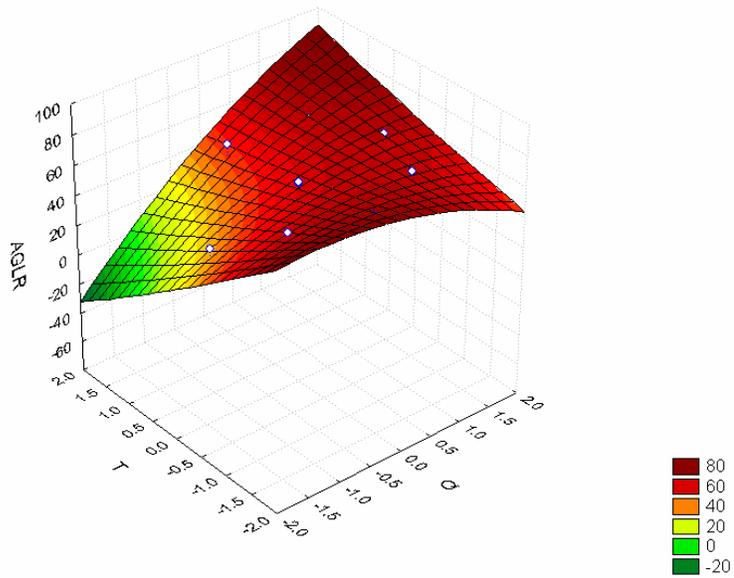


Figura 7.8: Superfície de resposta do modelo quadrático

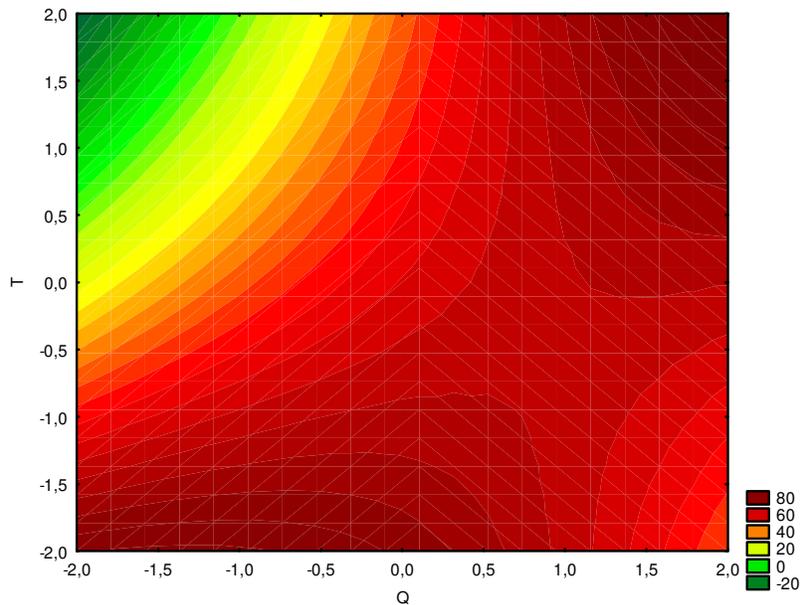


Figura 7.9: Superfície de contorno do modelo quadrático

Os resultados também foram validados através de dados experimentais conforme pode ser visto na Tabela 7.9.

Tabela 7.9: Validação dos resultados através de dados experimentais

Q (g/min)	T (°C)	Qcodificado	Tcodificado	Exp (%)	Calc (%)	Erro (%)
5	140	-1,03	-1	60,24	60,76	-0,87
7,5	160	-0,17	0,2	55,86	52,35	6,29
10	160	0,69	0,2	60,8	61,70	-1,48

Os erros entre os valores experimentais e os calculados pelo modelo codificado variaram entre -1,5% e + 6,3%. Através dos dados experimentais, validou-se a equação obtida pelo modelo.

7.2.3. Estudo do efeito da porcentagem de tocoferóis totais nas correntes de destilado e resíduo

A Tabela 7.10 mostra a matriz do planejamento experimental e seus efeitos nas respostas porcentagem de tocoferóis totais nas correntes de destilado e de resíduo.

Tabela 7.10: Matriz do planejamento fatorial completo com pontos axiais e as respostas % de tocoferóis totais nas correntes de destilado e de resíduo.

Ensaio	Q	T	% Toco (destilado)	% Toco (resíduo)
1	-1	-1	0,44	4,07
2	+1	-1	0,75	4,27
3	-1	+1	1,22	9,91
4	+1	+1	0,83	5,74
5	-1,41	0	0,75	7,14
6	+1,41	0	0,38	3,99
7	0	-1,41	0,32	4,22
8	0	+1,41	1,09	10,19
9	0	0	0,65	4,63
10	0	0	0,67	5,23
11	0	0	0,57	5,1

7.2.3.1. Porcentagem de tocoferóis na corrente de destilado

O seguinte modelo de 2ª ordem foi obtido para os tocoferóis totais na corrente de destilado em função de Q e T.

$$\%TocoD = 0,63 - 0,08Q + 0,01Q^2 + 0,24T + 0,08T^2 - 0,18QT \quad (9)$$

Os dados da Tabela ANOVA são mostrados na Tabela 7.11. A reprodutibilidade dos resultados é excelente, pois o erro puro é baixo (0,005), o que representa 0,64 % da fonte de variação total.

Tabela 7.11: ANOVA para o modelo de segunda ordem ajustado aos dados experimentais da destilação molecular do DDOS.

Fonte de Variação	Soma quadrática	Nº de g.l.	Média quadrática	F _{calc}	F _{tab}
Regressão	0,68	2	0,341	27,81	4,46
Resíduos	0,098	8	0,012		
Falta de ajuste	0,09	8	0,012		
Erro puro	0,005	2	0,003	4,121	19,37
Total	0,78	10	0,078		

$R^2=0,987$, % máxima explicável: 99,28%

Através do teste F, foi verificada a equação de regressão foi significativa estatisticamente e preditiva, desde que a razão de F calculado (27,81) foi seis vezes maior que o F tabelado. O valor de F calculado pela falta de ajuste é cerca de cinco vezes menor que o F tabelado. Além disso, a porcentagem de variação explicada (R^2) pelo modelo foi boa, cerca de 98,7%, e, assim, pode-se concluir que o modelo se ajusta bem aos dados experimentais.

Através das respostas observadas e dos valores preditos na Figura 7.10, pode se observar um ajuste do modelo obtido no nível de significância de 95%.

Nota-se através das Figuras 7.11 e 7.12, que, para evitar a perda de tocoferóis, na corrente de destilado deve-se deslocar a faixa operacional no

sentido da diminuição da temperatura no evaporador e aumento da vazão de alimentação.

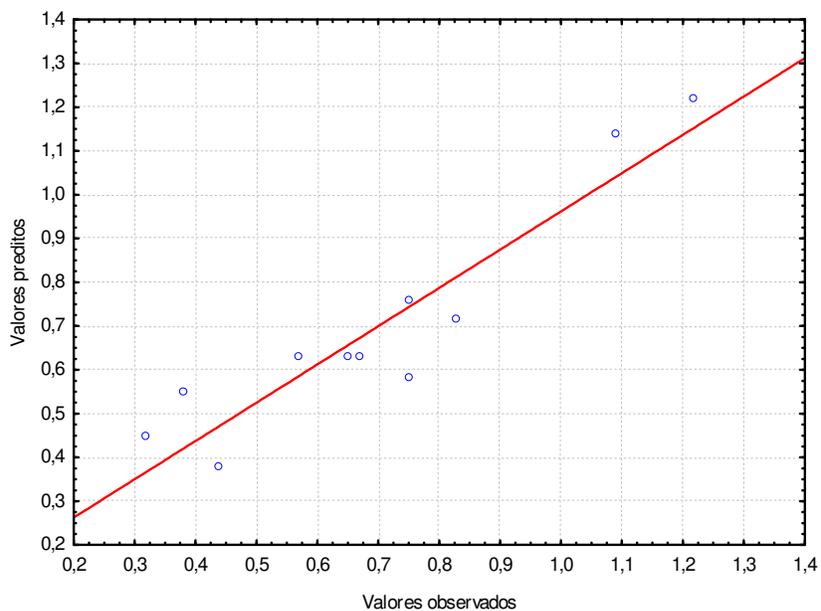


Figura 7.10: Comparação das previsões do modelo com os valores observados

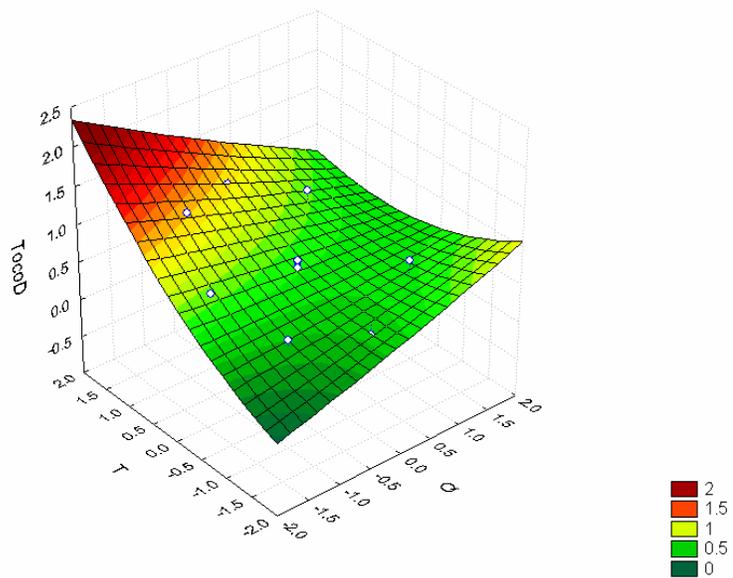


Figura 7.11: Superfície de resposta do modelo quadrático.

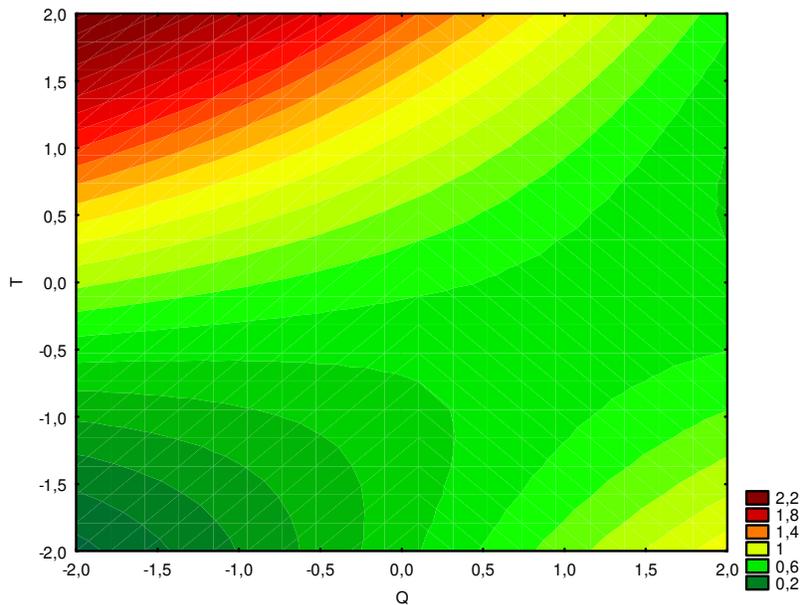


Figura 7.12: Superfície de contorno

Os resultados também foram validados através de dados experimentais conforme pode ser visto na Tabela 7.12.

Tabela 7.12: Validação dos resultados através de dados experimentais

Q (g/min)	T (°C)	Qcodificado	Tcodificado	Exp	Calc	Erro (%)
5	160	-1,03	0,2	0,7	0,66	5,26
7,5	160	-0,17	0,2	0,55	0,66	-19,56
10	160	0,69	0,2	0,58	0,67	-15,30

Os erros calculados entre os valores experimentais e os calculados pelo modelo codificado variaram entre $-19,56\%$ e $5,26\%$. Vale ressaltar que os valores onde o erro é mais alto, encontram-se na fronteira da superfície de resposta. Para valores próximos ao centro da superfície de resposta, o erro é menor.

7.2.3.2. Porcentagem de tocoferóis na corrente de resíduo

A equação do modelo quadrático para a porcentagem de tocoferóis na corrente de resíduo é mostrada a seguir.

$$\% \text{ Toco} = 4,99 - 1,05Q + 0,19Q^2 + 1,97T + 1,01T^2 - 1,09QT \quad (10)$$

Os dados da Tabela ANOVA são apresentados na Tabela 7.13. A reprodutibilidade dos resultados é excelente, pois o erro puro é baixo (0,20), o que representa 0,39% da fonte de variação total.

Tabela 7.13: ANOVA para o modelo de segunda ordem ajustado aos dados experimentais da destilação molecular do DDOS para a resposta % toco na corrente de resíduo

Fonte de Variação	Soma quadrática	Nº de g.l.	Média quadrática	Fcalc	F tab
Regressão	50,52	2	25,260	293,14	4,46
Resíduos	0,69	8	0,0862		
Falta de ajuste	0,49	8	0,061		
Erro puro	0,20	2	0,100	0,61	19,37
Total	51,21	10	5,121		

$R^2=0,987$, % máxima explicável: 99,61%

Através do teste F, verificou-se que a equação de regressão foi significativa estatisticamente e preditiva. A razão de F calculada (293) foi 65 vezes maior que o F tabelado. O valor de F calculado pela falta de ajuste é cerca de 31 vezes menor que o F tabelado. A porcentagem de variação explicada (R^2) é cerca de 98,7%, ajustando bem o modelo aos dados experimentais. Através das

respostas observadas e dos valores preditos na Figura 7.13 pode se observar um ajuste do modelo obtido ao nível de significância estatística de 95%.

Nota-se, através das Figuras 7.14 e 7.15, que para concentrar os tocoferóis na corrente de resíduo deve-se deslocar a faixa operacional no sentido do aumento da temperatura no evaporador e diminuição da vazão de alimentação.

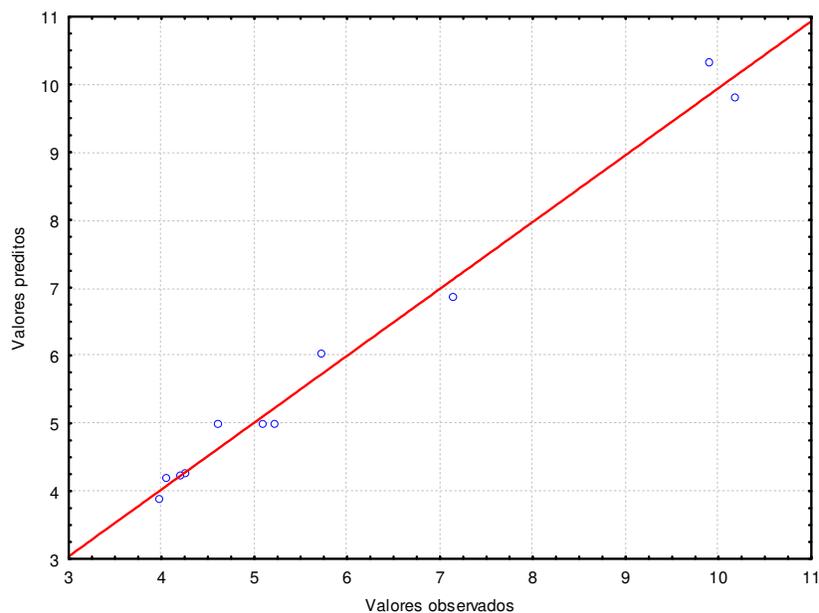


Figura 7.13: Comparação das previsões do modelo com os valores observados

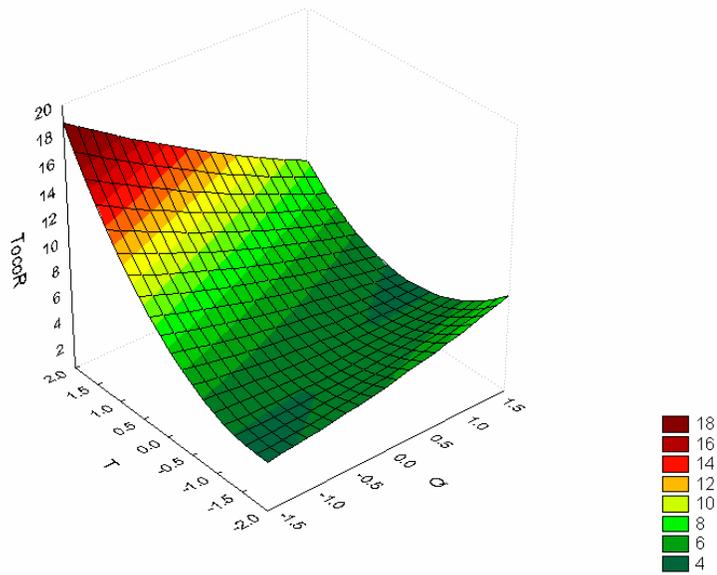


Figura 7.14: Superfície de resposta do modelo quadrático

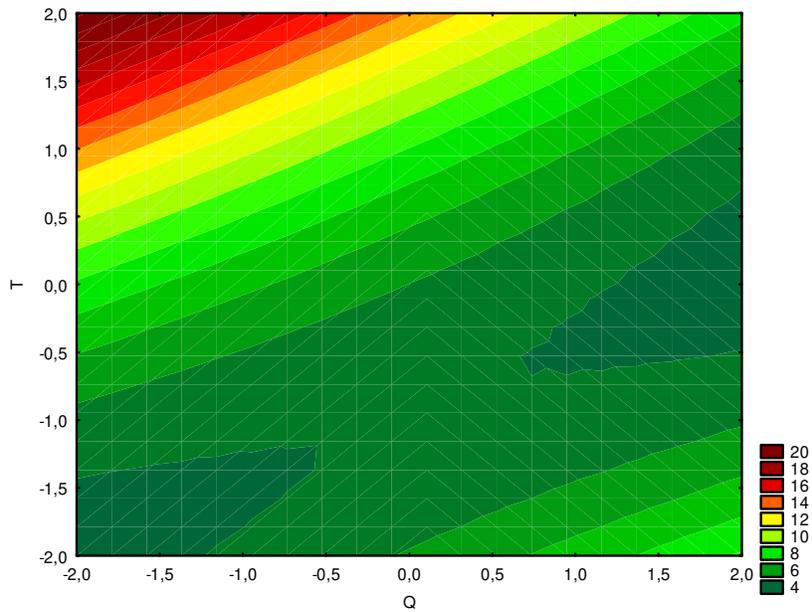


Figura 7.15: Superfície de contorno para o modelo quadrático

Os resultados também foram validados através de dados experimentais conforme pode ser visto na Tabela 7.14.

Tabela 7.14: Validação dos resultados através de dados experimentais

Q (g/min)	T (°C)	Qcodificado	Tcodificado	Exp (%)	Calc (%)	Erro (%)
5	160	-1,03	0,2	6,99	5,20	25,59
7,5	160	-0,17	0,2	4,52	5,12	-13,29
10	160	0,69	0,2	5,08	5,33	-4,84

Os erros calculados entre os valores experimentais e os calculados pelo modelo variaram entre – 5 e 26%.

7.2.4. Estudo do efeito da temperatura no evaporador e da vazão de alimentação na concentração de fitoesteróis

A Tabela 7.15 mostra a matriz do planejamento experimental e seus efeitos na resposta concentração de fitoesteróis na corrente de resíduo (Fito r).

Tabela 7.15: Matriz do planejamento fatorial completo com pontos axiais e a porcentagem de fitoesteróis na corrente de resíduo

Q	T	Fito r (%)
-1,0	-1,0	5,98
-1,0	1,0	10,55
1,0	-1,0	5,56
1,0	1,0	6,32
-1,41	0,0	10,92
1,41	0,0	8,58
0,0	-1,41	5,49
0,0	1,41	8,70
0,0	0,0	6,70
0,0	0,0	7,17
0,0	0,0	6,76

Os dados da Tabela ANOVA são apresentados na Tabela 7.16. O erro puro é baixo (0,131) representando 0,36% da fonte de variação total.

