

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Parecer

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por Rosemar Antonias e aprovada pela Comissão Julgadora em 13.06.91.

Campinas, 13 de junho de 1991.



**HIDROGENAÇÃO SELETIVA DE ÓLEO DE SOJA:
DESEMPENHO DE CATALISADORES DE NÍQUEL E
INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE PROCESSO**

ROSEMAR ANTONIASSI

Engenheira de Alimentos

Prof. Dr. WALTER ESTEVES

Orientador

**Tese apresentada a Faculdade de Engenharia de Alimentos da Unicamp
para obtenção do grau de mestre em Tecnologia de Alimentos**

Campinas - 1991

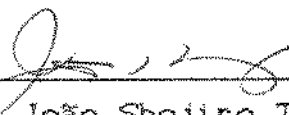
BANCA EXAMINADORA



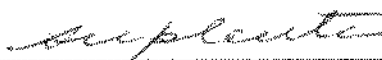
Prof. Dr. Walter Esteves.
(Orientador)



Prof. Dr. Daniel Barrera-Arellano.
(Membro)



Prof. Dr. João Shojiro Tango.
(Membro)



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

Campinas, 13 de Junho 1991.

Aos meus pais e minha família.

Ad Prof. Gerhard Fred Plonis
(in memoriam).

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Walter Esteves pela orientação e apoio dedicados a este trabalho.
- Ao Prof. Gerhard Fred Plonis pelas valiosas sugestões apresentadas ao trabalho.
- Aos Professores Daniel Barrera-Arellano e Lirenny A. G. Gonçalves pelo auxílio sempre presente.
- A Prof. Lucia M. V. Soares pela orientação na técnica de infravermelho e empréstimo de material necessário.
- Aos professores Florinda O. Bobbio e Paulo A. Bobbio que gentilmente cederam o espectrofotômetro de infravermelho.
- Ao projeto GTZ (Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit) da RFA, na pessoa do Prof. Gerhard Fred Plonis, pelos equipamentos e reagentes fornecidos para a realização do trabalho.
- A Faculdade de Engenharia de Alimentos da Unicamp pela oportunidade da realização do mestrado.
- A Capes e Unicamp pelo auxílio financeiro.
- A Associação Brasileira das Indústrias de Alimentação, ABIA, pelas cópias xerox da tese.

- Aos amigos Roseli A. Ferrari e Renato Grimaldi pelo precioso auxílio durante a execução do trabalho.

- Aos amigos do Laboratório de Oleos e Gorduras, Angela, Rachel, D. Luna e Rosana pela amizade e convivência.

- A Ivana, Ana, Elizete, César, Natalina e Teresa pelos momentos de descontração e amizade.

- A Caroline pelo texto em Inglês.

- Aos meus tios Maria Teresinha e Benedito pelo empréstimo do computador, carinho e compreensão.

- Aos meus pais e minha família pela paciência, apoio e incentivo.

- A todos que de uma forma ou de outra me incentivaram durante a execução do trabalho.

INDEX

	Página
RESUMO	I
SUMMARY	III
1. Introdução	1
2. Revisão bibliográfica	3
2.1 Importância tecnológica	3
2.2 Conceito de seletividade	5
2.3 Conceito de atividade	9
2.4 Hidrogenação	10
2.4.1 Mecanismo da reação	10
2.4.2 Transferência de hidrogênio	14
2.4.3 Disponibilidade e demanda de hidrogênio	16
2.4.3.1 Influência das condições de reação na seletividade e isomerização	17
2.4.3.2 Influência das condições de reação na atividade	18
2.5 Catalisadores e catálise	19
2.5.1 Catálise homogênea	20
2.5.2 Catálise heterogênea	20
2.5.2.1 Características requeridas para catalisa- dores heterogêneos	21
2.5.2.2 Estrutura dos catalisadores heterogêneos.	22
2.5.2.3 Produção de catalisadores heterogêneos ..	24
a) Redução seca	24

b) Redução úmida	25
2.5.2.4 Desempenho de catalisadores heterogêneos	26
a) Catalisadores de níquel	26
b) Catalisadores de cobre	27
c) Catalisadores de metais nobres	27
2.5.3 Influência do catalisador na atividade e seletividade	29
2.5.3.1 Efeito do tamanho de partícula	29
2.5.3.2 Efeito da área superficial de partícula	30
2.5.3.3 Efeito da estrutura de poros do catalisador	31
2.5.3.4 Efeito do tamanho dos cristais de níquel, da relação Ni/NiO e do método de produção	31
2.5.4 Venenos de catalisador	32
2.5.4.1 Efeito dos venenos na atividade	34
2.5.4.2 Efeito dos venenos na seletividade e isomerização	34
2.6 Oleo de soja	37
2.7 Hidrogênio	39
2.8 Processos industriais de hidrogenação	40
2.8.1 Processo descontínuo	40
2.8.2 Sistemas contínuos	44
2.9 Isomerização	46
2.9.1 Isômeros posicionais	46
2.9.1.1 Sistemas de duplas ligações conjugadas ..	47
2.9.2 Isômeros geométricos	48
2.9.3 Composição de ácidos graxos	48
2.10 Estabilidade oxidativa	49

2.11	Hidrogenação á baixas pressões	51
2.12	Produtos de hidrogenação e condições de reação	53
2.12.1	Comportamento térmico	54
2.13	Implicações toxicológicas e nutricionais da hidrogenação de óleos comestíveis	56
3.	Material e métodos	57
3.1	Material	57
3.1.1	Matéria-prima	57
3.1.2	Insumos de processo	57
3.1.2.1	Catalisadores	57
a)	Catalisador A	57
b)	Catalisador B	57
c)	Catalisador C	57
d)	Catalisador D	58
e)	Catalisador E	58
f)	Catalisador F	58
3.1.2.2	Hidrogênio	58
3.1.3	Equipamentos	59
3.1.3.1	Unidade de hidrogenação	59
3.1.3.2	Unidade de filtração	59
3.1.4	Instrumental para análise	59
3.2	Métodos	63
3.2.1	Procedimento de hidrogenação	63
3.2.2	Procedimento de filtração	64
3.2.3	Avaliação do desempenho de catalisadores de níquel	64
3.2.4	Avaliação da influência das condições de processo	65
3.2.5	Determinações químicas e físicas de monitoramento	

de processo e do produto	65
3.2.5.1 Determinações na matéria-prima	65
a) Composição de ácidos graxos através de cromatografia gas-líquido em duas colunas empacotadas	65
b) Isômeros trans isolados	66
c) Índice de peróxido	66
d) Índice de iodo e índice de iodo cal- culado	66
e) Índice de refração	66
f) Determinação espectrofotométrica de conjugados	66
g) Determinação de fósforo	66
h) Ácidos graxos livres	66
i) Valor de anisidina	67
j) Umidade e matéria volátil	67
l) Determinação de sabões	67
3.2.5.2 Determinações no óleo hidrogenado	68
3.2.5.3 Determinações nas amostras para monitora- mento do processo	68
3.2.6 Métodos de cálculo	68
3.2.6.1 Cálculo de seletividade linolênica	68
3.2.6.2 Cálculo de seletividade linoleica	68
3.2.6.3 Variação na composição de ácidos graxos .	69
a) Redução de ácido linolênico	69
b) Redução de ácido linoleico	69
c) Aumento de ácido esteárico	69
d) Teor de C18:1 trans	69

e) Teor de C18:1 cis	70
3.2.6.4 Cálculo de atividade	70
3.2.6.5 Isomerização específica	70
3.2.7 Teste de filtrabilidade	70
4. Resultados e discussão	71
4.1 Avaliação do desempenho de catalisadores comerciais de níquel	71
4.1.1 Avaliação dos interferentes de processo introduzidos pela matéria-prima	71
4.1.2 Monitoramento do processo de hidrogenação	75
4.1.3 Composição de ácidos graxos em coluna SILAR 10C ..	79
4.1.4 Composição de ácidos graxos em coluna DEGS	83
4.1.5 Isômeros trans	85
4.1.6 Ácidos graxos conjugados	86
4.1.7 Conteúdo de gordura sólida	89
4.1.8 Teste de filtrabilidade	91
4.1.9 Atividade	93
4.1.10 Seletividade	95
4.1.11 Seleção do catalisador	97
4.2 Influência das condições de processo na atividade, seletividade e isomerização	99
4.2.1 Avaliação dos interferentes de processo introduzidos pela matéria-prima	99
4.2.2 Monitoramento do processo	103
4.2.3 Atividade	109
4.2.4 Composição de ácidos graxos	111
4.2.5 Seletividade	112

4.2.6	Formação de conjugados	118
4.2.7	Isômeros trans	121
4.2.8	Conteúdo de gordura sólida	123
4.2.9	Isomerização	128
5.	Conclusões	130
6.	Referências bibliográficas	131

INDICE DE TABELAS

Tabela 1.	Produção mundial de óleos e gorduras no ano de 1988 ...	4
Tabela 2.	Influência das condições de processo no hidrogênio dissolvido próximo à superfície do níquel, na seletividade linoleica e na isomerização específica	18
Tabela 3.	Classificação de metais com atividade catalítica	19
Tabela 4.	Efeito do envenenamento do níquel por 1 ppm de várias impurezas	33
Tabela 5.	Efeito da adição de fósforo na composição de ácidos graxos e isômeros trans na hidrogenação do óleo de soja	35
Tabela 6.	Efeito da adição de fósforo no ponto de fusão e no SFC no produto hidrogenado de soja	35
Tabela 7.	Composição de ácidos graxos de soja	37
Tabela 8.	Composição aceitável de hidrogênio para hidrogenação ..	39
Tabela 9.	Taxas relativas de oxidação de diversos ácidos graxos .	49
Tabela 10.	Ponto de fusão de diversos ácidos graxos	55

Tabela 11. Estado oxidativo da matéria-prima utilizada na hidrogenação com diferentes catalisadores	72
Tabela 12. Presença de venenos na matéria-prima utilizada na hidrogenação com diferentes catalisadores	72
Tabela 13. Teor de ácidos graxos livres da matéria-prima e do produto hidrogenado com vários catalisadores	74
Tabela 14. Tempo de filtração para os catalisadores nas condições do teste de filtrabilidade	74
Tabelas 15 a 17. Variação do índice de iodo e refração durante a hidrogenação com diversos catalisadores:	
15. Catalisadores A e B	76
16. Catalisadores C e D	77
17. Catalisadores E e F	77
Tabelas 18 a 20. Composição de ácidos graxos por cromatografia gasosa em coluna SILAR 10C da matéria-prima e produto hidrogenado com catalisadores:	
18. Catalisadores A e B	81
19. Catalisadores C e D	82
20. Catalisadores E e F	82
Tabela 21. Composição de ácidos graxos por cromatografia gasosa em coluna DEGS dos produtos hidrogenados com vários catalisadores	84
Tabela 22. Teor de isômeros trans isolados da matéria-prima e produto hidrogenado e isomerização específica para diferentes catalisadores	84
Tabela 23. Ácidos graxos conjugados totais da matéria-prima e produto hidrogenado com vários catalisadores	88
Tabela 24. Conteúdo de gordura sólida á diversas temperaturas dos	