Tabela 7.16: ANOVA para o modelo de segunda ordem ajustados aos dados experimentais da destilação molecular do DDOS

	Soma quadrática	Nº. g. l.	Média quadrática	Fcalc	Ftab
Regressão	32,485040	2	16,24252	33,1611	4,46
Resíduos	3,918451	8	0,489806		
Falta de ajuste	3,78758	8	0,473448		
Erro puro	0,13087	2	0,065433	7,235579	19,37
Total	36,40349	10	3,640349		

$R^2 = 0,89236$; % máxima explicável: 99,9%.

A equação do modelo quadrático para a porcentagem de fitoesteróis na corrente de resíduo é mostrada a seguir:

$$\%Fito = 6,88 - 0,99Q + 1,11Q^2 + 1,23T - 0,95QT \quad (11)$$

Através do teste F, foi verificou-se que a equação de regressão foi significativa estatisticamente e preditiva, desde que a razão de F calculado (36,16) foi 7 vezes maior que o F tabelado. O valor de F calculado pela falta de ajuste é cerca de 2,7 vezes maior que o F tabelado. A Figura 7.16 mostra a comparação entre a previsão do modelo estatístico e os valores observados experimentalmente. O modelo é ajustado ao modelo obtido ao nível de significância estatística de 95%.

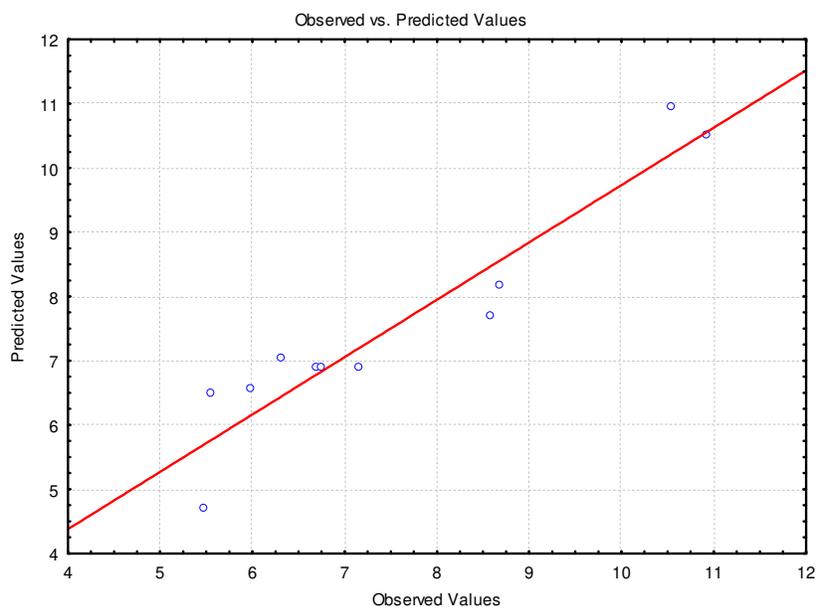


Figura 7.16: Comparação das previsões do modelo com os valores observados

Nota-se através das Figuras 7.17 e 7.18, que, para aumentar a concentração de fitoesteróis na corrente de resíduo, deve-se deslocar a faixa operacional no sentido do aumento da temperatura no evaporador e diminuição da vazão de alimentação.

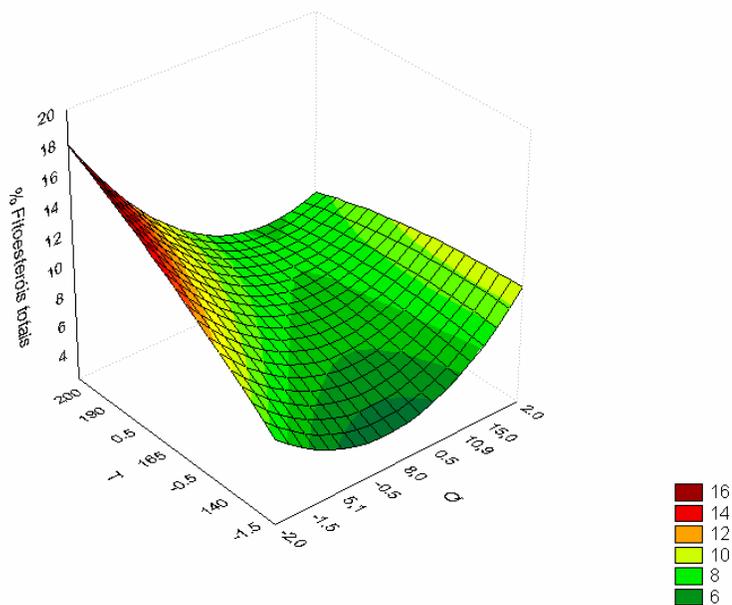


Figura 7.17: Superfície de resposta do modelo quadrático

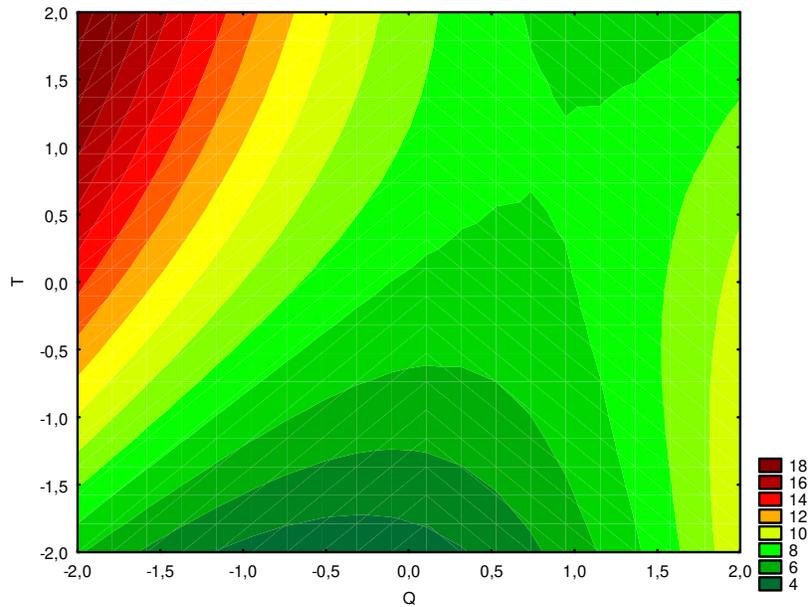


Figura 7.18: Superfície de contorno do modelo quadrático

7.3. Dados experimentais variando a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação

7.3.1. Resultados experimentais

Foram realizados diversos experimentos variando-se a vazão de alimentação entre 5 e 15 g/min e a temperatura do evaporador entre 140 e 240 °C. A temperatura da alimentação foi fixada em 50°C. A temperatura do condensador foi mantida em 45°C. A pressão no destilador molecular centrífugo foi mantida entre 100 e 190 mtorr. Os dados experimentais são mostrados na Tabela 7.17. Foram analisados a razão de massa destilada em função da massa alimentada, os teores de AGL nas correntes de destilado (%AGLD) e de resíduo (%AGLR) e os teores de tocoferóis nas correntes de destilado (TocoD) e de resíduo (TocoR).

Observa-se na Figura 7.19, que a razão D/F (% massa destilada) aumenta com o aumento da temperatura no evaporador. À temperatura do evaporador constante, nota-se que a razão D/F diminui com o aumento da vazão de alimentação. Isto ocorre por causa da limitação do equipamento; a uma dada temperatura do evaporador, a área de troca térmica é constante, e, portanto, o calor é constante. Observa-se que para a vazão de alimentação de 5 g/min, a razão D/F tende a se estabilizar para as temperaturas de evaporador acima de 200 °C.

Tabela 7.17: Dados para os experimentos realizados na faixa estudada

T DMC (°C)	Q DMC (g/min)	Tempo (min)	D/F	%AGL R	%AGL D	TocoD	TocoR
140	5,0	30	12,4	60,24	89,87	0,4	3,69
140	7,5	20	8,0	62,53	90,21	0,34	3,69
140	10,0	27	4,1	62,58	85,74	0,29	4,03
140	12,5	30	2,2	63,81	84,94	0,27	4,32
140	15,0	25	1,3	63,33	82,01	0,4	3,9
160	5,0	15	35,9	46,92	94,81	0,7	6,99
160	7,5	15	22,6	55,66	96,36	0,55	4,52
160	10,0	20	10,4	60,80	93,30	0,58	5,08
160	12,5	18	7,7	60,90	92,42	0,63	3,58
160	15,0	15	5,2	62,40	91,54	0,81	3,9
180	5,0	15	59,1	23,04	91,94	1,58	7,57
180	7,5	10	45,0	39,64	92,94	1,05	5,29
180	10,0	8	33,9	47,74	94,22	0,99	4,84
180	12,5	8	22,5	55,08	93,83	0,78	4,4
180	15,0	10	13,8	58,82	92,75	0,84	4,29
200	5,0	20	70,4	12,35	87,10	2,61	6,97
200	7,5	10	48,7	32,27	90,15	1,68	6,06
200	10,0	8	48,8	36,45	92,73	1,04	5,2
200	12,5	6	28,9	50,92	93,42	0,96	4,58
200	15,0	10	19,0	57,78	94,47	0,84	4,03
220	5,0	30	73,8	10,99	82,61	2,54	5,75
220	7,5	20	67,3	17,53	88,01	1,18	6,33
220	10,0	15	56,5	32,20	91,95	1,35	6,38
220	12,5	8	46,5	40,04	99,50	1,28	6,08
220	15,0	6	35,8	49,23	92,67	1,13	4,75
240	5,0	15	74,1	17,65	82,62	3,06	5,24
240	10,0	12	69,1	15,02	87,70	4,49	6,29
240	15,0	6	49,5	37,57	92,27	3,09	5,64

A Figura 7.20 ilustra o comportamento da razão R/F em função da temperatura do evaporador. A uma temperatura no evaporador constante de 140°C observa-se que a razão a porcentagem de massa de resíduo (R/F) se mantém constante, em torno de 90%. A razão R/F diminui com o aumento da temperatura no evaporador e com a redução da vazão de alimentação. A taxa de evaporação se mantém constante para uma temperatura específica, com o aumento da vazão de alimentação ocorre o aumento da razão R/F.

A Figura 7.21 mostra o perfil da porcentagem de AGL na corrente de destilado em função da temperatura do evaporador e da vazão de alimentação. Quando se analisa a porcentagem de AGL na temperatura do evaporador de 140 °C observa-se que a vazão de alimentação é inversamente proporcional a %AGL na corrente de destilado. Para temperaturas maiores que 180 °C, observa-se um comportamento oposto, ou seja a vazão de alimentação é diretamente proporcional a %AGL.

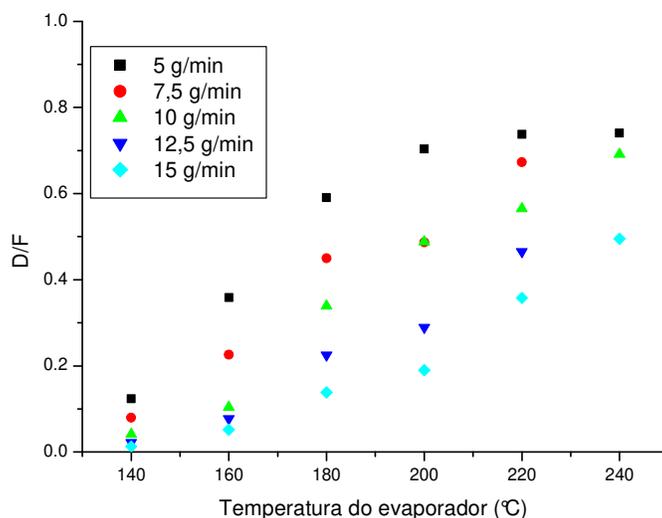


Figura 7.19: Razão D/F em função da temperatura do evaporador

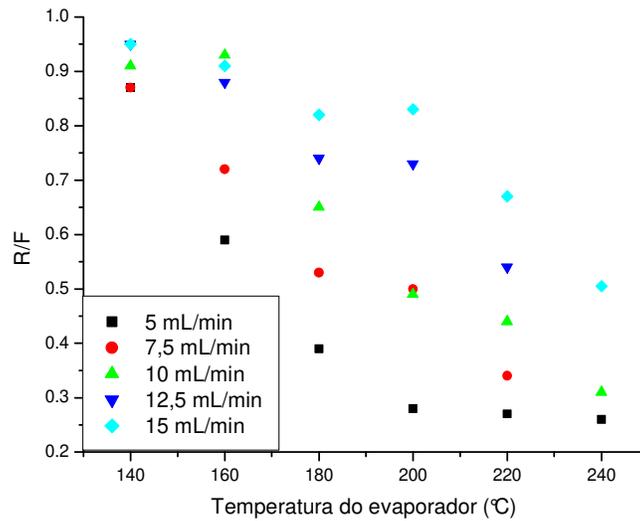


Figura 7.20: Razão R/F em função da temperatura do evaporador

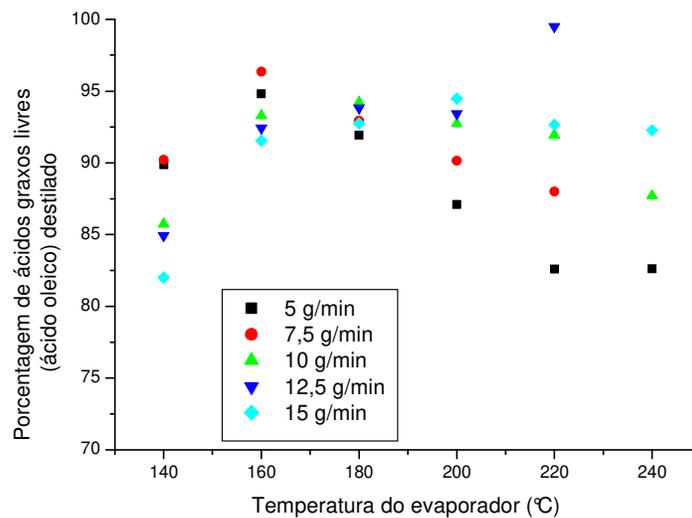


Figura 7.21: Porcentagem de AGL na corrente de destilado em função da temperatura do evaporador

À temperatura de 140 °C, ocorre uma grande redução na porcentagem de AGL na corrente de destilado com o aumento da vazão de alimentação, o que é indesejável. Com o aumento da temperatura, observa-se um comportamento

oposto. A temperaturas mais altas, componentes com pressão de vapor menor são volatilizados juntamente com os ácidos graxos livres. Por isso, ocorre a diminuição do teor de ácidos graxos livres na corrente de destilado.

Para altas temperaturas de evaporação, observa-se na Figura 7.22 baixa porcentagem de AGL na corrente de resíduo. Às temperaturas de 140 e 160 °C, nem todo AGL é vaporizado, permanecendo no filme formado no interior do destilador molecular e saindo na corrente de resíduo.

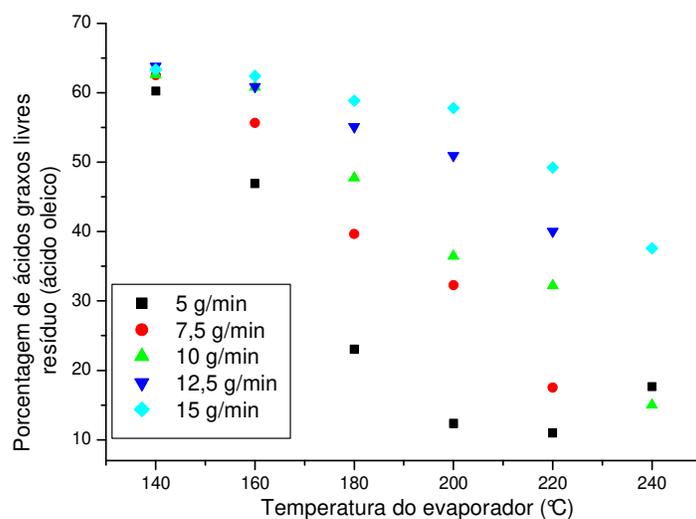


Figura 7.22: Porcentagem de AGL na corrente de resíduo em função da temperatura do evaporador

Através da Figura 7.23, observa-se que pode-se obter a mesma recuperação de ácidos graxos livres na corrente de destilado a diversas temperaturas do evaporador e vazão de alimentação.

Pode-se obter uma recuperação maior que 90% utilizando um “*split ratio*” maior que 2,0. Quanto maior a temperatura do evaporador maior a recuperação de AGL.

Através da Figura 7.24, observa-se perdas de tocoferóis totais na corrente de destilado se a temperatura do evaporador é alta. Quanto maior a vazão de alimentação menor a porcentagem de tocoferóis na corrente de destilado. Deve-se evitar utilizar baixas vazões de alimentação e altas temperaturas do evaporador para minimizar as perdas de tocoferóis na corrente de destilado.

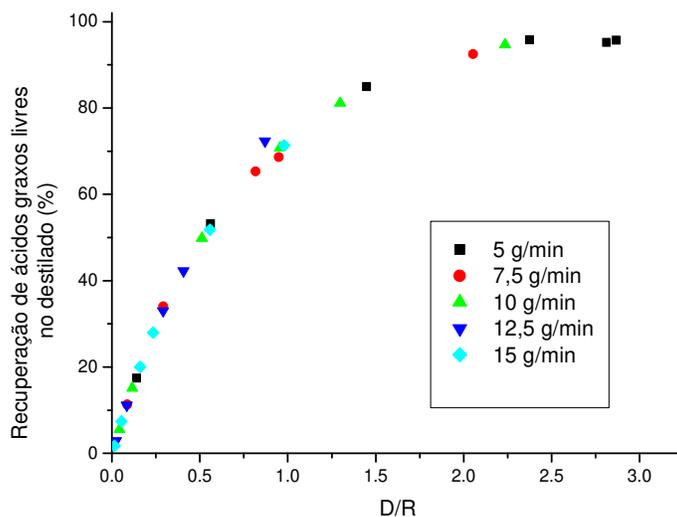


Figura 7.23: Recuperação de ácidos graxos livres na corrente de destilado em função da razão D/R

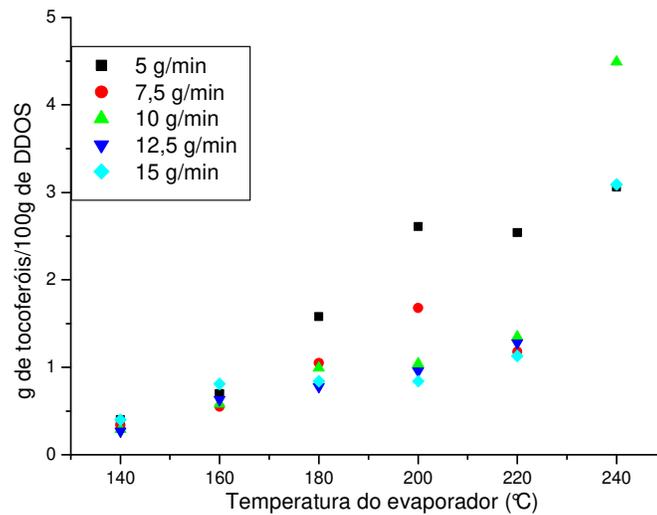


Figura 7.24: Teor de tocoferóis totais na corrente de destilado em função da temperatura do evaporador

Na Figura 7.25, observa-se que o teor de tocoferóis na corrente de resíduo aumenta com o aumento da temperatura do evaporador e a redução da vazão de alimentação. A vazão de 5 g/min e temperatura no evaporador de 180 °C, obtém-se um teor de 7,57%. Para esta vazão, o aumento da temperatura do evaporador provoca uma maior evaporação de componentes mais voláteis como os ácidos graxos livres e, conseqüentemente, diminuindo a porcentagem de tocoferóis no resíduo.

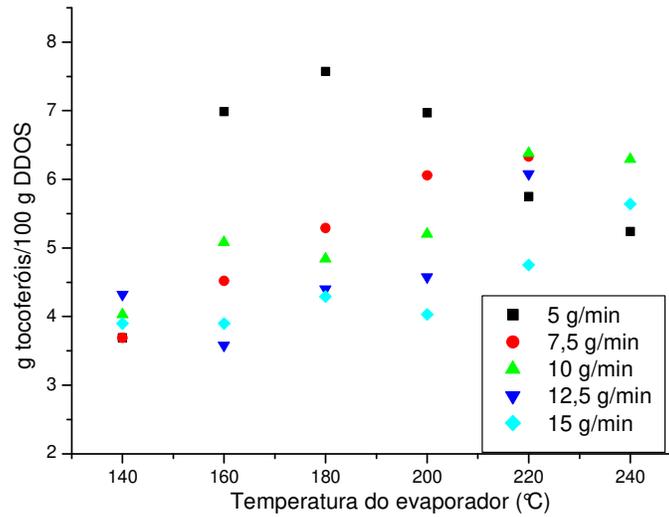


Figura 7.25: Porcentagem de tocoferóis totais na corrente de resíduo em função da temperatura do evaporador

A Figura 7.26 mostra o perfil da recuperação de tocoferóis totais em relação à razão D/R. É possível obter uma recuperação acima de 90% utilizando uma razão D/R menor que 0,25.

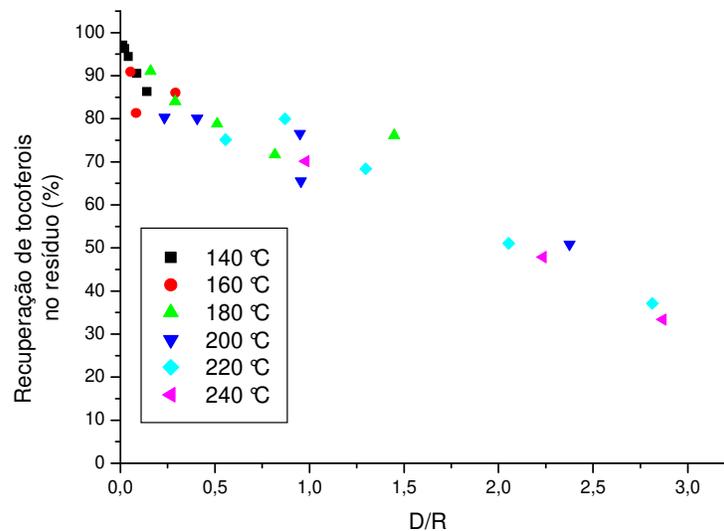


Figura 7.26: Recuperação de tocoferóis na corrente de resíduo em função da razão D/R

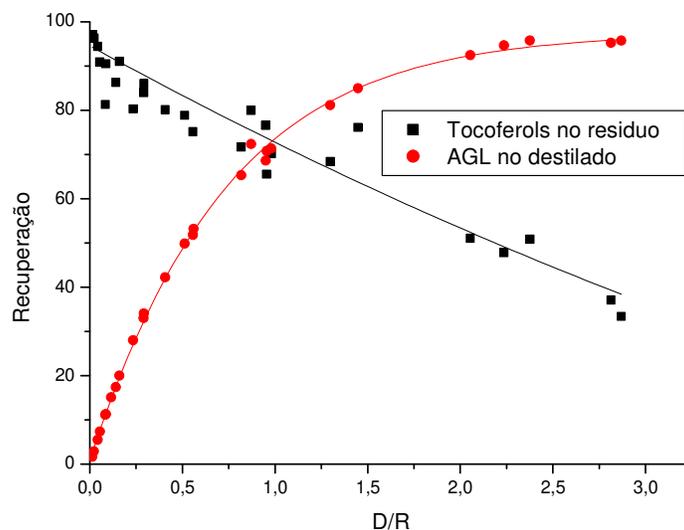


Figura 7.27: Condição otimizada para maximizar a recuperação de AGL na corrente de destilado e maximizar a recuperação de tocoferóis na corrente de resíduo.

A Figura 7.27 é utilizada para determinar as condições de recuperação máxima de tocoferóis totais e ácidos graxos livres.

Através da regressão das curvas das Figuras 7.23 e 7.26, é observado que a intersecção entre as duas curvas revela que a razão ótima D/R é igual a 0,96.

Nessas condições, 73% dos tocoferóis totais e AGL serão removidos em suas respectivas correntes de produtos.

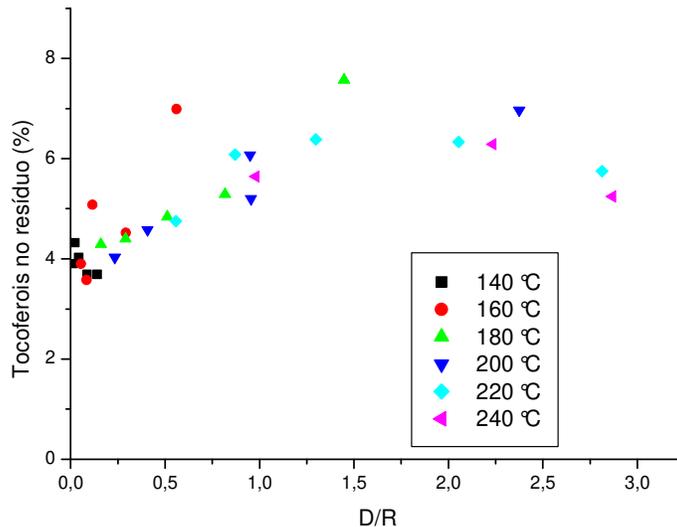


Figura 7.28: Concentração de tocoferóis totais em relação à razão D/R

A concentração de tocoferóis aumenta com o aumento da razão D/R. Mas a partir de D/R igual a 1,4, a concentração de tocoferóis começa a diminuir, como pode ser visto na Figura 7.28. Não é possível obter ao mesmo tempo alta concentração de tocoferóis e alta concentração de AGL. É necessário escolher entre alta recuperação de tocoferóis na corrente de resíduo ou alta recuperação de AGL na corrente de destilado.

7.4. Conclusão

O processo de destilação molecular foi estudado utilizando a metodologia de planejamento de experimentos, tendo como variáveis de estudo a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação. Foi observado que ocorre uma maior desacidificação de AGL a altas temperaturas do evaporador e baixas vazões de alimentação. Em relação aos tocoferóis, obteve-se um comportamento oposto. As curvas de recuperação do AGL e dos tocoferóis foram regredidas e revelam que a razão ótima D/R é igual a 0,96. Nessas condições, 73% dos tocoferóis totais e AGL serão removidos em suas respectivas correntes de produtos.

**Capítulo 8: Simulação do
Processo de Destilação
Molecular Centrífugo
utilizando o Simulador
DISMOL**

8.1. Introdução

Neste capítulo, é apresentada a simulação do processo de destilação molecular para a recuperação de tocoferóis, a partir do DDOS bruto utilizando o simulador DISMOL. A mistura DDOS é complexa e as propriedades físicas e termodinâmicas dos seus componentes não estão disponíveis na literatura. Sendo portanto necessário calculá-las e estimá-las. As propriedades físicas são pressão, temperatura e volume críticos e fator acêntrico. As propriedades termodinâmicas foram calculadas de acordo com as equações descritas por Batistella (1996).

8.2. Dismol: Estimativa de parâmetros

O simulador DISMOL, desenvolvido por Batistella e Maciel (1996), baseia-se na modelagem matemática dos perfis de concentração e de temperatura no filme líquido sobre o evaporador. O simulador DISMOL permite a mudança da composição de alimentação, temperatura da alimentação, taxa de evaporação, assim como fluxo de alimentação. O objetivo é calcular, por meio de modelagem matemática, os perfis de concentração e de temperatura no filme líquido sobre o evaporador, conhecendo-se as velocidades de escoamento e taxa de evaporação. Obtêm-se como resultados, as concentrações e as taxas de saída das correntes destiladas e concentradas, a taxa de evaporação e o tempo de destilação.

Os resultados dependem das propriedades dos componentes do sistema estudado como: pressão de vapor, entalpia de vaporização, peso molecular e difusividade mássica, além das propriedades da mistura como calor específico, densidade, viscosidade, condutividade térmica e o livre percurso médio. Quanto ao equipamento, é necessário conhecer suas dimensões, a taxa de alimentação e a sua temperatura de aquecimento.

O uso do simulador permite calcular a disponibilidade e flexibilidade do processo para um dado sistema, o desempenho do processo, assim como as melhores condições de operação para realizar os experimentos. Pode representar uma redução substancial no tempo experimental, desenvolvimento de processo e finalmente, a possibilidade de otimizá-los através das simulações (Batistella e Wolf Maciel, 1998).

Dados de entrada do simulador DISMOL

Características do equipamento:

Ocorrerá aquecimento no evaporador?

Rotação do rotor, em rpm;

Abertura angular de meio cone do rotor;

Diâmetro do rotor ou evaporador, em cm;

Distância média entre o evaporador e o condensador, em cm;

Características do processo:

Temperatura de alimentação, em °C;

Temperatura de aquecimento, em °C;

Taxa de alimentação, em kg/h.

Número de componentes.

Caracterização dos componentes:

Composição mássica percentual dos componentes;

Densidade do líquido à temperatura de operação, em g/cm³;

Capacidade calorífica do líquido à temperatura de operação, em cal/gK

Condutividade térmica à temperatura de operação, em W/mK;

Parâmetros de viscosidade do líquido, em cp e K, da equação
 $VIS=EXP(A+B/T)$;

Peso molecular dos componentes;

Entalpia de vaporização dos componentes, em cal/g;

Difusividade mássica dos componentes no líquido, em m²/s;

Livre percurso médio dos componentes, em cm;

Parâmetros A, B e C de pressão de vapor dos componentes, em mmHg e K, da equação de Antoine ($\log P^{sat} = A - B/(T + C)$).

8.2.1. Estimativa das propriedades do sistema DDOS

Para realizar as simulações no simulador DISMOL, é necessário conhecer as propriedades físicas e químicas do sistema. As propriedades de tocoferóis, fitoesteróis, ácidos graxos, etc. não estão disponíveis na literatura, sendo necessário estimá-las. O simulador de processos Hysys[®] (Hyprotech Ltd.) foi utilizado para estimar as propriedades físicas dos componentes do sistema complexo destilado desodorizado de óleo vegetal como pressão, temperatura, volume crítico e fator acêntrico.

O simulador comercial Hysys[®] possui uma ampla base de dados. Porém, existem componentes que não estão presentes em sua biblioteca. Portanto, para componentes naturais como tocoferóis, fitoesteróis, ácidos graxos é necessária à criação de componentes hipotéticos. Os componentes hipotéticos podem ser puros, misturas ou sólidos. Os componentes hipotéticos são criados pelo método de contribuição de grupos UNIFAC. O componente hipotético é criado pela adição

dos grupos de acordo com a estrutura UNIFAC do componente. A biblioteca do simulador Hysys possui 128 grupos, divididos em sub-grupos. A partir destes grupos, é possível montar a estrutura dos componentes hipotéticos. Com os dados de ponto de ebulição, densidade e a estrutura UNIFAC, as outras propriedades do componente poderão ser calculadas. Os componentes hipotéticos podem ser utilizados por qualquer modelo termodinâmico.

Torres (2004) implementou a metodologia para a criação de componentes hipotéticos do DDOS no simulador de processos Hysys[®] e para a estimativa de propriedades físicas, termodinâmicas e de transporte de mistura e dos componentes presentes na matéria-prima.

Na Tabela 8.1, observam-se as propriedades físicas determinadas a partir da criação de componentes hipotéticos no simulador de processos Hysys[®] e que serão utilizadas para calcular as propriedades físicas e químicas de entrada do DISMOL. Os componentes hipotéticos foram criados de acordo com a metodologia desenvolvida por Torres (2004). Quanto mais precisos forem os dados de propriedades do sistema, melhor será o resultado avaliado.

As simulações no simulador DISMOL foram feitas variando-se a vazão de alimentação e a temperatura do evaporador. A faixa de operação do simulador DISMOL, desenvolvido por Batistella (1996), para a vazão de alimentação está entre 3,3 e 6,7 g/min. Enquanto a faixa do evaporador está entre 120 e 240 °C.

Características do destilado molecular centrífugo

- rotação do rotor = 1350 rpm;
- abertura angular de meio cone do rotor = 82,5 °;
- diâmetro do rotor = 7,5 cm;
- distância média entre o evaporador e o condensador = 2 cm;

Características do processo

- temperatura de alimentação = 60 °C;
- temperatura de aquecimento = 120 a 240 °C;
- taxa de alimentação = 3,3 a 6,7 g/min.

Tabela 8.1: Propriedades físicas do destilado desodorizado de óleo de soja determinadas a partir da criação dos componentes hipotéticos no Hysys

Componentes	Fração mássica	Pc (bar)	Tc (K)	Vc (cm ³ /mol)	ω	PM
Ácido palmítico	0,229	14,6841	785,22	1014,5	0,7598	256,43
Ácido esteárico	0,108	13,2658	805,09	1145,4	0,7772	284,48
Ácido oleico	0,143	15,73	801,57	991,8	0,6728	282,46
Ácido linoleico	0,088	12,89	864,92	1038,5	0,8757	280,45
Ácido araquídico	0,004	10,53	897,31	1190	0,8747	312,53
β -sitosterol	0,055	8,66	1159,21	1517,5	0,7465	414,71
Alfa tocoferol	0,018	12,27	840,92	1269,8	0,769	430,72
Gama tocoferol	0,032	8,59	1202,69	1446,5	0,7722	416,69
Esqualeno	0,044	7,09	1115,64	1601,5	0,60233	410,72
Glicerídeos	0,279	4,52	1644,15	2156,5	0,2873	565

A caracterização dos componentes da alimentação foi feita através de estimativas de propriedades físicas, termodinâmicas e de transporte para o livre percurso médio, densidade do líquido, capacidade calorífica, entalpia de vaporização, pressão de vaporização, viscosidade, condutividade térmica e difusividade mássica, segundo metodologia desenvolvida por Batistella (1996) e Torres (2004).

Caracterização da mistura:

Massa específica do líquido à temperatura de operação, em g/cm³: 0,8623

Capacidade calorífica do líquido à temperatura de operação, em cal/gK:
0,5324

Condutividade térmica à temperatura de operação, em W/mK: 0,0597

Parâmetros de viscosidade do líquido, em cP e K (Torres, 2004):

Parâmetro A: -9,55764;

Parâmetro B: 4019,17521.

A Tabela 8.2 mostra os dados de entrada do simulador DISMOL. As correlações para a estimativa das propriedades de entrada do simulador estão descritas detalhadamente em Batistella (1996) e Torres (2004). Torres (2004) realizou a simulação do sistema DDOS no destilador molecular de filme descendente.

Tabela 8.2: Dados de entrada do simulador DISMOL

Componentes	H^{vap} (cal/g)	$D_{A,B}$ (m ² /s)	L (cm)	Pressão de vapor (Torres, 2004)		
				A	B	C
ácido palmítico	71,7757	1,75E-09	1,4915	7,0412	1953,331	-160,431
ácido esteárico	68,0443	1,73E-09	1,3756	6,4789	1567,879	-217,688
ácido oleico	62,6479	1,83E-09	1,5142	8,3301	2898,996	-95,1162
ácido linoleico	81,9239	1,72E-09	1,4685	8,3307	2898,996	-95,1162
Ácido araquídico	77,5583	1,58E-09	1,3410	8,3307	2898,996	-95,1162
β-sitosterol	73,9661	1,37E-09	1,1404	6,1603	1751,399	-229,829
alfa tocoferol	47,6017	1,99E-09	1,2842	6,2299	1763,802	-223,288
gama tocoferol	78,6455	1,35E-09	1,1774	6,2299	1763,802	-223,288
esqualeno	64,0134	1,15E-09	1,1001	5	1600	-150
Glicerídeos	21,3551	6,14E-10	0,9022	22,05	18940	230

8.2.2. Simulações do sistema DDOS no DISMOL utilizando o destilador molecular centrífugo

As simulações foram realizadas com o objetivo de se conhecer o comportamento do sistema em estudo a fim de determinar as melhores condições de operação do destilador molecular. O sistema DDOS utilizado na simulação da destilação molecular está apresentado a seguir:

Tabela 8.3: Composição do DDOS

Componentes	Ácidos graxos livres	Fitoesteróis	Tocoferóis	Esqualeno	Glicerídeos
Fração mássica	0,572	0,055	0,05	0,044	0,279

Tabela 8.4: Composição do DDOS em relação aos ácidos graxos livres

Componentes	Fração mássica
ácido palmitico	0,2293
ácido esteárico	0,1082
ácido oleico	0,1429
ácido linoleico	0,0875
ácido araquídico	0,0047

A recuperação é calculada através da seguinte equação:

$$Recuperação = \frac{\text{massa amostra (\%)} \times (\%) \text{ substância na amostra}}{\text{massa matéria bruta (\%)} \times (\%) \text{ da substância na matéria bruta}} \times 100 \quad (12)$$

As Figuras 8.1 a 8.6 mostram a porcentagem de recuperação dos componentes do sistema DDOS nas correntes de destilado e de resíduo, em relação a sua quantidade na corrente de alimentação e em relação à temperatura do evaporador. As vazões de alimentação estudadas foram 3,3, 5,0 e 6,7 g/min. Torres (2004) apresentou os perfis de recuperação na fase vapor (destilado). A composição de DDOS bruto alimentada no destilador de filme descendente foi a de Augusto (1998). Segundo os perfis de recuperação na fase vapor, para a vazão de alimentação de 3,3 g/min à temperatura de 240 °C, praticamente todos os

componentes tendem a ser recuperados no destilado. Com o aumento da vazão, ocorreu a atenuação desta tendência.

Observa-se que as curvas dos ácidos graxos esteárico, oleico, linoleico e araquídico estão muito próximas. Na Figura 8.1, observa-se que, para a temperatura do evaporador de 240 °C, os ácidos graxos livres apresentam recuperação acima de 90%. O aumento da temperatura do evaporador aumenta a volatilização dos componentes mais leves e, conseqüentemente, a recuperação.

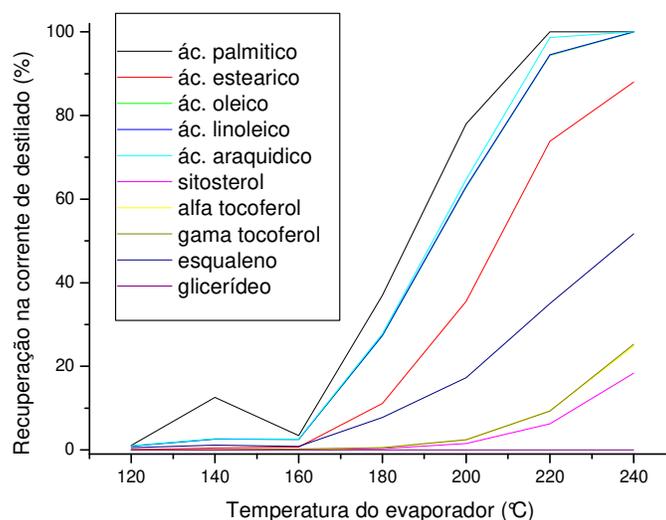


Figura 8.1: Recuperação dos componentes do DDOS na corrente de destilado à vazão de alimentação de 3,3 g/min.

Observa-se nas Figuras 8.1, 8.3 e 8.5 que, com o aumento da vazão de alimentação, uma menor quantidade vai sendo recuperada na corrente de destilado.