produtos hidrogenados com vários catalisadores	88
Tabela 25. Valores de índice de iodo da matéria-prima e produto hidrogenado e atividade dos diversos catalisadores ...	94
Tabela 26. Variação na composição de ácidos graxos e seletividade linolênica e linoleica na hidrogenação com vários catalisadores	96
Tabela 27. Condições de processo empregadas na hidrogenação do óleo de soja com catalisador F	100
Tabela 28. Estado inicial de oxidação da matéria-prima utilizada nos diferentes testes	101
Tabela 29. Presença de venenos na matéria-prima utilizada nos diferentes testes	101
Tabela 30. Teor de ácidos graxos livres presente na matéria-prima e produto hidrogenado nos diferentes testes	102
Tabelas 31 a 35. Variação do índice de iodo e refração durante hidrogenação com catalisador F, nos testes:	
31. T1	104
32. T2 e T3	105
33. T4 e T5	105
34. T6 e T7	106
35. T8 e T9	106
Tabela 36. Índice de iodo da matéria-prima e produto hidrogenado e valores de atividade para diferentes condições de processo	110
Tabelas 37 a 41. Composição de ácidos graxos por cromatografia gasosa em coluna SILAR 10C, da matéria-prima e produto hidrogenado para os diversos testes:	

37. T1	113
38. T2 e T3	114
39. T4 e T5	114
40. T6 e T7	115
41. T8 e T9	115
Tabela 42. Variação na composição de ácidos graxos, seletividade linoleica e linolênica e índice de iodo para várias condições de processo	117
Tabela 43. Teor de dienos, trienos e conjugados totais da matéria- prima e produto hidrogenado em diversas condições de processo	120
Tabela 44. Teor de trans presente na matéria-prima e no produto hidrogenado e valores de isomerização específica para diferentes testes	122
Tabela 45. Conteúdo de gordura sólida a diversas temperaturas, dos produtos hidrogenados a diferentes condições de proces- so	124

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Variação na composição de ácidos graxos na hidroge- nação de óleo de soja a 175 C, 0,02% de níquel, 15 psig e 600 rpm	7
Figura 2. Variação na composição de ácidos graxos na hidroge- nação de óleo de colza a 100 C com catalisador de	

niquel	8
Figura 3. Mecanismo de adsorção de hidrogênio e dupla ligação presente na cadeia de ácido graxo monoinsaturado, à superfície do metal	11
Figura 4. Mecanismo de adsorção de hidrogênio e duplas ligações de ácido graxo diinsaturado, à superfície do metal	11
Figura 5. Concentração de hidrogênio à diferentes concentrações de catalisador	15
Figura 6. Representação da estrutura de poros de partícula de catalisador	23
Figura 7. Efeito do tamanho de partícula do catalisador na atividade, seletividade e filtrabilidade	30
Figura 8. Efeito do tamanho dos poros do catalisador na atividade seletividade e difusão	31
Figura 9. Reator "dead end" para hidrogenação	42
Figura 10. Unidade de hidrogenação típica	43
Figura 11. Unidade de hidrogenação, vista frontal	60
Figura 12. Unidade de hidrogenação, vista lateral	61
Figura 13. Unidade de filtração	62
Figura 14. Variação do índice de iodo durante hidrogenação com diversos catalisadores	78
Figura 15. Espectro de infravermelho de gordura hidrogenada, com teor de conjugados de 1,58%	87
Figura 16. Espectro de infravermelho de gordura hidrogenada, com teor conjugados de 16,23%	87
Figura 17. Conteúdo de gordura sólida à diversas temperaturas dos produtos hidrogenados com diferentes catalisadores ...	90

Figura 18 e 19. Variação do índice de iodo durante hidrogenação com catalisador F nos testes:

18. T1 a T5	107
19. T1 e T6 a T9	108

Figura 20 e 21. Conteúdo de gordura sólida à diversas temperaturas dos produtos hidrogenados com catalisador F nos testes:

20. T1 a T5	126
21. T1 e T6 a T9	127

RESUMO

Óleo de soja, com catalisador disperso, foi hidrogenado em reator descontínuo, onde a pressão do sistema se igualou à pressão atmosférica. Seis catalisadores de níquel, codificados de A à F, foram comparados entre si nas seguintes condições de reação: concentração de catalisador de 1%, temperatura de 180 °C, grau de agitação de 650 rpm, fluxo de hidrogênio de 1 litro/minuto e tempo de reação de 240 minutos. A atividade dos catalisadores variou de 5,46 a 7,98 unidades de índice de iodo/hora, enquanto que esse índice nos produtos hidrogenados ficou entre 98,13 a 108,80. A seletividade linoleica esteve na faixa de 20,62 a 30,74 para os catalisadores A, B, C, D e F, sendo que o valor de 686 para o E, foi devido à isomerização e não à hidrogenação. A seletividade linolênica e redução de linolênico atingida variou de 1,8 a 2,5 e 4,37 a 5,68%, respectivamente. O teor de ácidos graxos conjugados totais presente nos produtos hidrogenados variou de 1,58 a 16,23%, sendo este último valor correspondente ao catalisador E. O conteúdo de isômeros trans e isomerização específica estavam entre 13,97 a 16,70% e 0,47 a 0,66, respectivamente. O conteúdo de gordura sólida a 10 °C variou de 6,42 a 14,30%, sendo este último valor correspondente ao teste com catalisador F, devido ao menor índice de iodo atingido pelo mesmo. O tempo de filtração para cada catalisador, nas condições do teste de filtrabilidade, foi de 2,5 a 16 minutos, sendo o menor e maior valor correspondentes à F e C, respectivamente. O catalisador F, nas condições testadas, atingiu maior atividade,