Observa-se na Figura 8.2 que, para baixas temperaturas do evaporador, os AGL não são volatilizados. A partir de 220 °C há uma maior volatilização dos AGL, que pode ser visto pela baixa recuperação.

Na Figura 8.3, com o aumento da vazão de alimentação de 3,3 para 5 g/min há um aumento da matéria-prima alimentada no destilador e,

conseqüentemente, uma queda no rendimento do equipamento. A recuperação de AGL no destilado é menor.

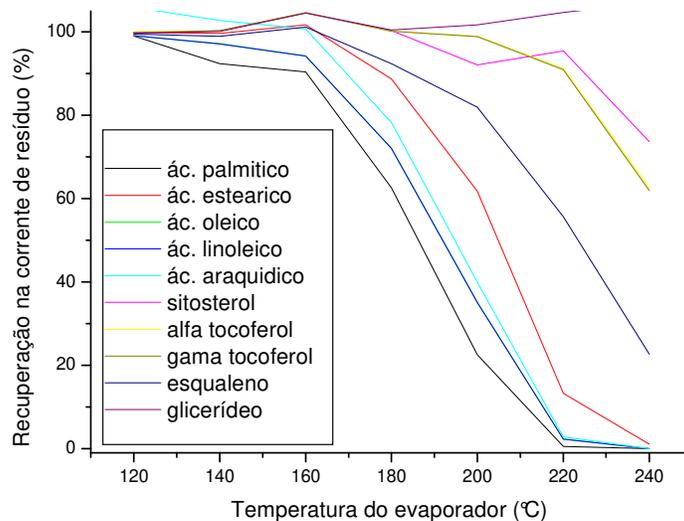


Figura 8.2: Recuperação dos componentes do DDOS na corrente de resíduo à vazão de alimentação de 3,3 g/min.

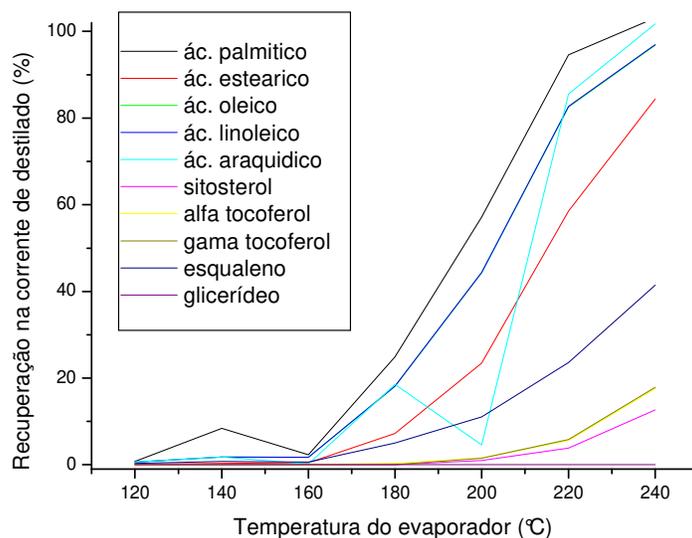


Figura 8.3: Recuperação dos componentes do DDOS na corrente de destilado à vazão de alimentação de 5 g/min.

Na Figura 8.4, à vazão de alimentação de 5 g/min, obtém-se uma recuperação de tocoferóis e fitoesteróis maior que 80% para todas as temperaturas estudadas. Quando maior a temperatura do evaporador, menor a recuperação.

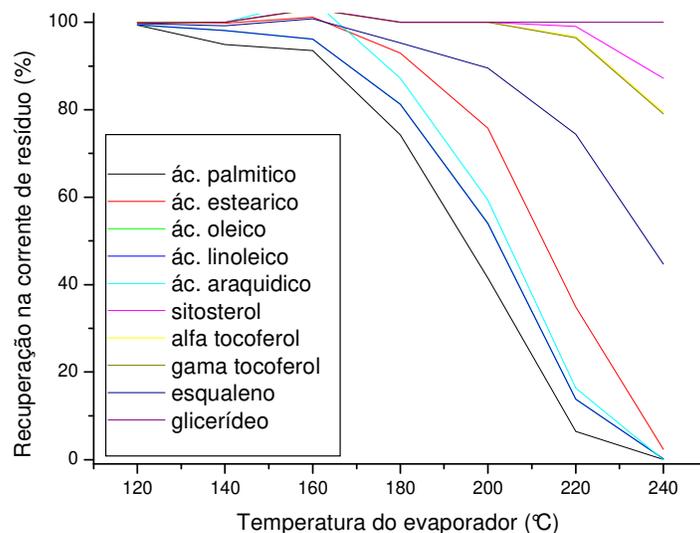


Figura 8.4: Recuperação dos componentes do DDOS na corrente de resíduo à vazão de alimentação de 5,0 g/min.

A recuperação dos AGL é diretamente proporcional à temperatura do evaporador, conforme pode ser visto na Figura 8.5. À temperatura de 240 °C, tem-se uma perda de tocoferóis da ordem de 10% na corrente de destilado.

Na Figura 8.6, a baixas temperaturas do evaporador, praticamente, todos os componentes permanecem na corrente de resíduo. Com o aumento da temperatura do evaporador tem-se a desacidificação do DDOS.

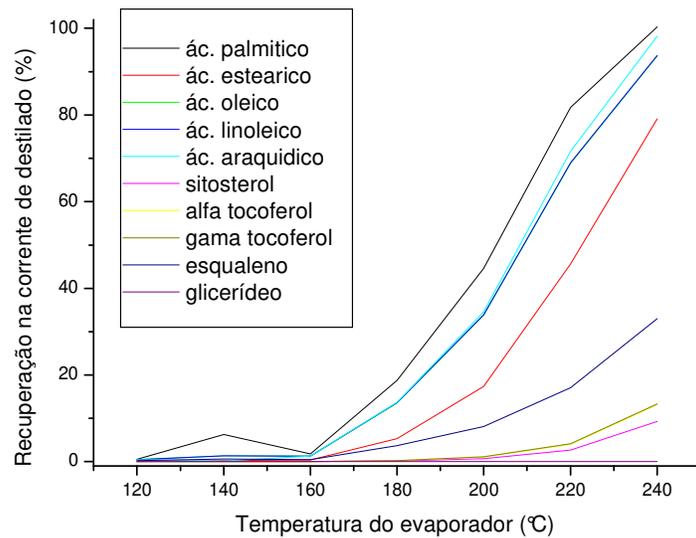


Figura 8.5: Recuperação dos componentes na corrente de destilado à vazão de alimentação de 6,7 g/min.

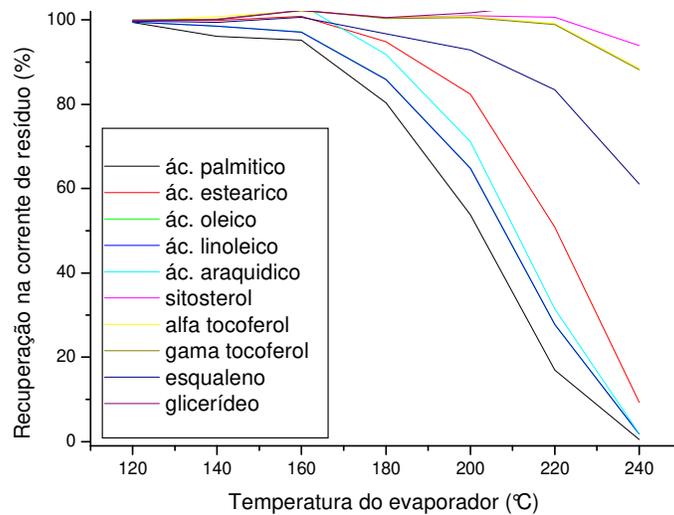


Figura 8.6: Recuperação dos componentes do DDOS na corrente de resíduo à vazão de alimentação de 6,7 g/min.

As variáveis, vazão de alimentação e temperatura do evaporador, foram variadas no intervalo de 3,33 a 6,7 g/min e de 120 a 240 °C, respectivamente. Foi dada ênfase na eliminação de AGL e recuperação de tocoferóis e fitoesteróis.

Na Figura 8.7, observa-se que altas vazões de alimentação e com a temperatura do evaporador entre 220 e 240 °C, obtém -se alta recuperação de AGL na corrente de destilado. Observa-se que a porcentagem de AGL é inversamente proporcional à vazão de alimentação. O aumento da temperatura do evaporador proporciona uma maior vaporização dos AGL, que são os componentes mais voláteis.

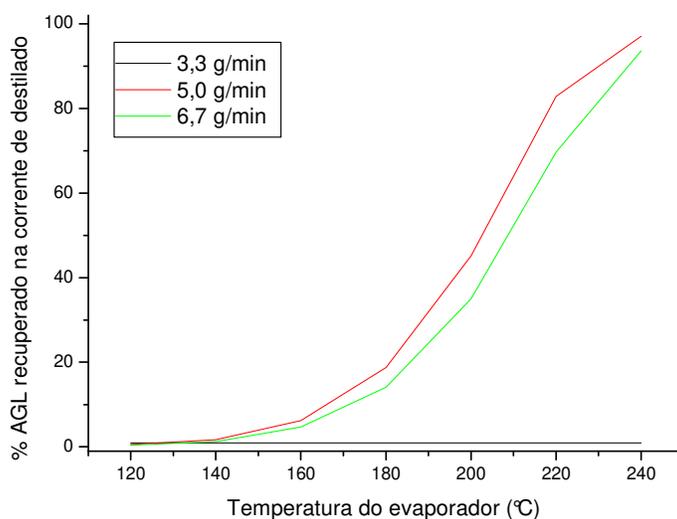


Figura 8.7: Recuperação de ácidos graxos livres na corrente de destilado

Na Figura 8.8, observa-se que na temperatura do evaporador na faixa de 140 a 200 °C obtém se uma recuperação de tocoferóis totais acima de 95%. A recuperação de tocoferóis é diretamente proporcional ao aumento da vazão de alimentação e inversamente proporcional à temperatura do evaporador.

Na Figura 8.9, observa-se que a porcentagem de fitoesteróis recuperado aumenta com o aumento da vazão de alimentação e a diminuição da temperatura

do evaporador. A uma temperatura de 120 a 180 °C pr aticamente todo fitoesterol é recuperado na corrente de resíduo.

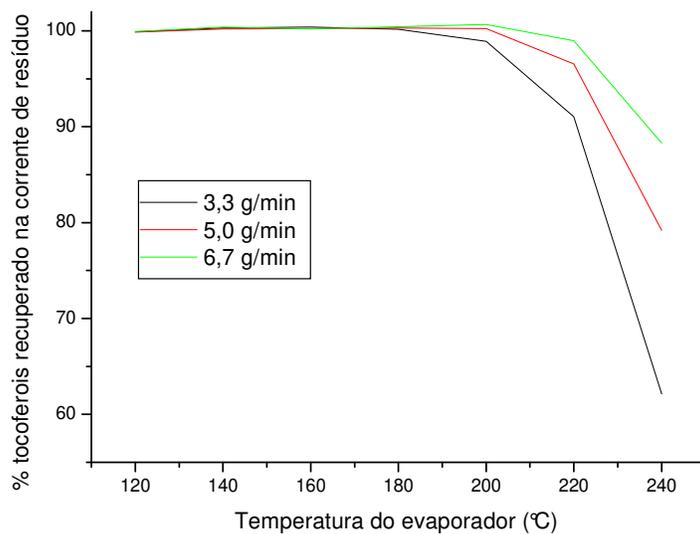


Figura 8.8: Porcentagem de tocoferóis totais recuperados na corrente de resíduo

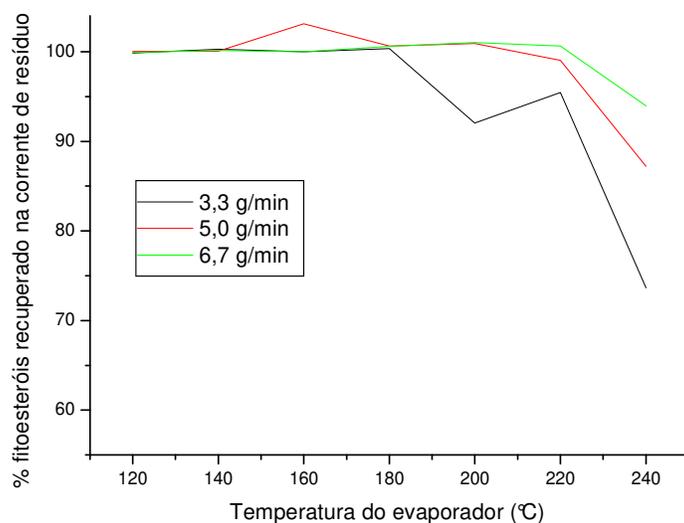


Figura 8.9: Porcentagem de fitoesteróis totais recuperados na corrente de resíduo

A Figura 8.10 mostra a comparação entre os resultados experimentais e simulados para o processo de destilação molecular centrífuga utilizando o caso estudo DDOS. Para razão D/R menor que 1,0 têm-se uma boa validação dos resultados para o caso da recuperação de AGL na corrente de destilado. Para D/R maior que 1,0 tem-se um desvio da ordem de 14% entre os valores experimentais e simulados. Esta faixa de razão D/R maior que 1,0 corresponde a temperaturas do evaporador acima de 200 °C.

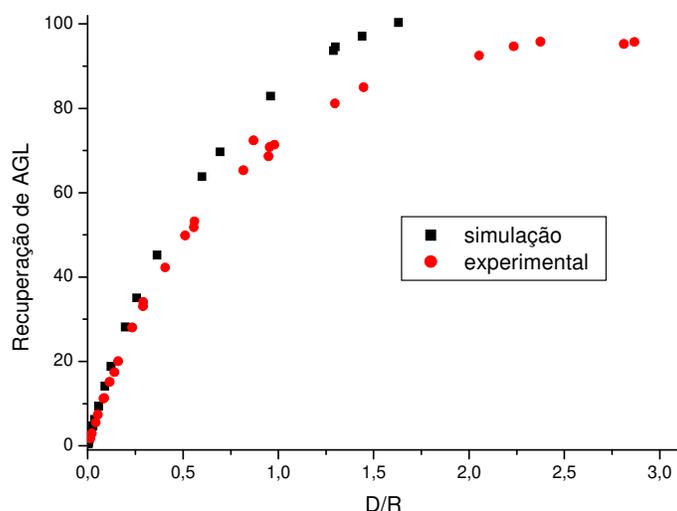


Figura 8.10: Recuperação de AGL em função da razão D/R

A Figura 8.11 mostra a recuperação de tocoferóis na corrente de resíduo em função da razão D/R para os resultados experimentais e simulados. Observa-se que a recuperação de tocoferóis é menor para os dados experimentais em relação aos simulados. Para D/R menor que 1,0, a recuperação de tocoferóis simulada é praticamente constante. As diferenças entre os valores experimentais e simulados devem ser causadas pela diferença das composições de alimentação. No simulador consideramos uma composição com um número menor de componentes do que apresenta a amostra experimental.

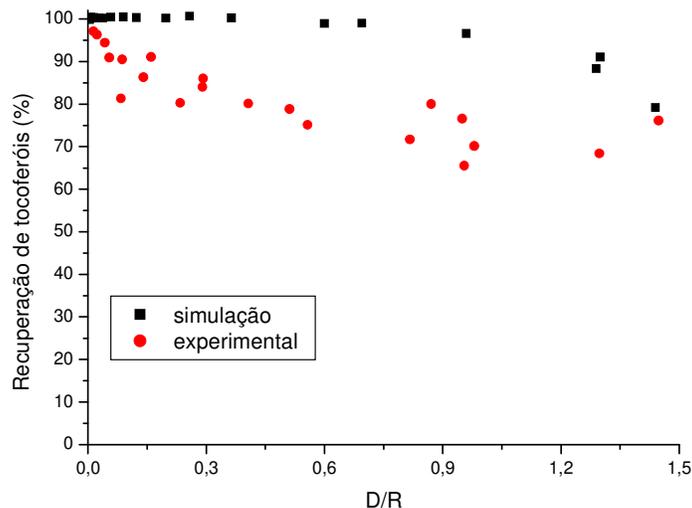


Figura 8.11: Recuperação de tocoferóis em função da razão D/R

8.3. Conclusão

Neste capítulo, foram determinadas as propriedades físicas e termodinâmicas dos componentes dos destilados desodorizados. Por ser uma mistura complexa, estas propriedades não estão disponíveis na literatura e nos bancos de dados dos simuladores comerciais. A partir dos resultados obtidos para as simulações do processo de destilação molecular centrífuga, conclui-se que o aumento da recuperação de ácidos graxos livres na corrente de destilado é proporcional ao aumento de temperatura no evaporador, ocorrendo um comportamento inverso para a corrente de resíduo. Os resultados simulados apresentam comportamento semelhante em relação aos resultados experimentais.

**Capítulo 9: Processo
Alternativo para a
Concentração de Matéria
Insaponificável**

9.1. Introdução

A seguir, são mostrados os processos de eliminação de AGL e concentração de tocoferóis por meio de redestilações sucessivas (cascata). A seguir, a matéria concentrada foi submetida a etapa de cristalização. A matéria-prima utilizada foi o destilado desodorizado de óleo de soja (DDOS). No capítulo 7 foi estudado o processo de eliminação de ácidos graxos livres e concentração de tocoferóis em uma única etapa. Neste capítulo é estudado, o processo em múltiplas etapas.

9.2. Processo de eliminação do DDOS através da destilação molecular em cascata

Martins (2006) denominou o processo de submeter à matéria-prima a várias etapas de destilação molecular sucessivas como redestilação. O destilador molecular de filme descendente foi utilizado no processo de redestilação a temperatura do evaporador de 120 °C e vazão de 5 g/min. Neste processo, o resíduo de uma destilação foi submetido a uma nova etapa de destilação e, assim, sucessivamente. Foi obtida uma concentração de tocoferóis 2,5 vezes maior em relação à concentração da matéria-prima. Outra estratégia de Martins foi eliminar primeiramente os AGL realizando três destilações sucessivas a 125 °C, seguida da eliminação de glicerídeos com duas etapas de destilação a 185 °C. A vazão de alimentação foi mantida constante a 5 g/min. Com isso, foi obtido um teor final de tocoferóis 4,1 vezes maior em relação ao teor inicial.

Neste trabalho, foram realizadas cinco destilações sucessivas visando eliminar os ácidos graxos livres, que são os componentes mais voláteis, da matéria-prima DDOS. A matéria-prima foi homogeneizada antes de ser alimentada no destilador molecular centrífugo. A vazão de alimentação foi mantida constante

a 5 g/min. Além de reduzir o teor de AGL, o objetivo foi concentrar os tocoferóis e fitoesteróis na corrente de resíduo. A Figura 9.1 mostra o esquema de redestilações utilizado. Para cada etapa da destilação molecular, amostras de ambas as correntes (destilado e resíduo) foram coletadas e submetidas a análises químicas.