menor tempo de filtração e isomerização específica e ainda, seletividade comparável aos demais, tendo sido assim, utilizado nos testes subsequentes, codificados de T1 a T9, nas seguintes condições: temperatura de 140 a 200 °C, concentração de catalisador de 0,25 a 1%, grau de agitação de 280 e 650 rpm, fluxo de gás de 1 e 2 litros/minuto e tempo de reação de 180 a 240 minutos. A atividade, seletividade linolênica e linoleica variaram de 5,79 a 10,64; 1,7 a 2,2 e 19,13 a 46,61, respectivamente. O conteúdo de trans dos produtos hidrogenados e a isomerização específica ficaram entre 10,73 a 17,92% e 0,43 a 0,60, respectivamente. O teor de conjugados totais presente nos produtos hidrogenados esteve entre 0,97 a 2,64%. O teor de gordura sólida a 10 °C variou de 7,66 a 16,66%. A atividade variou com o catalisador utilizado, com o índice de iodo atingido e com as condições de reação empregadas, aumentando com temperatura e concentração de catalisador. A seletividade linoleica e isomerização dependeram tanto do catalisador quanto das condições de processo e do índice de iodo atingido na hidrogenação.

II

SUMMARY

Soybean oil with dispersed catalyst was hydrogenated in a discontinued reactor at pressure equal to atmospheric pressure. Six nickel catalysts, codified from A to F, were compared under the following reactions conditions: catalyst concentration = 1%, temperature = 180 °C, agitation speed = 650 rpm, hydrogen flow rate = 1 liter/minute and reaction time = 240 minutes. The catalysts' activities varied from 5,46 to 7,98 iodine value/hour units, while this parameter was between 98.13 and 108.80 for hydrogenated products. Linoleic selectivity was observed to be in a range from 20.62 to 30.74 for catalysts A, B, C, D and F, whereas the value 686 found for E was due to isomerization and not hydrogenation. Linolenic selectivity and linolenic reduction varied from 1.8 to 2.5 and 4.37 to 5.68%, respectively. Total conjugated fatty acids in hydrogenated products varied from 1.58 to 16.23%, this last value corresponding to catalyst E. The trans isomer content and specific isomerization varied from 13,97 to 16,70% and 0,47 to 0,66, respectively. Solid fat content at 10 °C was between 6.42 and 14,30%, this last value corresponding to the test with catalyst F, due to its lower iodine value. Filtration time for each catalyst, under filterability test conditions, was found to be 2,5 to 16 minutes, being the lowest and highest values those corresponding to F and C, respectively. Catalyst F, under the experimental conditions used, achieved greater activity, lower filtration time and specific isomerization, and had selectivity similar

to the other catalysts used. For these reasons, it was chosen for the subsequent tests, codified from T1 to T9, under the following conditions: temperatures from 140 to 200 °C, catalyst concentration from 0,25 to 1%, stirring rate of 280 and 650 rpm, gas flow rate of the 1 and 2 liters/minute and reaction time from 180 to 240 minutes. Activity, linolenic and linoleic selectivities varied from 5,79 to 10,64; 1,7 to 2,2 and 19,13 to 46,61, respectively. The trans isomer content of the hydrogenated products and the specific isomerization were from 10.73 to 17.92% and 0.43 to 0.60, respectively. The total conjugated fatty acid content in hydrogenated products was found to be between 0.97 and 2.64%. Solid fat content at 10 °C varied from 7.66 to 16.66%. Activity varied with the catalyst used, iodine value and reaction conditions, increasing with an increase in temperature and catalyst concentration. The selectivity and isomerization depended on the catalyst and on the process conditions and iodine value reached in hydrogenation.

1. INTRODUÇÃO

O óleo de soja, não obstante ser o de maior consumo mundial, apresenta na sua composição de ácidos graxos, teor adverso de ácido linolênico, que varia de 2 a 13% (ERICKSON, 1983).

A presença deste ácido implica em redução de estabilidade oxidativa e perda de qualidade organoléptica (SMOUSE, 1979; FRANKEL, 1983).

Recentes dados estatísticos revelam que a maior parte da produção mundial de óleos e gorduras vegetais é dominada por soja e colza, ambos portadores de altos teores de ácido linolênico (Oil World, 1989).

A hidrogenação seletiva é utilizada para reduzir os teores dos ácidos graxos polinsaturados, com conseqüente aumento da estabilidade oxidativa e gerando, por outro lado, produtos com características especiais de plasticidade e comportamento térmico (COENEN, 1976).

O óleo de mesa obtido a partir da hidrogenação seletiva do óleo de soja, com posterior fracionamento, usado com duplo propósito, para salada e fritura, tem despertado grande interesse por apresentar melhor sabor, odor e estabilidade oxidativa, quando submetido à altas temperaturas de fritura. A produção comercial do óleo de soja parcialmente hidrogenado e "winterizado" é, em grande parte, estimulada pela diferença favorável de preço, em relação ao óleo de algodão e pelo crescente interesse público pelo consumo de óleos polinsaturados, nos Estados Unidos (LIST & MOUNTS, 1980).

Foi desenvolvido recentemente na FEA equipamento para hidrogenação que possibilita o controle das condições de reação, sendo portanto, muito favorável a um estudo, tanto para a obtenção de produtos, quanto para avaliação de catalisadores comerciais empregados atualmente no Brasil na hidrogenação de óleos comestíveis.

A seletividade da hidrogenação, que é a preferencial redução dos ácidos graxos polinsaturados em relação aos monoinsaturados e atividade do catalisador, expressa pela redução do índice de iodo durante o tempo de reação, dependem do desenho do reator, da qualidade da matéria-prima e hidrogênio, das condições de reação empregadas e tipo e características do catalisador utilizado (HASTERT, 1988).

A seletividade necessária para a produção de óleo de mesa é favorecida pelo emprego de baixas pressões de hidrogênio. Sendo assim, o sistema de reação foi ajustado para fornecer uma pressão de hidrogênio equivalente à pressão atmosférica.

O objetivo do presente trabalho é avaliar o desempenho de catalisadores de uso corrente no processo industrial de hidrogenação do óleo de soja, e ainda, estudar a influência das condições de reação na seletividade, atividade e isomerização, que governam o processo, com importantes consequências sobre o produto final.

2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 IMPORTANCIA TECNOLÓGICA

A reação de hidrogenação é extremamente complexa, ocorrendo somente quando óleo, hidrogênio e catalisador são colocados sob condições corretas. Não tendo sido ainda, inteiramente compreendida, já que não se trata de uma simples saturação das duplas ligações presentes nas cadeias dos ácidos graxos, levando também à formação de isômeros posicionais e geométricos (COENEN, 1976; GRAY & RUSSELL, 1979; ALLEN, 1981; ALBRIGHT, 1985).

Apesar de ter sido descoberta por SABATIER (1897), foi NORMANN que em 1903 obteve uma patente de hidrogenação em fase líquida. A hidrogenação de óleos comestíveis, tem sido usada a partir daí e se tornou o maior processo químico da indústria de óleos e gorduras, pelas seguintes razões:

- i - a produção mundial de óleos líquidos excede o de gorduras sólidas (Tabela 1), enquanto que o suprimento das mesmas é menor que a demanda;
- ii - a hidrogenação aumenta a estabilidade contra auto-oxidação;
- iii - através da hidrogenação podem ser obtidos produtos com características específicas de plasticidade e comportamento térmico, como: gorduras para panificação, margarinas, shortenings etc. (COENEN, 1976; GRAY & RUSSEL, 1979; HASTERT, 1981).

Tabela 1. Produção mundial de óleos e gorduras no ano de 1988

óleo/gordura	Produção	
	x 1000 toneladas	(%)
Óleos líquidos:		
soja	15.387	20,1
girassol	7.586	10,3
colza	7.822	10,6
algodão	3.645	4,9
amendoim	3.603	4,9
oliva	1.877	2,5
óleos de peixe	1.466	2,0
milho	1.293	1,4
gergelim	612	0,8
Total óleos líquidos	43.291	58,5
Gorduras sólidas:		
sebo bovino	6.735	9,1
manteiga	6.114	8,3
banha	5.445	7,4
dendê	8.734	11,8
côco	2.587	3,5
palmiste	1.095	1,5
Total gorduras sólidas	30.710	41,5
Total produção mundial	74.001	100,0

Fonte: Oil World (1989)

O que se deseja na hidrogenação é uma redução preferencial de ácidos graxos altamente insaturados, com pequena formação de ácidos graxos saturados e sem formação de triglicerídios totalmente saturados. Isto implica na seletividade da hidrogenação. Nenhuma hidrogenação de óleos comestíveis é inteiramente não seletiva, há sempre um certo grau de seletividade. Mas, dependendo das condições de processo e tipo de catalisador utilizado, o grau de seletividade atingido pode variar consideravelmente (COENEN, 1976,1981; ALLEN, 1978, 1981).

COENEN (1976,1981) simplificou a descrição do termo definindo três conceitos de seletividade:

i - Seletividade I (S_I) ou seletividade linoleica que expressa a preferência da hidrogenação do ácido linoleico sobre o ácido oleico. Se a seletividade I é alta, o ácido linoleico é reduzido a oleico sem formação de ácido esteárico.

ii - Seletividade triglicerídica (S_T) que representa o grau de distribuição dos diferentes ácidos graxos no triglicerídio. Se a S_T é alta, os triglicerídios serão hidrogenados ao acaso. Se é baixa, alguns triglicerídios serão totalmente saturados independentemente da sua composição de ácidos graxos em relação aos demais, neste caso, o óleo hidrogenado será uma mistura de óleo líquido e triestearina.

iii - Isomerização específica (Si) - Numa hidrogenação catalítica ocorre isomerização geométrica das duplas ligações, que pode ser expressa pelo número de duplas trans-isomerizadas em relação ao número de duplas eliminadas.

A seletividade de um catalisador ou da reação de hidrogenação pode ser explicada pela consideração das reações que ocorrem durante a hidrogenação. A figura 1 mostra uma hidrogenação típica de óleo de soja. A sequência de redução do ácido linolênico produz linoleico ou isolinoleico, que então são hidrogenados para oleico ou elaidico e finalmente esteárico. Naturalmente existem inúmeros desvios. Quando uma das duplas ligações do linolênico é hidrogenada, o produto depende de qual delas foi eliminada. Ao mesmo tempo em que são saturadas, podem se deslocar para uma nova posição na cadeia, ou ainda, sofrer isomerização geométrica. A hidrogenação de óleos naturais é complicada, pois todos esses ácidos estão presentes nos óleos e sendo hidrogenados ao mesmo tempo, mas a diferentes taxas de reação. Em 1965, ALBRIGHT definiu a seletividade simplesmente como uma relação entre taxas de reação, onde K_1 é a taxa de hidrogenação do linolênico para linoleico, K_2 é a taxa de reação de redução de linoleico para oleico e K_3 de oleico para esteárico. Assumindo-se que se trata de uma reação de primeira ordem, a velocidade depende da concentração dos ácidos insaturados e as taxas de reação podem ser estimadas por computador. A seletividade foi definida então, como a taxa de uma reação comparada com a taxa de outra reação. Então, dividindo-se K_1/K_2 uma seletividade linolênica de 2,3 é obtida, significando que o linolênico foi hidrogenado 2,3 vezes mais rápido que o linoleico. Dividindo-se K_2/K_3 , uma seletividade linoleica de 12 é resultante, significando que o

linoleico é hidrogenado 12 vezes mais rápido que o oleico (ALLEN, 1978, 1981).