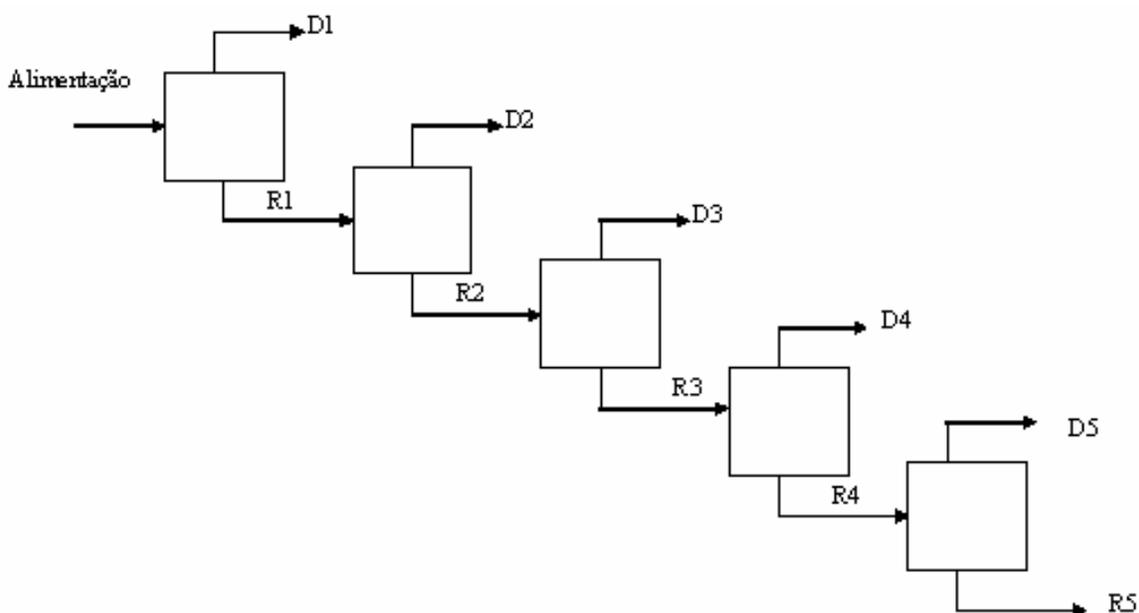


Figura 9.1: Esquema das etapas de destilações moleculares em cascata

Foram estudadas duas estratégias:

Estratégia 1:

As quatro primeiras destilações ocorreram à temperatura de evaporação de 130 °C e vazão de alimentação de 5 g/min, sendo que na última etapa de destilação, a temperatura do evaporador foi de 220°C. O objetivo foi eliminar gradativamente os AGL e na última etapa eliminar os triglicerídeos. Os dados

experimentais são mostrados na Tabela 9.1. A porcentagem de massa destilada permaneceu praticamente constante nas etapas 2, 3 e 4 da redestilação.

Tabela 9.1: Redestilações a 130°C e 220°C

	Temperatura (°C)	Tempo (min)	% Massa destilada	%AGLR	%AGLD	%TocoD	%TocoR
1	130	100	7,6	53,15	75,90	2,35	7,37
2	130	81	11,6	48,75	79,17	0,41	8,04
3	130	55	11,7	42,82	80,23	0,77	9,10
4	130	43	11,4	39,20	85,28	1,12	10,65
5	220	15	54,9	13,30	63,30	3,91	12,18

Na Figura 9.2, observa-se a variação da porcentagem de AGL em função das redestilações. A porcentagem de AGL na corrente de resíduo diminuiu com a seqüência de redestilações. Partindo-se de um DDOS com 58%, foi possível reduzir a concentração de ácidos graxos para valores de 13,3%.

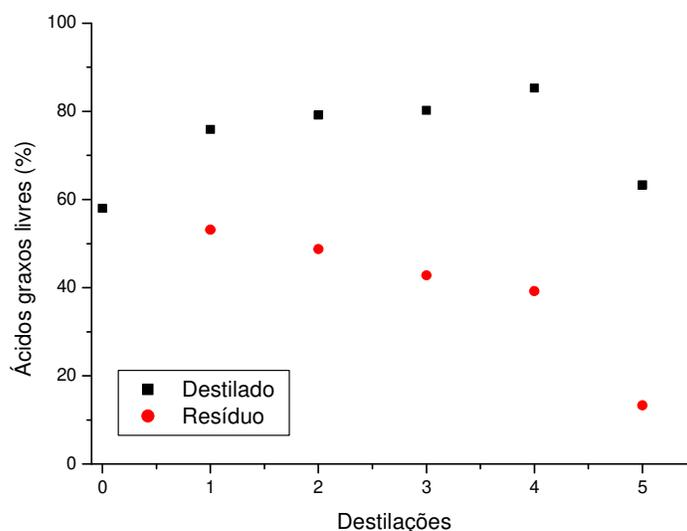


Figura 9.2: Eliminação de ácidos graxos livres em função do número de redestilações

Na Figura 9.3, pode-se observar a porcentagem de AGL recuperado em função das etapas de redestilação. Observa-se que a recuperação se manteve praticamente constante para as etapas de 1 a 4. Somente na etapa 5 houve uma modificação na porcentagem de AGL recuperado devido ao aumento da temperatura do evaporador que volatilizou uma maior quantidade de AGL.

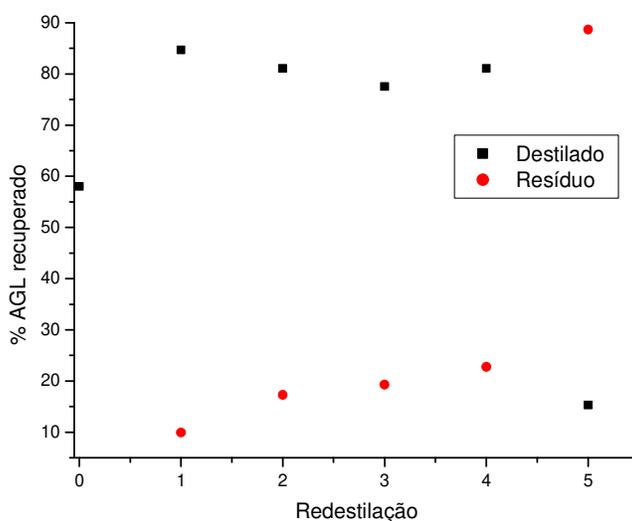


Figura 9.3: Porcentagem de AGL recuperado em função das etapas de redestilação

Através da Figura 9.4 é possível analisar a perda de tocoferóis durante as etapas de redestilações. Observa-se um aumento da concentração de tocoferóis na corrente de resíduo com a desacidificação gradual de ácidos graxos livres durante as etapas de redestilações. Durante as etapas de destilação ocorreram perdas de tocoferóis na corrente de destilado, rica em AGL. Uma parte dos tocoferóis foi volatilizada juntamente com os ácidos graxos livres. Ocorreu a concentração de 2,7 vezes de tocoferóis em relação à concentração inicial.

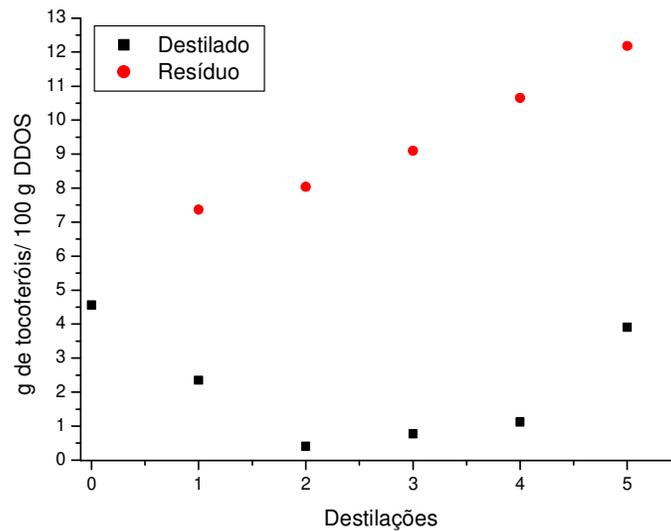


Figura 9.4: Concentração de tocoferóis em cada etapa de redestilação usando DDOS

Estratégia 2:

Nas duas primeiras destilações, a temperatura do evaporador foi mantida a 140 °C, nas etapas 3 e 4 a 130 °C e na última etapa a 220 °C. A vazão de destilação foi mantida constante a 5 g/min. Na Tabela 9.2 os dados experimentais são mostrados para este caso.

A Figura 9.5 mostra o teor de AGL em função das etapas de redestilação. Houve um aumento no teor de ácidos graxos livres nas duas primeiras etapas.

Nas etapas 3 e 4, a porcentagem de AGL nas correntes de destilado e resíduo se manteve constante em relação à etapa 2. A temperatura do evaporador de 220 °C (etapa 5) houve uma diminuição da porcentagem de AGL na corrente de resíduo em relação à etapa 4.

Tabela 9.2: Redestilações variando a temperatura do evaporador.

	Temperatura (°C)	Tempo (min)	%massa destilada	%AGLR	%AGLD	%TocoD	%TocoR
1	140	130	13,3	53,90	76,10	0,35	6,30
2	140	100	22,3	44,07	90,72	0,64	7,89
3	130	60	13,0	38,49	91,97	1,01	8,74
4	130	38	10,5	33,51	89,19	1,34	7,83
5	220	12	52,0	10,29	51,79	8,26	8,52

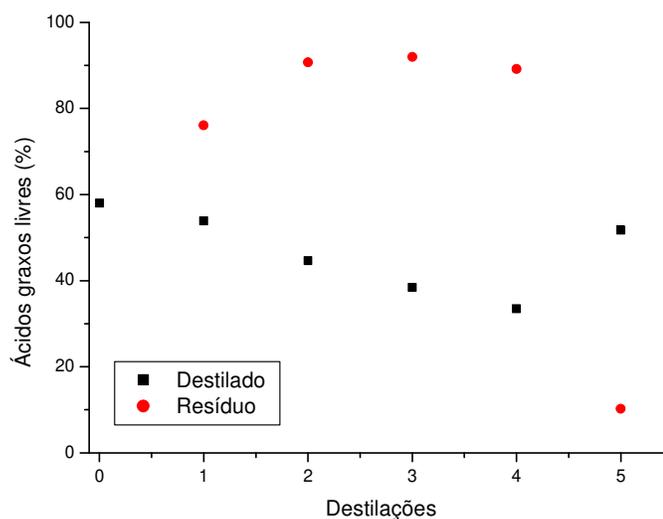


Figura 9.5: Teor de ácidos graxos livres em função do número de redestilações

Na Figura 9.6, pode-se observar a porcentagem de AGL recuperado em relação a quantidade presente na etapa anterior da destilação molecular. Pode-se observar que cerca de 80% de todo o AGL alimentado é recuperado na corrente de destilado na primeira etapa. Na segunda etapa de destilação ocorreu uma maior recuperação de AGL devido à diminuição da pressão no interior do destilador molecular que facilitou a volatilização dos componentes mais voláteis. Na etapa 5, houve uma inversão na porcentagem de AGL recuperado devido ao

aumento da temperatura do evaporador que volatilizou uma maior quantidade de AGL na corrente de destilado.

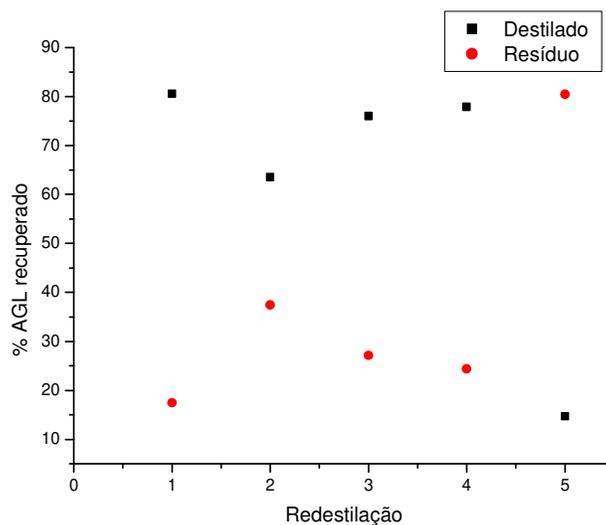


Figura 9.6: Porcentagem de AGL recuperado em função das etapas de redestilação

Através da Figura 9.7 é possível analisar a perda de tocoferóis durante as etapas de redestilações. Observa-se um aumento da concentração de tocoferóis com a desacidificação gradual de tocoferóis totais durante as etapas de redestilações. Ocorreu a concentração de 2 vezes em relação à concentração inicial. Porém, neste ocorreu uma grande perda de tocoferóis na última etapa de redestilação.

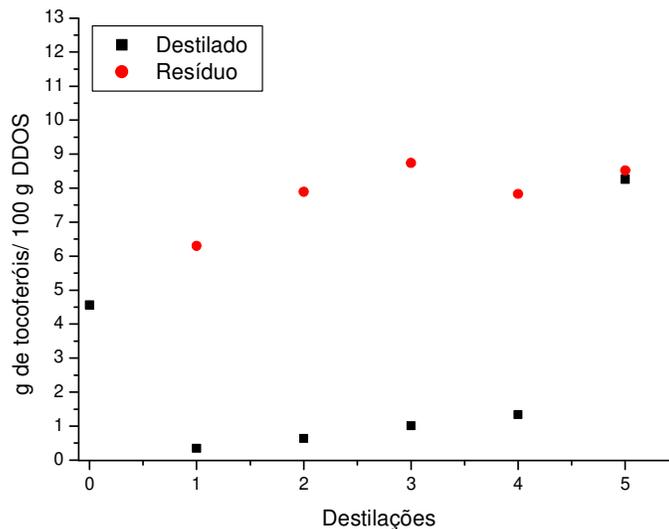


Figura 9.7: Concentração de tocoferóis em cada etapa de redistilação usando DDOS

9.3. Cristalização dos fitoesteróis do destilado desodorizado quimicamente modificado

O processo de cristalização consiste na precipitação dos fitoesteróis em uma solução etanólica. Os fitoesteróis possuem baixa solubilidade em etanol. Por isso, foi utilizado para a formação de precipitados de fitoesteróis facilmente separáveis através da filtração. Por outro lado, os tocoferóis são moléculas solúveis em etanol.

A matéria-prima utilizada na cristalização dos fitoesteróis será o produto obtido do estudo da eliminação de glicerídeos utilizando o DDOS modificado quimicamente de Martins (2006). O procedimento e resultados obtidos por Martins (2006) serão descritos até a etapa 4 do processo de redistilação. Neste item, o DDOS foi modificado quimicamente, submetido à destilação molecular de filme descendente sucessiva para a eliminação de ácidos graxos. O produto da etapa 4

da redistilação será submetido à cristalização de fitoesteróis, visando separar e concentrar tocoferóis e fitoesteróis. O solvente alcoólico etanol é polarizado com a adição de água para que ocorra uma maior separação dos componentes desejados.

Descrição das etapas do processo de cristalização

Em geral, é importante preparar a matéria-prima para concentrar tocoferóis do DDOS. Esta etapa envolve uma reação química para converter uma classe de substâncias em outra com algumas propriedades diferentes, que permitem a separação, tais como peso molecular ou pressão de vapor.

Reação Química: A etapa de preparação do DDOS consistiu da reação de saponificação seguida pela etapa de acidulação. A saponificação de acilgliceróis foi realizada sob as seguintes condições: uma mistura de 660g de DDOS, 600 mL de etanol e 187g de hidróxido de potássio foi agitado magneticamente. A agitação ocorreu em um balão de fundo redondo sob nitrogênio, o qual foi colocado em um banho de água a 65°C. Os acilgliceróis submetidos à reação de saponificação foram transformados em glicerol e sais de ácidos graxos. A reação foi interrompida após 60 minutos. A etapa de acidulação consiste na adição de ácidos inorgânicos para converter os sabões em AGL. O meio reacional foi neutralizado usando ácido sulfúrico e fenolftaleína como indicador.

A mistura foi separada em duas fases: óleo e aquosa. A fase aquosa contém ácidos inorgânicos livres, sais de sódio e impurezas solúveis em água e é descartada. A fase óleo tem AGL, tocoferóis, glicerol e acilgliceróis não convertidos. A fase oleosa foi separada em um funil de separação, lavada três vezes com água quente para remover os resíduos de sabão e seco através do rotaevaporador a 60°C sob vácuo. O produto resultante foi submetido a processo de destilação molecular sucessivas. Glicerol e AGL são moléculas mais voláteis

que triacilglicerídeos e diacilglicerídeos e, conseqüentemente, eles são removidos da matéria-prima mais facilmente por destilação molecular.

As condições do destilador molecular de filme descendente foram mantidas a 10^{-6} bar, as temperaturas de alimentação e condensador foram mantidas a 50°C e 60°C. As corridas da destilação molecular foram realizadas de acordo com o procedimento a seguir: o DDOS quimicamente modificado previamente homogeneizado foi alimentado no destilador molecular. Quatro destilações moleculares consecutivas foram realizadas a 125°C para remover os AGL. A vazão de alimentação foi mantida constante a 5 g/min para todas as etapas. Para cada rodada de destilação molecular, amostras das correntes de destilado e resíduo foram coletadas e submetidas a análises de AGL, tocoferóis e fitoesteróis. A corrente concentrada (4ª redestilação) rica em fitoesteróis e tocoferóis foi submetida à cristalização. Na presença da solução etanólica, os cristais de fitoesteróis insolúveis na solução se precipitam no fundo e os tocoferóis permanecem na solução.

Preparou-se uma solução etanólica aquosa (etanol: água; 90:10; v/v). Pesou-se, aproximadamente, 4,5 g da amostra a ser separada em um erlenmeyer. A amostra foi solubilizada com 30 mL da solução etanólica, sendo adicionados 10 mL de cada vez seguido de agitação. Após, a solução foi resfriada, filtrada e lavada com 40 mL da solução etanólica. O bolo do filtrado rico em fitoesteróis foi lavado com a solução etanólica visando prevenir a perda de tocoferóis.

A massa retida no filtro rica em cristais de fitoesteróis foi seca na estufa, enquanto que a solução-mãe rica em tocoferóis foi seca em duas etapas. A primeira no rotaevaporador para eliminar a maior parte da solução etanólica, seguida de outra etapa utilizando nitrogênio gasoso. As duas frações obtidas foram pesadas e analisadas.

9.3.1. Resultados

A Tabela 9.3 mostra a composição do DDOS Bruto e após a modificação química. Pode-se perceber que com a modificação química do DDOS, ocorre um aumento de 31,3% de AGL. Este aumento é resultado da conversão de ésteres de glicerol em glicerol e AGL. A composição de tocoferóis é similar quando comparado o DDOS (5,92%) com o DDOS modificado (6,17%). O mesmo comportamento é observado em relação aos fitoesteróis. A quantidade de fitoesteróis no DDOS é 5,53% e no DDOS modificado, 5,69%. A quantidade de fitoesteróis aumentou 2,9% depois da modificação química (saponificação) em relação à matéria-prima (DDOS).

Tabela 9.3: Características do DDOS bruto e do modificado (Martins, 2006)

Análise	DDOS	DDOS modificado
AGL (% ácido oleico)	55,90 ± 1,2	75,9 ± 1,2
α-tocoferol	1,75 ± 0,29	1,82 ± 0,29
β-tocoferol	0,09 ± 0,07	0,10 ± 0,07
γ-tocoferol	3,21 ± 0,14	3,34 ± 0,14
δ-tocoferol	0,87 ± 0,08	0,91 ± 0,08
Tocoferóis totais (%)	5,92 ± 0,63	6,17 ± 0,63
β-sitosterol	5,53 ± 0,18	5,69 ± 0,18
*triacilglicerol	5,78	0
*diacilglicerol	3,10	0
*monoacilglicerol	21,87	12,24
*Acilgliceróis totais	30,75	12,24

* Estimado

Realizaram-se quatro etapas de destilação molecular. As destilações foram conduzidas a 125 °C e vazão de alimentação de 5 g/min. Em cada etapa a composições de AGL, tocoferóis e fitoesteróis foram monitoradas. Como os AGL são mais leves que os tocoferóis e fitoesteróis, é esperado que os AGL sejam removidos do DDOS na corrente de destilado e os tocoferóis e fitoesteróis sejam coletados na corrente de resíduo a 125 °C. Depois da quarta etapa de destilação, a concentração dos AGL foi reduzida 8,4 vezes em relação ao DDOS quimicamente modificado. A Tabela 9.4 mostra a composição do resíduo obtido após a quarta etapa de destilação molecular. As quantidades de tocoferóis e fitoesteróis aumentaram após cada etapa de destilação. Após a quarta etapa, a quantidade de tocoferóis e fitoesteróis no resíduo foi de 23,3 e 19,1%, respectivamente. Todas as etapas de destilação foram conduzidas antes das análises químicas. Houve um aumento de 3,9 e 3,5 vezes, respectivamente, na concentração de tocoferóis e fitoesteróis em relação ao DDOS bruto.