Catalisadores de níquel apresentam valores de seletividade linoleica de 2 a 100. Para baixos valores deste parâmetro, o ácido esteárico é formado desde o início da reação, para altos valores, sua formação é inibida até que o polinsaturado tenha sido eliminado e portanto, o monoinsaturado atinge um máximo. Este é um caso aproximado da hidrogenação com catalisador de cobre. A seletividade linolênica dos catalisadores de níquel é de 2 a 3, enquanto que o cobre exibe valores entre 10 a 15, que não mudam com as condições de processo (COENEN, 1976; ALLEN, 1978).

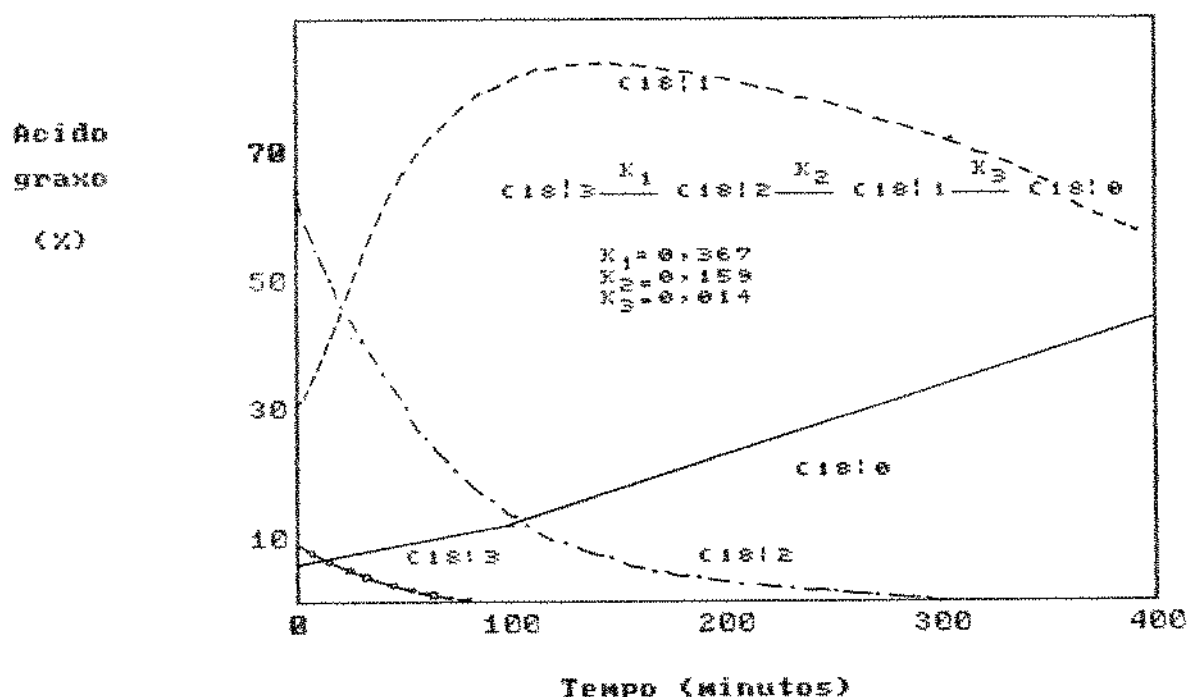


Figura 1 . Variação na composição de ácidos graxos na hidrogenação do óleo de soja a 175 °C, 0,02% Ni, 15 psig e 600 rpm; onde K_1 , K_2 e K_3 representam taxas de reação (Fonte: ALLEN, 1978, 1981).

O fenômeno da seletividade pode ser entendido quando COENEN & BOERMA (1968) constataram que na hidrogenação do óleo de colza (45% de C22:1 e 27% de C18:3 e C18:2) a formação de C22:0 e C22:1 com dupla ligação de configuração trans era limitada enquanto os polinsaturados estavam presentes (Figura 2). Assim, nos estágios iniciais da hidrogenação, a superfície do catalisador foi ocupada predominantemente pelos polienbicos, enquanto os monoenbicos foram pouco hidrogenados e a sua isomerização foi largamente suprimida. A seletividade da reação foi causada por uma preferencial adsorção dos polienos em relação aos monoenos na superfície do níquel, que a monopolizaram pelo tempo em que sua concentração foi significativa no óleo.