Tabela 9.4: Composição da corrente de resíduo da etapa 4 da redestilação

Análise	Resíduo
AGL (ácido oleico)	9,0
α -tocoferol	7,4
γ -tocoferol	12,6
δ -tocoferol	3,3
Tocoferóis totais (%)	23,3
β -sitosterol	19,1
*triacilglicerol	0
*diacilglicerol	0
*monoacilglicerol	48,6
*Acilgliceróis totais	48,6

* Estimado.

A matéria-prima para a cristalização foi o resíduo da quarta etapa de redistilação molecular de filme descendente. O produto resultante da destilação foi submetido à cristalização com etanol frio a 0°C. Como os fitoesteróis são insolúveis em álcool, o bolo de filtrado é rico em fitoesteróis e o filtrado em tocoferóis. Após a filtração, o bolo do filtrado foi lavado três vezes com etanol para evitar a perda de tocoferóis no bolo. Os resíduos das lavagens foram combinados com o filtrado original. Esta solução, contendo tocoferóis diluídos, foi evaporada com o auxílio de um rotaevaporador, seguida da secagem com N₂(g) da massa obtida. A matéria-prima contém cerca de 23,3% de tocoferóis totais (7,38% (α), 12,6% (γ) e 3,3% (δ)) e 19,1 % de fitoesteróis (β-sitosterol). O bolo do filtrado e os sólidos da solução mãe pesaram, respectivamente, 11,7% e 73,8% da massa original. Provavelmente ocorreu o arraste de tocoferóis durante o processo de evaporação do solvente, causando uma perda de 14,5% em relação à massa original.

A Tabela 9.5 mostra a composição final dos produtos obtidos após o processo de cristalização. No bolo do filtrado, obteve-se uma recuperação de 33% de β-sitosterol em relação à etapa 4 da redistilação molecular. Nos sólidos da solução mãe foi obtida uma recuperação de 83% de tocoferóis em relação a resíduo a quarta etapa de destilação molecular. Na fase rica em fitoesteróis (bolo do filtrado), obteve-se uma pureza de 79,4% de fitoesteróis (25,9% estigmasterol e 53,5% de sitosterol). Na solução-mãe, obteve-se uma concentração de 26,1 % de tocoferóis (recuperação de 83%) e um teor de fitoesteróis de 1,2%. Os monoacilgliceróis e os AGL estão presentes no resíduo de tocoferóis e corresponde a 72,73% do peso final.

O rendimento global obtido é 35,6% e 12,1% para tocoferóis e fitoesteróis, respectivamente. O rendimento global foi calculado considerando a massa inicial de 660 g de DDOS e todas as etapas do processo. A massa de resíduo após a quarta etapa de destilação foi 72,2 g. O baixo rendimento é explicado por causa da perda de tocoferóis e fitoesteróis durante as muitas etapas do processo. A

quantidade de tocoferóis aumentou 4,4 vezes e a de fitoesteróis 8,5 vezes em relação à quantidade do destilado desodorizado bruto.

Tabela 9.5: Características da cristalização

Análise	Bolo filtrado	Sólidos da solução mãe
α -tocoferol	0,01	8,14
γ -tocoferol	0,10	14,22
δ -tocoferol	0,08	3,7
Tocoferóis totais (%)	0,19	26,1
β -sitosterol	53,5	1,17
Estigmasterol	25,9	-
Fitoesteróis totais (%)	79,4	1,17
*Acilgliceróis + AGL	20,41	72,73

*estimado

As etapas de saponificação, destilação molecular e cristalização foram realizadas para a concentração e separação de tocoferóis e fitoesteróis. Os AGL foram removidos do material através da etapa de destilação molecular. O principal contaminante são os monoacilgliceróis que ocorrem especialmente no resíduo de tocoferóis. Há um aumento na quantidade de tocoferóis e fitoesteróis em relação à matéria prima, mas perdas de tocoferóis e fitoesteróis ocorreram durante todas as etapas do processo.

9.4. Desempenho comparativo dos destiladores moleculares centrífugo e de filme descendente

A razão “*split ratio*” é um fator que permite a comparação entre os diferentes equipamentos, pois engloba tanto a vazão de alimentação quanto a

temperatura do evaporador. A Figura 9.8 mostra a recuperação dos ácidos graxos livres na corrente de destilado em função da razão D/R.

Os dois destiladores moleculares apresentam a mesma curva de recuperação de AGL em função da razão D/R.

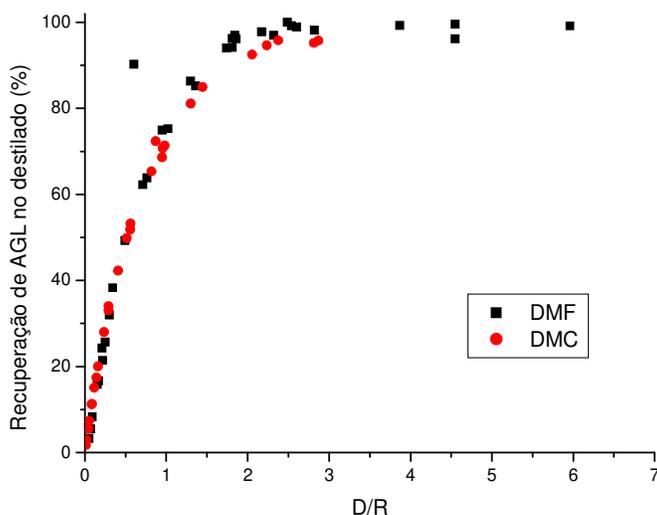


Figura 9.8: Recuperação de ácidos graxos livres em função da razão D/R

A Figura 9.9 mostra a recuperação de tocoferóis na corrente de resíduo em função da razão D/R. O destilador molecular centrífugo apresenta uma recuperação menor em relação do destilador molecular de filme descendente. Para uma mesma razão D/R, a recuperação de tocoferóis para o destilador molecular centrífugo é menor. O destilador molecular centrífugo não se mostrou tão eficiente quanto o destilador molecular de filme descendente em relação a recuperação de tocoferóis. Segundo Batistella e Wolf Maciel (2003), o destilador molecular centrífugo apresenta, para o caso da concentração de betacarotenos, um melhor desempenho. Neste caso, há necessidade de elevadas taxas de destilação.

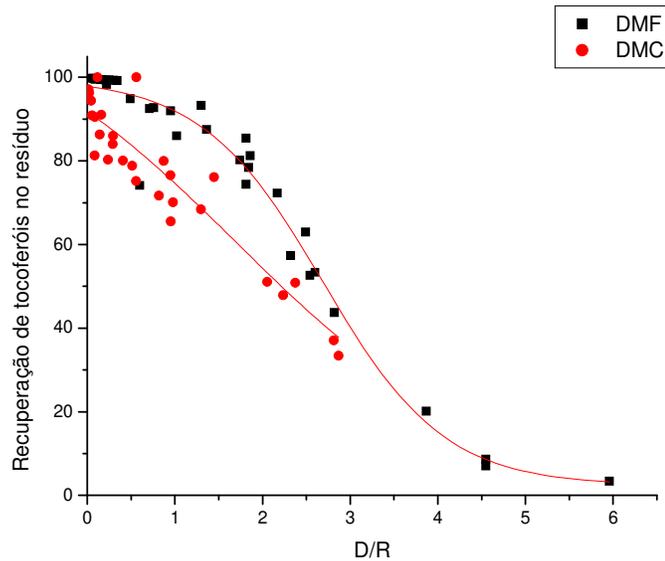


Figura 9.9: Recuperação de tocoferóis em função da razão D/R

A Tabela 9.6 mostra o estudo comparativo entre os diversos tipos de alternativas de processo estudados. Observa-se que a cristalização concentra os tocoferóis em 4,7 vezes em relação à composição inicial do DDOS. Como foram utilizadas matérias-primas diferentes em termos de composição, estas foram denominadas C.

Tabela 9.6: Comparação entre os processos estudados

Processo	Concentração de tocoferóis
DDOS	C
DMC	2C
DMF	1,86C
DM sucessiva (Estratégia 1)	3C
DM sucessiva (Estratégia 2)	2,15C
Cristalização	4,72C

9.5. Análise conjunta de tocoferóis e fitoesteróis

Chang et al. (2000) analisaram simultaneamente a composição de sete ácidos graxos, três tocoferóis homólogos, três esteróis e esqualeno em cada amostra. As amostras foram analisadas usando um programa isocrático de CLAE. As amostras foram diretamente analisadas no sistema CLAE. Quatro mg de amostra foram pesadas e dissolvidas em 3 g de metanol e, então, filtrada através de um filtro de membrana para seringa de 0,22 µm. Foi utilizada uma coluna de fase reversa octylbonded sílica (Inertsil, 5µm, 4x 250 mm) e uma coluna de guarda (Inertsil, 5 µm, 4,6 x 35mm) monitorada ao comprimento de onda de 210 nm e fase móvel de composição acetonitrila:metanol:água (85:5:10) contendo 1% de ácido acético a vazão de 1,3 g/min para os primeiros 25 min de análise e 2,5 g/min para os subseqüentes 20 min. As análises foram conduzidas a 40 °C.

Este método foi adaptado em relação à coluna cromatográfica utilizada e a vazão da fase móvel. As análises foram conduzidas em um equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência modular (Waters, Milford, MA), equipada com uma bomba gradiente Waters delta 600, um detector de absorbância Waters 2487, um forno acoplado ao módulo de controle de temperatura. O “loop” de injeção utilizado possui volume de 20 µl. O processamento dos dados foi realizado através do software Millenium 2010 Chromatography Manager (Waters, Milford, MA).

As separações cromatográficas foram conduzidas numa coluna Spherisorb S10C8, 4,6 x 250 mm (Waters, Ireland) sob condições isocráticas. A vazão da fase móvel utilizada foi de 0,7 g/min.

Resultados preliminares da análise conjunta de tocoferóis e fitoesteróis

Uma amostra de 4 mg foi pesada e dissolvida em metanol. Para filtrar a amostra foi utilizado o filtro de membrana para seringa MILEX LCR com

membrana FTFE modificado para solventes orgânicos e aquosos (0,45 μ m de poro e 25 mm de diâmetro). A vazão da fase móvel utilizada foi 0,7 mL/min. O tempo de análise através do método de Chang modificado foi de 24 minutos. Os picos de ácidos graxos apareceram no intervalo de 6 a 11 min, tocoferóis de 12 a 16 min, esteróis de 16 a 18 min e esqualeno a 24 min.

A seguir, são mostrados dois cromatogramas preliminares (Figuras 9.10 e 9.11).

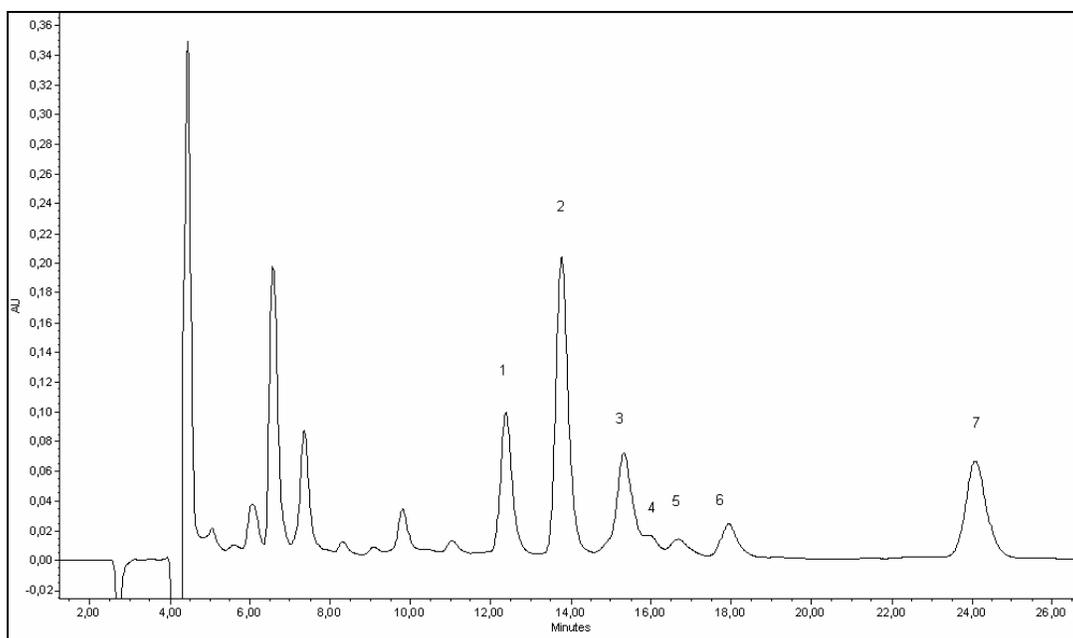


Figura 9.10: Cromatograma da amostra da matéria bruta DDOS (1, δ -tocoferol; 2, γ -tocoferol; 3, campesterol; 4, α -tocoferol; 5, estigmasterol; 6, β -sitosterol e 7, esqualeno)

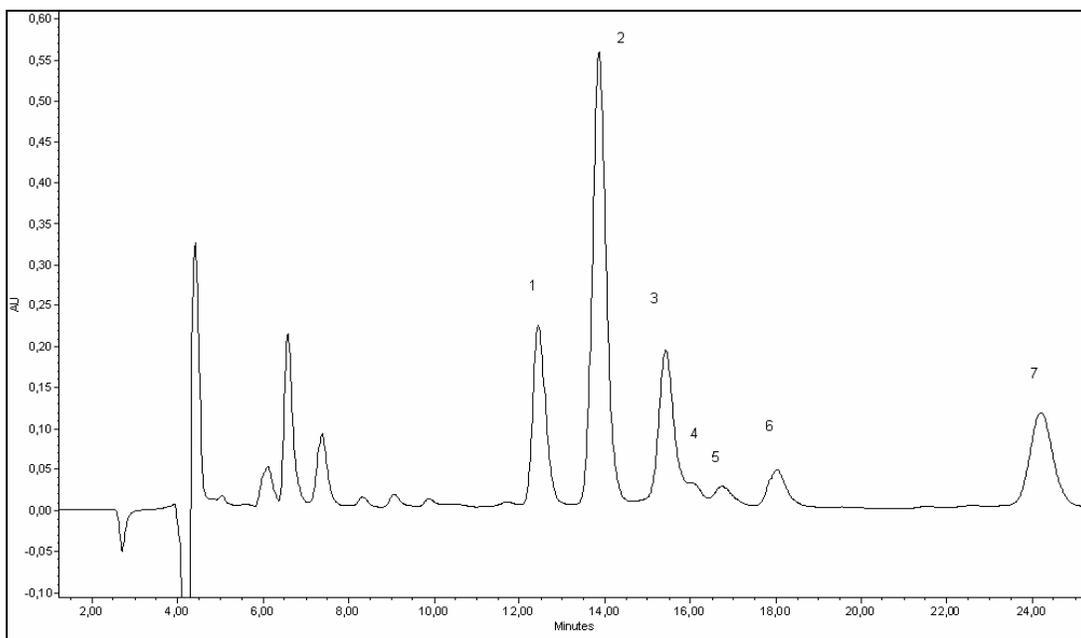


Figura 9.11: Cromatograma do produto obtido na corrente de resíduo da etapa 4 de redistilação a 130 °C (1, δ -tocoferol; 2, γ -tocoferol; 3, campesterol; 4, α -tocoferol; 5, estigmasterol; 6, β -sitosterol e 7, esqualeno)

Não foi possível identificar os ácidos devido à ausência de padrões de ácido oléico, palmítico, linoleico e linolênico. Somente foram injetados padrões para identificar as substâncias da amostra testada. Testes futuros serão necessários para a implementação deste novo método que poderá englobar as principais análises para determinar a composição do DDOS e dos produtos obtidos. Vai ser necessário realizar melhorias no método, visto que os picos de α -tocoferol e estigmasterol estão coelindo. Mas este método é promissor pela capacidade de analisar tanto os tocoferóis quanto os esteróis em uma única análise.

9.6. Fontes naturais potenciais de tocoferóis e fitoesteróis

Foi estudado o potencial do óleo de abacate como fonte de fitoesteróis e tocoferóis. O óleo de abacate foi fornecido pela Campestre Ind. e Com. de óleos vegetais Ltda. A Tabela 9.7 mostra as características físico-químicas do óleo de abacate.

Tabela 9.7: Características físico-químicas e composicionais

Índices	
Massa específica	0,920 g/cm ³
Índice de refração (40°C)	1,462
AGL (ácido oléico)	95,78 %
Tocoferóis	0,01 %
Fitoesteróis	0,43 %

A recuperação de tocoferóis e fitoesteróis no óleo de abacate pode ser feita por meio da transesterificação dos triglicerídeos na forma de subproduto. Porém devido ao seu baixo teor apresenta baixa possibilidade de viabilidade econômica.

Os DDOVs são as principais fontes de tocoferóis e fitoesteróis: além de apresentarem elevadas concentrações de ambos os produtos, também apresentam excelente disponibilidade devido a sua alta produção.

Uma fonte alternativa de fitoesteróis é um subproduto do processamento da madeira para obtenção de papel e celulose. É um sabão (borra) rico em fitoesteróis, contendo de 10 a 20% em massa.

9.7. Questões operacionais importantes

Entre os problemas ocorridos durante o desenvolvimento deste trabalho, houve a necessidade de se manter a temperatura do condensador acima da temperatura ambiente, visto que os ácidos graxos, principais componentes da corrente de destilado, se solidificam à temperatura ambiente. A solidificação prejudica o desempenho do equipamento, causando a interrupção do processo. Foi utilizado um ΔT mínimo de 50°C entre a temperatura do evaporador e a temperatura do condensador.

O destilador molecular de filme descendente possui a capacidade de duas a três toneladas por hora, já o destilador molecular centrífugo não possui essa capacidade.

O simulador DISMOL necessita de propriedades físico-químicas que não estão disponíveis na literatura. Temos como exemplos, os ácidos graxos, tocoferóis e fitoesteróis. Foi necessário realizar estimativas das propriedades através de correlações e do simulador de processos HYSYS[®].

Os tocoferóis e fitoesteróis apresentam pesos moleculares e pressões de vapor semelhantes. Por este motivo, não é possível realizar a separação destes componentes por destilação molecular. Este problema foi resolvido utilizando a cristalização, visto que os tocoferóis são solúveis em álcool, enquanto os fitoesteróis são insolúveis.

O destilador molecular centrífugo possui um tempo de residência menor que o destilador molecular de filme descendente. A matéria-prima alimentada sofre uma menor ação do calor do evaporador no destilador molecular centrífugo.

Considerando os dois equipamentos utilizados neste trabalho de tese, o destilador molecular de filme descendente possui uma operação mais simples, pois este equipamento possui um sistema de coleta na forma de carrossel contendo seis tubos. Com isso, é possível realizar várias rodadas sem depressurizar o sistema. Já para o destilador centrífugo é necessário isolar o

sistema de coleta ao final de cada rodada e depois realizar o vácuo do sistema novamente.

9.8. Conclusão

O DDOS bruto foi submetido a cinco etapas de destilação molecular sucessivas. Foi obtida uma concentração de tocoferóis duas vezes maior que a original. O DDOS modificado quimicamente foi submetido a destilações sucessivas seguido da etapa de cristalização. Os tocoferóis foram concentrados 4,7 vezes em relação à concentração original.

**Capítulo 10: Conclusões,
Sugestões e Produção
Bibliográfica**

10.1. Conclusões

Nesta tese, dois tipos de equipamentos foram estudados: destilador molecular de filme descendente e centrífugo. Foi realizada a comparação entre os dois equipamentos.

Três destilados desodorizados foram processados no destilador molecular de filme descendente. Os destilados desodorizados de óleo de soja, canola e girassol apresentaram comportamentos semelhantes quanto a desacidificação de AGL e recuperação de tocoferóis no resíduo.

Observou-se que a maior desacidificação de ácidos graxos livres ocorre a altas temperaturas do evaporador e baixas vazões de alimentação. Já a perda de tocoferóis no destilado ocorre a baixas temperaturas no evaporador e altas vazões de alimentação. Logo, é necessário definir o objetivo do processo maximizar a desacidificação de ácidos graxos livres ou minimizar a perda de tocoferóis. Os três DDOVs apresentam o mesmo perfil da curva de recuperação de AGL no destilado em função da razão D/R. Para uma razão D/R maior que 2,0 obtém-se uma recuperação de 95% de AGL na corrente de destilado. Os tocoferóis foram concentrados 1,86 vezes em relação à concentração original.

Pelo fato do DDOS ser uma matéria-prima abundante no Brasil, ele foi escolhido para ser processado no destilador molecular centrífugo. Este processo foi realizado experimentalmente e via simulação (DISMOL). As propriedades físicas e termodinâmicas necessárias como dados de entrada foram estimados. Observou-se um comportamento similar entre os resultados experimentais e simulados das recuperações de AGL e de tocoferóis em função da razão D/R. O processo de destilação molecular foi estudado utilizando a metodologia de planejamento de experimentos, tendo como variáveis de estudo a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação. Foi observado que ocorre uma maior desacidificação de AGL a altas temperaturas do evaporador e baixas vazões de

alimentação. Em relação aos tocoferóis é obtido um comportamento oposto. As curvas de recuperação do AGL e dos tocoferóis foram regredidas e revelam que a razão ótima D/R é igual a 0,96. Nessas condições, 73% dos tocoferóis totais e AGL serão removidos em suas respectivas correntes de produtos.

O DDOS bruto foi submetido a cinco etapas de destilação molecular sucessivas. Foi obtida uma concentração de tocoferóis duas vezes e meia maior que a original.

O DDOS modificado quimicamente foi submetido a destilações sucessivas e à cristalização. Os tocoferóis foram concentrados 4,7 vezes em relação a concentração original.

10.2. Sugestões para trabalhos futuros

Algumas sugestões para trabalhos futuros estão apresentadas a seguir:

- Desenvolvimento de processos alternativos para eliminar ácidos graxos livres e glicerídeos com a menor perda possível de tocoferóis e fitoesteróis como cristalização, processos enzimáticos, etc.
- Desenvolvimento de metodologia para analisar tocoferóis e fitoesteróis simultaneamente via CLAE.
- Utilizar a metodologia apresentada neste trabalho para outros produtos de química fina como essências, ácidos graxos essenciais (Ômega 3 e 6).
- Determinação experimental das propriedades físicas e termodinâmicas dos compostos da mistura DDOS. Um exemplo seria a pressão de vaporização.
- Realizar um estudo sobre o efeito da degradação dos destilados desodorizados de óleos vegetais de acordo com o tempo de estocagem, temperatura, umidade, etc.

10.3. Produção bibliográfica

10.3.1. Trabalhos completos em periódicos

Ito, V. M., Martins, P. F., Batistella, C. B., Maciel Filho, R. and Wolf Maciel, M. R. Natural Compounds obtained through Centrifugal Molecular Distillation. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 129 – 132, 2006.

Martins, P. F., Ito, V. M., Batistella, C. B., Maciel, M. R. W. Free Fatty Acid Separation from Vegetable Oil Deodorizer Distillate using Molecular Distillation Process. *Separation and Purification Technology*, 48, 78 – 84, 2006.

Ito, V. M., Martins, P. F.; Batistella, C. B.; Wolf Maciel, M. R. Tocopherols and phytosterols concentration from soybean oil deodorizer distillate. (Submetido à *Brazilian Journal of Chemical Engineering*)

Ito, V. M.; Batistella, C. B., Wolf Maciel, M. R. and Maciel Filho, R. Optimization of tocopherol concentration process from SODD using response surface methodology. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2007 (no prelo).

10.3.2. Trabalhos completos apresentados em eventos

Martins, P.F.; Ito, V.M., Batistella, C.B.; Maciel, M.R.W. Saponificação e destilação molecular como estratégia para realizar a concentração de tocoferóis. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química.

Ito, V. M.; Martins, P. F.; Batistella, C. B.; Wolf Maciel, M. R. A New Methodology to Eliminate FFA from SODD: Molecular Distillation Process. In: Chisa, 2006, Praga, 2006.

Ito, V. M.; Martins, P. F.; Batistella, C. B.; Wolf Maciel, M. R. Tocopherols and phytosterols concentration from soybean oil deodorizer distillate. In: 2nd Mercosur congress on chemical engineering 4th Mercosur Congress on Process

Systems Engineering, 2005, Mangaratiba. Abstracts Enpromer 2005. Rio de Janeiro: Epapers serviços editoriais Ltda, 2005. v. 1. p. 494-495.

Ito, V. M.; Batistella, C. B.; Wolf Maciel, M. R. Development of molecular distillation process recovering natural products. In: 7th World Congress of Chemical Engineering, 2005, Glasgow. Abstracts 7th World Congress of Chemical Engineering, 2005

Ito, V. M.; Wolf Maciel, M. R.; Batistella, C. B. Characterization of Products Obtained from Falling Film Distillation. In: Chisa, 2004, Praga, 2004.

Ito, V. M.; Wolf Maciel, M. R.; Batistella, C. B. Estudo do destilado desodorizado de óleos vegetais (DDOV) por meio da destilação molecular de filme descendente. In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2004, Curitiba. A Engenharia Química e o Crescimento Sustentável

10.3.3. Resumos apresentados em eventos

Ito, V. M.; Batistella, C. B., Wolf Maciel, M. R. In: 28th Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals, 2006,. Proceedings Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals, 2005.

Ito, V. M.; Batistella, C. B., Wolf Maciel, M. R. Natural Compounds Obtained through Centrifugal Molecular Distillation. In: 27th Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals, 2005, Denver. Proceedings Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals, 2005.

Ito, V. M.; Batistella, C. B., Wolf Maciel, M. R. Concentração de tocoferóis por meio do processo de destilação molecular centrífuga a partir do destilado desodorizado do óleo de soja. In: IV Encontro de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP, 2005, Campinas. Pesquisa, desenvolvimento e aplicação de tecnologia: um Ciclo Virtuoso, 2005. p. 115-115

Ito, V. M.; Batistella, C. B., Wolf Maciel, M. R. Separation of compounds of soybean oil deodorizer distillate obtained through molecular distillator. In: 54th Canadian Chemical Engineering conference, 2004, Calgary. 54th Canadian Chemical Engineering Conference, 2004. v. 1.

Ito, V. M.; Batistella, C. B., Wolf Maciel, M. R. Metodologia para caracterização de produtos obtidos por meio do destilador molecular de filme agitado. In: III Encontro de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP, 2003, Campinas. Pós graduação: Educação, Trabalho e Sociedade, 2003. v. 1. p. PSP07

Capítulo 11: Referências

Bibliográficas

ALMEIDA, M. E. M., GUSMAN, E. C., CARVALHO, P. R. N., RUSIG, O. Avaliação de destilado da desodorização do óleo de soja para a extração de vitamina E. **Arquivo Biologia Tecnologia**, v. 37, n. 4, p. 1003 – 1011, 1994.

ANVISA Agência Nacional de Vigilância Sanitária, resolução nº 270, 22/09/05.

AOCS, Official methods and recommended practices of the AOCS, 5 th ed., Champaign: AOCS, 1998.

ARAUJO, J. M. A., NICOLINO, A. P. N., BLATT, C. Utilização do dióxido de carbono supercrítico na concentração de tocoferóis do destilado desodorizado do óleo de soja. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, n. 1, 2000.

AUGUSTO, M. M. M. Obtenção e caracterização de um resíduo de tocoferóis (vitamina E) a partir do destilado da desodorização do óleo de soja. Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1988. 125 p. Dissertação (Mestrado).

BALAZS, I. L., Refining and use of byproducts from various fats and oils. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 64, n. 8, p. 1126 – 1128, 1987.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2ªed., Campinas: Editora da Unicamp, 401p, 2003,

BATISTELLA, C. B. Modelagem e simulação de destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1996. 162p. Dissertação (Mestrado).

BATISTELLA, C. B. Tecnologia da destilação molecular: da modelagem matemática à obtenção de dados experimentais aplicada a produtos de química fina. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999. 201p. Tese (Doutorado).

BATISTELLA, C. B., MACIEL, M. R. W., Modeling, simulation and analysis of molecular distillators: Centrifugal and falling film. **Computers and Chemical Engineering**. 20, S19 – S24, 1996.

BATISTELLA, C. B., WOLF MACIEL, M. R. Recovery of carotenoids from palm oil by molecular distillation. **Computers and Chemical Engineering**. 22, S53 – S60, 1998.

BATISTELLA, C. B., WOLF MACIEL, M. R. Relatório Interno, LDPS/FEQ/UNICAMP, 2003.

BATISTELLA, C.B., MACIEL, M. R. W., MACIEL FILHO, R. Rigorous modeling and simulation /of molecular distillators: development of a simulator under conditions of non ideality of the vapor phase. **Computers and Chemical Engineering**, v.24, p. 1309-1315, 2000.

BATISTELLA, C. B., MORAES, E. B., WOLF MACIEL, M. R. Comparing centrifugal and falling film molecular stills using reflux and cascade for fine chemical separations. **Computers and Chemical Engineering**, S767-S770, 1999.

BAUERFEIND, J. C. **Critical Reviews in Food Science**, v.8, p. 66 – 71, 1977.

BORTOLOMEAZZI, R., CORDARO, F., PIZZALE, L., CONTE, L. S. Presence of phytosterol oxides in crude vegetable oils and their fate during refining. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 51, p. 2394 – 2401, 2003.

BOX, G. E. P., HUNTER, W. G., HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters: An introduction to designs, data analysis and model building**. New York: Wiley, 1978 apud Rodrigues, M. I. e Iemma, A. F. Planejamento de experimentos e otimização de processos. Uma estratégia seqüencial de planejamentos. Campinas: Casa do pão editora, 2005, 326 p.

BREIVIK, H., HARALDSSON, G.G., KRISTINSSON, B. The application of molecular distillation to obtain high concentration of monoglycerides. **Fette Seifen anstrichmittel**, v. 85, p. 443 – 446, 1983.

BRONSTED, J. N., HEVESY, G. The separation of the isotopes of mercury. **Nature**, v. 56, p. 114, 1920.

BRUNNER, G., MALCHOW, T., STÜRKEN, K., GOTTSCHAU, T. Separation of tocopherols from deodorizer condensates by countercurrent extraction with carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v.4, p. 72 – 80, 1991.

BUCZENKO, G. M., OLIVEIRA, J. S., von MEIEN, O. F. Extraction of tocopherols from the deodorized distillate of soybean oil with liquefied petroleum gas. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 105, p. 668 – 671, 2003.

BURCH, C. R. Oils, greases and high vacua. **Nature**, v. 72, p. 729, 1928.

CAMPOS, R.J., LITWINENKO, J. W., MARANGONI, A.G. Fractionation of milk fat by short-path distillation. **Journal of Dairy Science**, v. 86, p. 735 – 745, 2003.

CHANG, C. J., CHANG, Y., LEE, H., LIN, J., YANG, P. Supercritical carbon dioxide extraction of high-value substances from soybean oil deodorizer distillate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 4521 – 4525, 2000.

CHU, B. S., BAHARIN, B.S., QUEK, S. Y. Factors affecting pre-concentration of tocopherols and tocotrienols from fatty acid distillate by lipase-catalysed hydrolysis. **Food Chemistry**, v. 79, p. 55 – 59, 2002.

CVENGROS, J. MRAZIK, M., KMETTY, G. Vitamin K1 purification process in a molecular evaporator. **Chemical Papers-chemicke Zvesti**, v.53, n. 2, p. 102 – 106, 1999.

CVENGROS, J., LUTISAN, J., MICOV, M. Feed temperature on the efficiency of a molecular evaporator. **Chemical Engineering Journal**, v. 78, p.61-67, 2000.

EITENMILLER, R. R. Vitamin E content of fats and oils – nutritional implications, **Food technology**, v. 51, n. 5, p. 78 – 81, 1997.

ERCIYES, A. T., ISHIKAWA, M., HIRAOKA, S., MORI, H., YAMADA, I. Vaporization of binary liquid mixtures from surface at reduced pressure. **I. Chem. E Symposium Series**, v. 1, P. A359 – A371, 1987.

ERICKSON, D. R., PRYDE, E. H., BREKKE, O. L., MOUNTS, T. L., FALB, R. A. **Handbook of soy oil processing and utilization**, Champaign: American Oil Chemists' Society, 598 p. 1980.

ESKIN, N. A. M., MCDONALD, B. E., PRZYBYKSKI, R., MALCOLMSON, L. I., SCARTH, R., MAG, T., WARD, K., ADOLPH, D. in: **Bailey's industrial oil and fat products**, volume 2, 5^a edition; New York: John Wiley & Sons, Inc., 1996.

EVANS, C. D., LIST, G. R., BEAL, R. E., BLACK, L. T. Iron and phosphorus contents from normal and damaged beans. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 51, n. 10, p. 444 – 448, 1974.

FACIOLI, N. L., BARRERA-ARELLANO, D. Optimisation of enzymatic esterification of soybean oil deodoriser distillate. **Journal of the Science Food and Agriculture**, v. 81, p. 1193 – 1198, 2001.

FACIOLI, N. L., BARRERA-ARELLANO, D. Optimization of direct acid esterification process of soybean oil deodorizer distillate. **Grasas y Aceites**, v. 53, n.2, p. 206 – 212, 2002.

FERRARI, R. A., SCHULTE, E., ESTEVES, W., BRÜHL, L., MUKHERJEE, K. D. Minor constituents of vegetable oils during industrial processing. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.73, n. 5, p. 587 – 592, 1996.

FREGOLENTE, L. V., BATISTELLA, C. B., MACIEL FILHO, R., WOLF MACIEL, M. R. Response Surface Methodology applied to Optimization of distilled Monoglycerides Production. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 82, n. 9, p. 673 – 678, 2005.

FREGOLENTE, L. V. Obtenção de monoglicerídeos de alta concentração através do processo de destilação molecular, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006, 89 p. Dissertação (Mestrado)

GHOSH, S., BHATTACHARYYA, D. K. Isolation of tocopherol and sterol concentrate from sunflower oil deodorizer distillate. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 70, n. 3, p. 1271 – 1274, 1996.

GUNSTONE, F. D. E PADLEY, F. B. **Lipid technology and applications**. Ed. Marcel Dekker Inc., New York, 1997.

GUTFINGER, T., LETAN, A. Quantitative changes in some unsaponifiable components of soy bean oil due to refining. **Journal of the Science Food and Agriculture**, v. 25, p. 1143 – 1147, 1974a.

GUTFINGER, T., LETAN, A. Studies of unsaponifiables in several vegetable oils. **Lipids**, v. 9, p. 658 – 663, 1974b.

HARTMAN, L., ESTEVES, W. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais**, São Paulo: Secretaria de estado da indústria, comércio, ciência e tecnologia, 169 p. 1982.

HATYE, G. (1989) World importance of oils crops and their products In: **Oils crops of the world: their breeding and utilization**. Berkshire. McGraw Hill, 1989. apud Ribeiro, A. P. B., Soares, M. S., Moreira, J. M. L. N., Caceres, M. C., Gonçalves, L. A. G., Aplicações da tecnologia de membranas no processamento de óleos vegetais. B. Ceppa, v. 23, n. 1, p. 1 – 22, 2005.

Henkell Corporation, 1996. Catálogo de produtos (Covi-Ox).

HIROTA, Y., NAGAO T., WATANABE, Y., SUENAGA, M. NAKAI, S., KITANO, M., SUGIHARA, A., SHIMADA, Y. Purification of steryl esters from soybean oil deodorizer distillate. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.80, n. 4, p. 341 – 346, 2003.

HOLLÓ, J., KURUCZ, E., BORÓDI, A. **The applications of molecular distillation.** Akadémiai kiadó, Budapest, 1971.

JAMES, A. T., MARTIN, A. J. P. Gas-liquid partition chromatography - the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid. **Biochemistry Journal**, v. 50, p. 679 – 690, 1952.

JAMES, A. T., MARTIN, A. J. P. Gas-liquid chromatography - gas density-meter, a new apparatus for the detection of vapours in flowing gas stream. **Biochemistry**, v. 63, p. 144 – 152, 1956.

JUNG, M. Y., YOON, S. H., MIN, D. B. Effects of processing steps on the content of minor compounds and oxidation of soybean oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 66, n. 1, p. 118 – 120, 1989.

KARLESKIND, A. **Oils & fats - Manual a comprehensive treatise** volume 1. Properties, production, applications. Lavoisier publishing, 1996.

KIM, S. K., RHEE, J. S. **Korean Journal of Food Science and Technology**, v. 14, p. 174, 1982.

KONING, S., VAN DER MEER, B., ALKEMA, G., JANSSEN, H., BRINKMAN, U. A. T. Automated determination of fatty acid methyl ester and cis/trans methyl ester composition of fat and oils. **Journal of Chromatography**, v. 992, p. 391 – 397, 2001.

LANDERS, R., RATHMANN, D. M. Vegetable oils effects of processing, storage and use of nutritional and use of nutritional values. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 58, n.3, p. 255-259, 1981.

LANGMUIR, I. The vapor pressure of metallic tungsten. **Phys. Ver. Ser. 2**, v.2, p. 329 – 342, 1913.

LANZANI, A., BONDIOLI, P. MARIANI, C., FOLEGATTI, L., VENTURINI, S., FEDELI, E., BARRETEAU, P. A new short path distillation system applied to the reduction of cholesterol in butter and lard. **Journal of American Oil Chemists' Society**, 71, 609 – 614, 1994.

LEE, H., CHUNG, B.H., PARK, Y.H. Concentration of tocopherols from soybean sludge by supercritical carbon-dioxide. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 68, n. 8, p. 571 – 573, 1991.

LIST, G. R., HEAKIN, A. J., EVANS, C. D., BLACK, L. T., MOUNTS, L. T. Factor for converting elemental phosphorus to acetone insolubles in crude soybean oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 55, n.6, p.521 – 522, 1978.

MACHLIN, L. J. **Handbook of Vitamins: Nutritional, Biochemical and Clinical Aspects**. Marcel Dekker, Inc., New York, p. 99-144 apud SCHERF, H., MACHLIN., L. J., FRYE, T. M., KRAUTMANN, B. A., WILLIAMS, S. N. Vitamin E biopotency: comparison of various 'natural-derived' and chemically synthesized α -tocopherols. *Animal Feed Science Technology*, v. 59, p. 115 – 126, 1996.

MARTINELLO, M.A., MOLINA, F., PRAMPARO, M. Purification of crude monoglycerides by two stages molecular distillation. Anais do 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering and 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, 14 – 18/08/2005, Village das Pedras, Rio de Janeiro, 2005.

MARTINS, P. F. Implantação das metodologias de caracterização e estudo da remoção de ácidos graxos livres dos destilados desodorizados de óleos vegetais por meio da destilação molecular, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2005, 148 p. Dissertação (Mestrado)

MARTINS, P. F. Estudos e experimentos para a concentração de tocoferóis e fitoesteróis por meio da destilação molecular, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006, 223 p. Tese (Doutorado)

MARTINS, P. F., ITO, V. M., BATISTELLA, C. B., MACIEL, M. R. W. Free Fatty acid separation from vegetable oil deodorizer distillate using molecular distillation process. **Separation and Purification Technology**, v. 48, p. 78 – 84, 2006.