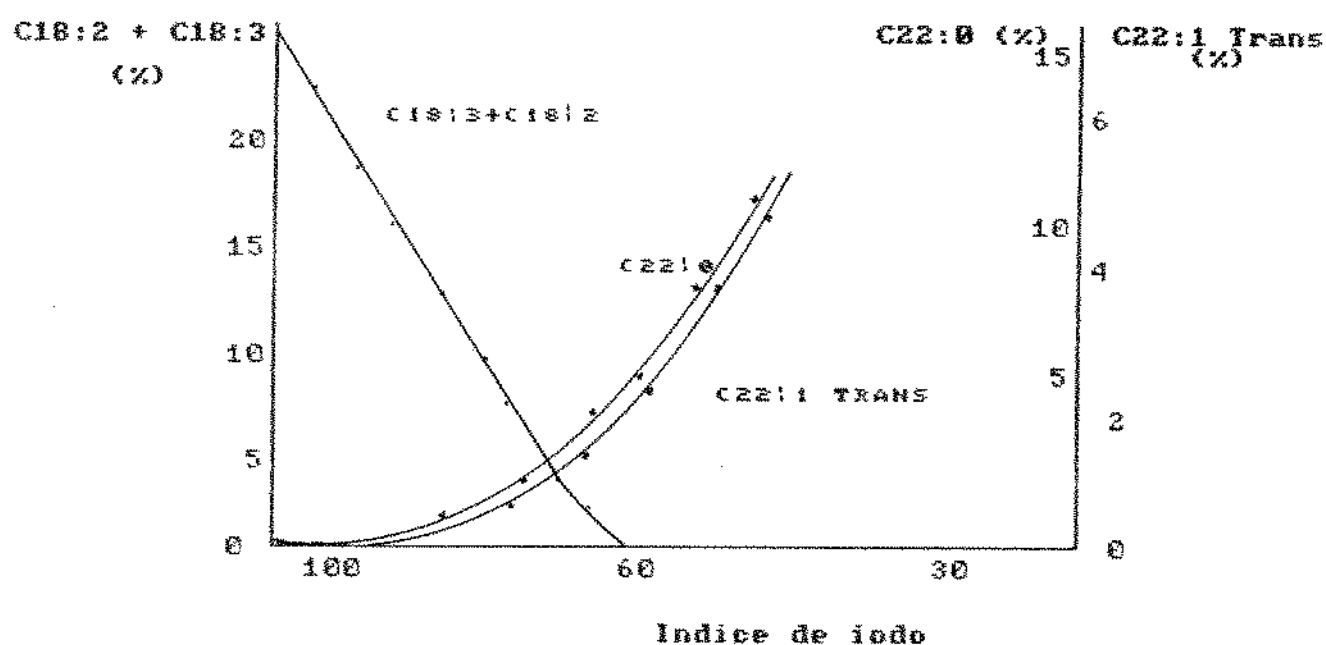


Figura 2 . Variação na composição de ácidos graxos na hidrogenação de óleo de colza a 100 °C com catalisador de níquel (Fonte: COENEN & BOERMA, 1968).

2.3 CONCEITO DE ATIVIDADE

A atividade de um catalisador expressa a quantidade de metal catalítico necessário (níquel, cobre, paládio etc) para promover uma queda fixa de índice de iodo em um tempo determinado, em condições definidas de temperatura, pressão, agitação e qualidade e tipo de óleo, em comparação com outro catalisador considerado como um padrão. Tomando-se mesmo peso de diferentes catalisadores, que contenham o mesmo conteúdo de metal, se um deles promover queda maior e substancial de índice de iodo, em condições idênticas de reação, pode-se dizer que este catalisador é mais ativo, se sua superioridade for relacionada simplesmente devido a uma maior redução de índice de iodo. A atividade depende da área superficial ativa/grama, disponível para que as moléculas sejam hidrogenadas (ALLEN, 1978; PATTERSON, 1983).

ALLEN (1978) tem definido atividade do catalisador, como decréscimo de índice de iodo por unidade de tempo, durante hidrogenação sob condições específicas. A vida do catalisador está relacionada ao tempo em que permanecerá ativo e útil, que poderá decrescer por ação de venenos como enxofre, ácidos graxos livres e fosfatídios. Um bom catalisador pode ser usado várias vezes e a quantidade necessária deve aumentar em cada reuso, para compensar decréscimo de atividade. Catalisador novo pode ser usado em produtos especiais e catalisador de reuso em produtos hidrogenados, onde a seletividade não é importante.

2.4 HIDROGENAÇÃO

2.4.1 MECANISMO DA REAÇÃO

A hidrogenação e isomerização ocorrem na superfície do catalisador. O hidrogênio e as duplas ligações dos triglicerídios reagentes são adsorvidos na superfície do metal, onde a barreira de energia é menor e a reação pode ocorrer rapidamente, com liberação de energia. O hidrogênio é adsorvido como espécie atômica (H^*), assim, a ligação do hidrogênio molecular deve ser quebrada. Durante hidrogenação e isomerização uma nova ligação carbono hidrogênio é formada. Enquanto que, na isomerização algumas ligações carbono hidrogênio são quebradas. O modelo de adsorção de grupos olefinicos para dar um estado "hemi-hidrogenado" foi sugerido inicialmente por HORIUTI & POLANYI (1934). A figura 3 representa uma dupla ligação adsorvida na superfície do metal, proveniente de uma cadeia de ácido graxo com a insaturação entre os carbonos 9 e 10 (C_9 e C_{10}), de configuração cis. Uma espécie atômica H^* adsorvida nas vizinhanças da dupla ligação pode ligar-se ao C_9 , gerando o intermediário "hemi-hidrogenado", com os seguintes produtos decorrentes:

a - o mesmo H^* , recém adicionado, pode ser perdido pelo C_9 antes que o C_{10} possa adquirir um outro H^* , então a dupla original é refeita e desadsorvida da superfície do metal sem mudança;

b - o outro H^* pré-existente no C_9 é perdido e uma dupla de configuração trans é desadsorvida (formação de um isômero geométrico);