MENDES, M. F., ULLER, A. M. C., PESSOA, F. L. P. Simulation and thermodynamic modeling of the extraction of tocopherol from a synthetic mixture of tocopherol, squalene and CO₂. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 4 – 7, 2000.

MENDES, M. F., PESSOA, F. L. P., ULLER, A. M. C. An economic evaluation based on an experimental study of the vitamin E concentration present in deodorizer distillate of soybean oil using supercritical CO₂. **Journal of supercritical fluids**, v. 23, p. 257 – 265, 2002.

MOTTA S., ARAÚJO, J. M. A. Concentração de vitamina E a partir do destilado do óleo de soja. **Arquivo Biologia Tecnologia**, v. 34, p. 217 – 226, 1991,

NAGESHA, G. K., SUBRAMANIAN, R., SANKAR, K. U. Processing of tocopherol and FA systems using a nonporous denser polymeric membrane. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 4, p. 397 – 402, 2003.

NIEUWOUDT, I., CRAUSE, C., RAND, M., Oligomer fractionation with supercritical fluids. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 24, p. 47 – 55, 2002.

NORRIS, F. A . Extraction of fats and oils. In: **Bailey's Industrial oils and fats products**, p. 637 – 792, 1964.

PERRY, R. H., CHILTON, C. H. **Manual de engenharia química** seção 13, Ed. Guanabara Dois, 1980.

PHILLIPS, K. M., RUGGIO, D. M., TOIVO, J. I., Swank, M. A., Simpkins A. H. **Journal of food composition and analysis**. v. 15, p. 123 – 142, 2001.

PRYDE, E.H. Composition of Soybean Oil. **Handbook of Soy Oil Processing and Utilization**. ASA-AOC Champaign, IL., p 13-33, 1980.

QUANCHENG, Z., GUIHUA, S., HONG, J., MOUCHENG, W. Concentration of tocopherols by supercritical carbon dioxide with cosolvents. **European Food Research Technology**, v. 219, p. 398 – 402, 2004.

RABASCALL, N. H., RIERA, J. B., Variaciones del contenido en tocoferoles y tocotrienoles durante los procesos de obtención e hidrogenación de aceites comestibles. **Grasas y Aceites**, v. 38, p. 145 – 148, 1987.

RAMAMURTHI, S., BHIRUD, P. R. E MCCURDY, A. R. Enzymatic methylation of canola oil deodorizer distillate. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 68, n. 12, p. 970 – 975, 1991.

RAMAMURTHI, S., MCCURDY, A. R. Enzymatic pretreatment of deodorizer distillate for concentration of sterols and tocopherols. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 70, n. 3, p. 287 – 295, 1993.

REDMAN, I., MONTET, D., BONNOT, F., PINA, M., GRAILLE, J. Fructose monocaprylate and polycaprylate purification by molecular distillation. **Biotechnology Technology**, v. 9, p. 123 – 126, 1995.

RIBEIRO, A. P. B., SOARES, M. S., MOREIRA, J. M. L. N., CACERES, M. C., GONÇALVES, L. A. G. Aplicações da tecnologia de membranas no processamento de óleos vegetais. **Boletim Ceppa**, v. 23, n. 1, p. 1 – 22, 2005.

RODRIGUES, M. I., IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos. Uma estratégia seqüencial de planejamentos.** Campinas: Casa do pão editora, 2005, 326 p.

RUIZ-MÉNDEZ, M. V., MÁRQUEZ-RUIZ, G., DOBARGANES, M. C. Determinación cuantitativa de componentes mayoritarios presentes em los destilados obtenidos en la desodorización de aceites y grasas. **Grasas Y Aceites**, v. 46, n.1, p. 21 – 25, 1995.

RUKUNUDIN, I. H., WHITE, P. J., BERN, C. J., BAILEY, T. B. A modified method for determining free fatty acids from small soybean oil sample sizes. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 5, p. 563 – 568, 1998.

RUPEREZ, F. J., MARTÍN, D., HERRERA, E., BARBAS, C. Chromatographic analysis of α -tocopherol and related compounds in various matrices. **Journal of Chromatography A**, v. 935, p. 45 – 69, 2001.

SANTOS, P. S. D. Extensão da curva de ponto de ebulição verdadeiro para petróleos pesados nacionais através do processo de destilação molecular, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2005, 187 p. Tese (Doutorado)

SBAITE, P., BATISTELLA, C. B., WINTER, A., VASCONCELOS, C. J. G., WOLF MACIEL, M. R., MACIEL FILHO, R., GOMES, A., MEDINA, L., KUNERT, R., (2006), True Boiling Point Extended Curve of Vacuum Residue Through Molecular Distillation. **Petroleum Science Technology**, 24 (3 – 4), 265 – 274.

SCHERF, H., MACHLIN., L. J., FRYE, T. M., KRAUTMANN, B. A., WILLIAMS, S. N. Vitamin E biopotency: comparison of various 'natural-derived' and chemically synthesized α -tocopherols. **Animal Feed Science Technology**. v. 59, p. 115 – 126, 1996.

SEPPÄNEN-LAAKSO, T. LAAKSO, I., HILTUNEN, R. Analysis of fatty acids by gas chromatographic, and its relevance to research on health and nutrition. **Analytica Chimica Acta**, v. 465, p. 39 – 62, 2002.

SHEABAR, F. Z., NEEMAN, I. **Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse**, v. 64, p.219, 1988.

SHIMADA, Y., NAKAI, S., SUENAGA, M., SUGIHARA, A., KITANO, M., TOMINAGA, Y. Facile purification of tocopherols from soybean oil deodorizer distillate in high yield using lipase. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 10, p. 1009 – 1013, 2000.

SONNTAG, N. O. V. Growth potential for soybean oil product as industrial materials. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 62, n. 5, p. 928-933, 1985.

STAMPFER, M. J., HENNEKENS, C.H., MANSON, J.E., COLDITZ, G.A., ROSNER, B., WILLETT, W.C. Vitamin E consumption and the risk of coronary heart disease in women. **Journal of medicine**, v. 56, n. 12, p. 1444 – 1449, 1993.

SUN, H., WIESENBORN, D., TOSTENSON, K., GILLESPIE, J., RAYASDUARTE, P. Fractionation of squalene from amaranth seed oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 74, p. 413 – 418, 1997.

SZELAG, H., ZWIERZYKOWSKI, W. The application of molecular distillation to obtain high-concentration of monoglycerides. **Fette Seifen Anstrichmittel**, v. 85, n. 11, p. 443 – 446, 1983

SZULCZEWSKA-REMI, A., NOGALA-KALUCKA, M., KWIATKOWSKI, J., LAMPART-SZCZAPA, E., RUDZINSKA, M. Preparation of tocopherol concentrate from red palm oil. **Journal of Food and Lipids**, 12, 112 – 123, 2005.

TASAN, M. E DEMIRCI, M. Total and individual tocopherol contents of sunflower oil at different steps of refining. **European Food Research and Technology**, 220, 251 – 254, 2005.

TORRES, E. B. M. Estudo dos processos de destilação molecular para a obtenção de alfa-tocoferol (vitamina E) e de extração supercrítica para a obtenção de alfa-tocoferol e de beta-caroteno (pro vitamina A). Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2004. 327 p. Tese (Doutorado).

TÜTEM, E., APAK, R., GÜNAYDI, E., SÖZGEN, K. Spectrophotometric determination of vitamin E (α -tocopherol) using copper (II)-necoproine reagent **Talanta**, v. 44, p. 249 – 255, 1997.

USDA, United States Department of Agriculture (Departamento de agricultura dos Estados Unidos), Disponível em: www.usda.com Acesso em: 10/10/2006.

VERLEYEN, T., VERHE, R., GARCIA, L. DEWENTTINCK, K., HUYGHEBAERT, A., DE GREYT, W. Gas chromatographic characterization of vegetable oil deodorization distillate. **Journal of Chromatography A**, v. 921, p. 277 – 285, 2001.

Verleyen, T., Sosinska, U., Ioannidou, S., Verhe. R., Dewettinck, K., Huyghebaert, A., De Greyt, W. Influence of vegetable oil refining process on free

and esterified sterols. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 10, p. 947 – 953, 2002.

WEIBRAUCH, J. L., GARDNER, J. M. **Journal of American Diet. Assoc.**, v. 73, p. 595-597, 1978.

Scientific Psychic. Disponível em: <www.scientificpsychic.com/fitness/fattyacids.html> Acesso em: 23 de junho de 2004.

XU, X., JACOBSEN, C., NIELSEN, N. S., HEINRICH, M. T., ZHOU, D. Purification and deodorization of structured lipids by short path distillation. **European Journal of Lipid Science**, 104, 745 – 755, 2002.

XUBIN, Z., CHUNJIAN, X., MING, Z. Modeling of falling film molecular distillatory. **Separation and Science Technology**, v. 40, p. 1371 – 1386, 2005.

ANEXO

Planejamento

Experimental

Neste anexo serão descritos o planejamento de experimentos e seus diversos tipos. Além do método da análise de variância (ANOVA) e a metodologia de superfície de resposta.

Freqüentemente, em desenvolvimento de processos das indústrias química, alimentícia e farmacêutica, aparecem problemas em que é necessário estudar várias propriedades simultaneamente e estas, por sua vez, são afetadas por um grande número de variáveis experimentais. O número de ensaios necessários para os experimentos cresce à medida que se aumenta o número de fatores a serem estudados. Isso torna os experimentos inviáveis devido ao alto custo e o tempo necessário para a execução de todos os experimentos. A metodologia do planejamento fatorial, associada à análise de superfícies de respostas, é uma ferramenta fundamentada na estatística, que fornece informações seguras sobre o processo, minimizando o empirismo que envolve técnicas de tentativa e erro (Box *et al.*, 1978 apud Rodrigues e lemma, 2005), bem como possibilita uma otimização simples do processo. Para saber como melhorar a qualidade do produto final, qual a faixa operacional onde o equipamento deve funcionar para maximizar a produção e como minimizar custos é utilizada a metodologia de planejamento de experimentos.

Tipos de planejamento de experimentos

O planejamento de experimentos determina o comportamento das variáveis principais e interação aos pares para adquirir maior conhecimento do processo, seleção de variáveis para posterior estimativa de parâmetros ou para realizar outro planejamento, obtenção de modelos matemáticos simples e otimização de processos.

Para realizar o planejamento de experimentos é necessário conhecer o processo ou ter, pelo menos, noções básicas sobre o mesmo; selecionar fatores ou variáveis para o planejamento; selecionar as respostas de interesse; verificar

os limites do sistema e as restrições do processo; escolher a faixa de trabalho (não esquecendo que todas as respostas do planejamento serão para a faixa de trabalho determinada) e definir o objetivo a ser alcançado com os ensaios.

Variáveis de resposta são as variáveis dependentes que sofrem algum efeito nos testes causados pelas variáveis independentes (fatores). Nos experimentos podem existir uma ou mais variáveis de resposta que são importantes de se avaliar.

Fatores: são as variáveis independentes alteradas durante o experimento. O objetivo de variar os fatores é avaliar o efeito produzido nas variáveis de resposta (variáveis dependentes). Os fatores podem ser quantitativos (pressão, temperatura, vazão) ou qualitativos (diferentes equipamentos, liga/desliga).

Níveis dos fatores: são as condições de operação dos fatores investigados nos experimentos. Os níveis são identificados por nível inferior (-1) e nível superior (+1). É comum considerar como nível inferior o menor valor, quando os fatores forem ajustados por níveis quantitativos.

Efeito principal: é a diferença média observada na resposta quando se muda o nível do fator estudado do nível inferior para o superior.

Efeito de interação: é a metade da diferença entre os efeitos principais de um fator nos níveis de outro fator.

Repetição: é o processo de repetir uma determinada combinação de condições experimentais para a determinação do erro experimental.

Os tipos de planejamento mais utilizados são: fatorial completo; fatorial completo com pontos axiais e fatorial fracionário.

Planejamento fatorial completo: É um planejamento que leva em consideração todos os graus de liberdade. Pode-se representar este tipo de planejamento da seguinte forma: 2^n , onde 2 representa os dois níveis de trabalho e n o número de fatores. Este planejamento consiste em realizar testes com cada uma das combinações de matriz experimental, para em seguida determinar e

interpretar os efeitos principais e de interação dos fatores investigados e, assim, poder identificar as melhores condições experimentais para o processo.

Planejamento fatorial completo com pontos axiais: Este tipo de planejamento é utilizado quando o planejamento fatorial completo não produz um bom resultado. Neste caso, adiciona-se ao planejamento fatorial completo mais um ponto abaixo do nível inferior e um ponto acima ao nível superior. Esse ponto é chamado de axial e é determinado desta forma:

$$\alpha = (2^n)^{1/4} \quad (13)$$

se $n=2$, então será acrescentado um nível inferior $- 1,41$ e um nível superior $+ 1,41$. Através destes pontos, é possível obter uma superfície de resposta que não seja plana. Os pontos centrais são os ensaios idênticos realizados no centro da faixa experimental. Através dos pontos centrais, podem ser obtidas informações sobre a reprodutibilidade do sistema estudado, ou seja, sobre o erro inerente aos experimentos.

Planejamento fatorial fracionário: O planejamento fatorial fracionário permite analisar o processo com todos os seus fatores realizando somente uma parte dos experimentos sem comprometer a conclusão decorrente da análise de resultados.

$$2^{n-z} \quad (14)$$

onde z é o número de reduções. Exemplo (a): $n=5$ e $z=1$, $2^{5-1} = 16$ ensaios. Toda vez que $z=1$, ter-se-á a meia fração porque há uma redução de metade dos ensaios. Através deste tipo de planejamento, não é aconselhável analisar os efeitos de interação porque, com a redução do número de ensaios, reduz-se, também, os graus de liberdade.

Análise de variância (ANOVA)

O objetivo desta técnica é analisar a variação média dos resultados dos testes e demonstrar quais são os fatores que realmente produzem efeitos (principais e de interação) significativos nas respostas do sistema. A motivação principal de fazer a análise de variância é verificar se o modelo algébrico produzido pela análise estatística do planejamento reproduz os dados experimentais do processo.

Soma Quadrática da Regressão (SQ_R): representa a soma dos desvios das previsões feitas pelo modelo, em relação à média global.

Soma Quadrática Residual (SQ_r): representa a soma das diferenças entre os valores observados e os valores previstos.

Soma Quadrática Total (SQ_T): representa a soma dos desvios dos valores observados, em relação à média global.

Num modelo bem ajustado, a soma quadrática residual deve ser pequena de forma que os valores observados e os valores previstos sejam próximos.

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (1)$$

A Tabela 1 mostra a análise de variância com o ajuste pelo método dos mínimos quadrados.

Tabela 1: Tabela de análise de variância para o ajuste, pelo método dos mínimos quadrados de um modelo linear nos parâmetros. n_i = número de repetições no nível i ; m = número de níveis distintos da variável independente; $n = \sum n_i$ =número total de observações; p = número de parâmetros do modelo.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Número de graus de liberdade	Média Quadrática	
Regressão	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$p - 1$	$MQ_R = \frac{SQ_R}{p-1}$	$F = \frac{MQ_R}{MQ_r}$
Resíduos	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$	$n-p$	$MQ_r = \frac{SQ_r}{n-p}$	
Falta de ajuste	$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$m-p$	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{m-p}$	$F = \frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}}$
Erro puro	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$n-m$	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{n-m}$	
Total	$SQ_T = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2$	$n-1$		

$$\% \text{ de variação explicada: } \frac{SQ_R}{SQ_T}; \quad \% \text{ máxima de variação explicável: } \frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T}$$

Nos experimentos sempre ocorrem erros experimentais. Assim, a máxima percentagem de variação explicável pelo modelo é: $\frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T}$.

As médias quadráticas (MQ) são obtidas dividindo as somas quadráticas pelos seus respectivos graus de liberdade.

Média Quadrática da Regressão (MQ_R): representa a divisão da soma quadrática da regressão (SQ_R) pelo seu grau de liberdade.

Média Quadrática Residual (MQ_r): representa a divisão da soma quadrática residual (SQ_r) pelo seu grau de liberdade.

Os valores das médias quadráticas são utilizadas para avaliar a qualidade do modelo ajustado. É utilizado o teste F para determinar se o modelo é estatisticamente significativo. Compara-se o valor da razão $F = \frac{MQ_R}{MQ_r}$ com o valor

de F tabelado. Para o modelo ser estatisticamente significativo, o valor de MQ_R/MQ_r deve ser 3 a 5 vezes maior que o Ftabelado.

Média Quadrática falta de ajuste (MQ_{faj}): representa a divisão da soma dos desvios entre os valores previstos e a média global pelo seu grau de liberdade.

Média Quadrática Erro Puro (MQ_{ep}): representa a divisão da soma dos desvios entre os valores observados e a média global pelo seu grau de liberdade.

Também se pode usar um teste F da razão MQ_{faj}/MQ_{ep} para avaliar se o modelo está bem ajustado às observações. Valores altos de MQ_{faj}/MQ_{ep} significarão falta de ajuste. Assim para que não haja evidências de falta de ajuste do modelo, o valor desta razão deve ser menor do que o valor do ponto de distribuição F tabelado, com seus respectivos graus de liberdade e nível de significância desejado.

Metodologia de superfície de resposta

A análise de superfície de resposta é muito importante, pois visualiza o quanto é robusto ou não o processo, informação indispensável ao engenheiro de controle que definirá, por exemplo, o tipo de controlador e os sensores que deverão ser instalados, afetando diretamente a implementação e a viabilidade do processo. A MSR apresenta uma ampla aplicação na pesquisa, porque ela considera vários fatores em níveis diferentes e as interações correspondentes entre esses fatores e níveis.

A metodologia de superfície de resposta é uma técnica no qual uma série de experimentos irá gerar um comportamento adequado e confiável da resposta de interesse. A MSR pode determinar os ajustes ótimos dos fatores experimentais que produzem as respostas máxima ou mínima. MSR também pode determinar um modelo matemático que melhor ajusta os dados coletados do projeto, se um teste apropriado foi realizado.

A metodologia de superfície de resposta pode ser aplicada a qualquer número de fatores, assim pode-se modelar várias respostas ao mesmo tempo. Esta é uma característica importante porque muitas vezes um produto ou processo tem de satisfazer mais de um critério, como digamos, apresentar o máximo de rendimento com o mínimo de impurezas, ou ter custo mínimo, porém mantendo os parâmetros de qualidade dentro das especificações.

A MSR pode ser definida como um método estatístico que utiliza dados quantitativos de um desenho experimental adequado para determinar e simultaneamente solucionar equações multivariadas. Essas equações podem ser representadas graficamente como superfícies de resposta, que podem ser usadas de três formas:

- 1) descrever como as variáveis em teste afetam as respostas;
- 2) para determinar as interrelações entre as variáveis em teste; e
- 3) para descrever efeitos combinados de todas as variáveis em teste sobre a resposta.

Através do planejamento fatorial completo, é possível elaborar um modelo matemático, que se validado estatisticamente pode ser usado para obtenção de superfície de resposta e através desta análise, determinar-se às condições otimizadas, conhecendo-se a significância estatística das respostas.

A MSR tem como limitações:

- 1-Grandes variações dos fatores podem resultar em conclusões falsas.
- 2-Os fatores críticos não foram especificados corretamente.
- 3-A região de ótimo pode não ser determinada devido ao uso de uma faixa muito estreita ou muito ampla.
- 4-Como em qualquer experimento, resultados distorcidos podem ser obtidos se bons procedimentos estatísticos não forem seguidos, tais como aleatorização e blocagem.

5-Superestimar a computação. O pesquisador deve usar de bom senso e o seu conhecimento sobre o processo para chegar a conclusões apropriadas dos seus dados.