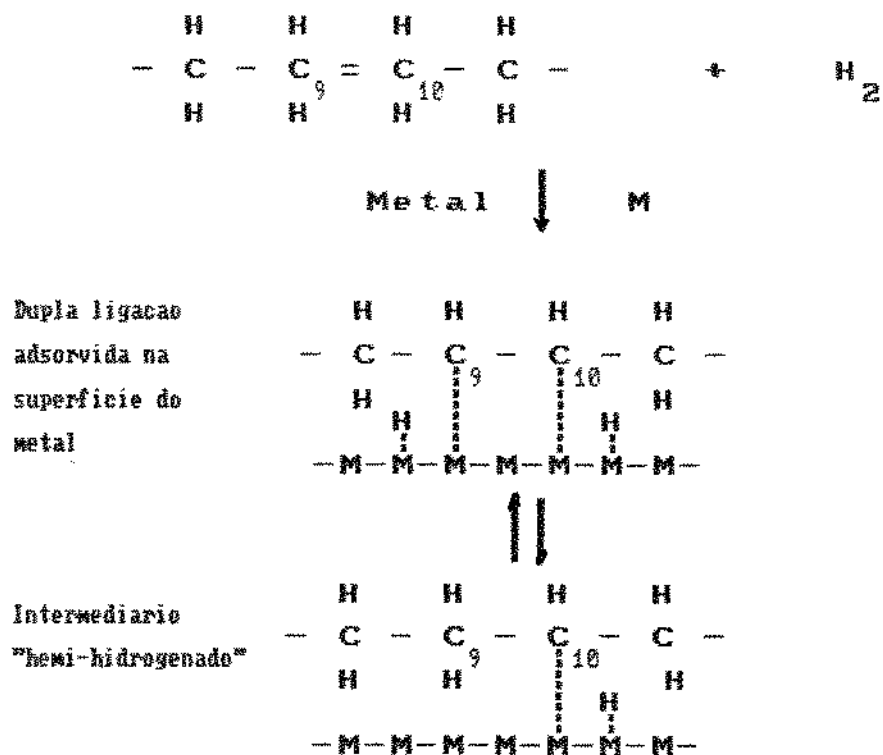


Figura 3 . Mecanismo de adsorcao de hidrogenio e dupla ligacao presente na cadeia de acido graxo monoinsaturado, a superficie do metal
Fonte: PATTERSON (1983)

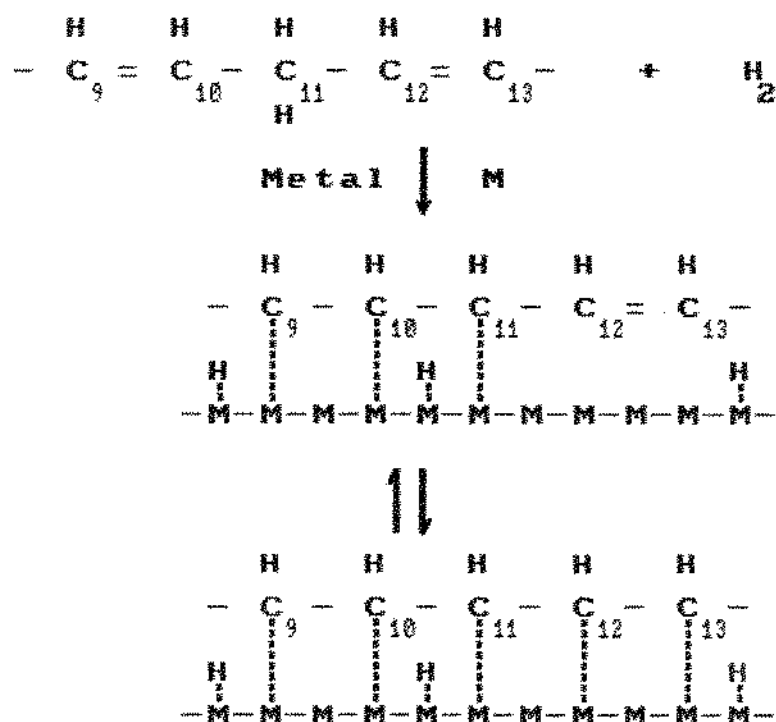


Figura 4 . Mecanismo de adsorcao de hidrogenio e duplas ligacoes de acido graxo diinsaturado, a superficie do metal (PATTERSON, 1983).

c - um átomo H* é perdido pelo carbono 11 e forma-se uma dupla de configuração cis nos carbonos 10 e 11 (isômero posicional);

d - uma espécie atômica é perdida pelo C11 e uma ligação trans é formada entre C10 e C11 e, em seguida, dessorvida (isômero posicional e geométrico);

e - C10 captura um H* e a dupla, então saturada, é dessorvida.

Supondo-se que inicialmente o C10 capture um H* antes que o 9, comparáveis possibilidades ocorrerão em relação ao último, exceto no caso do isômero posicional que se formará nos carbonos 8 - 9.

Existe algum consenso de que a hidrogenação ocorre via conjugação. Então, a taxa na qual a isomerização ocorre é muito mais alta que a adição de um segundo H* no intermediário hemi-hidrogenado (ALBRIGHT, 1985).

A sequência de eventos a seguir (Figura 4) serão possíveis quando duas duplas ligações estão presentes numa cadeia de ácido graxo, nos carbonos 9 - 10 e 12 - 13, de configuração cis:

a - a dupla em C9 - C10 encontra-se adsorvida na superfície do metal;

b - um H* do instável grupo metilênico intermediário pode ser perdido e o C11 liga-se à superfície do metal;

c - a dupla 12 - 13C, em sequência, também pode ser adsorvida.

Neste momento o ácido estará ligado à superfície com 5 átomos de carbono. Se o carbono 9 capturar um H*, um sistema conjugado com duplas em 10 e 12 poderá ser formado. Se for o C13 a capturar o H*, a dupla conjugada estará em 9 - 11. Estas duplas poderão ter configuração cis ou trans e poderão ser hidrogenadas (COENEN, 1981; PATTERSON, 1983; DRAGUEZ DE HAULT & DEMOULIN, 1984; ALBRIGHT, 1985)

A hidrogenação com catalisador de níquel e platina ocorre diretamente e via conjugação, enquanto que no caso do cobre, acredita-se que se verifique através do último mecanismo (SCHOLFIELD, 1972). Já que dienos conjugados são os principais produtos da hidrogenação do linolenato com cobre, enquanto que apenas traços de conjugados são produzidos por níquel e platina. Indicando que sua seletividade superior em relação a outros metais deve ser devida a diferenças de mecanismo de reação (KORITALA et alii, 1970).

Muitos investigadores concordam que há uma relação entre seletividade e migração de duplas ligações e que obtenção de seletividade de sistemas inicialmente não conjugados depende da isomerização para conjugação. Migração de duplas não conjugadas para sistemas conjugados é provavelmente necessário, mas não suficiente para alta seletividade, já que o catalisador além da habilidade de isomerizar, deve ter habilidade de hidrogenar seletivamente os sistemas conjugados (RYLANDER, 1970).

2.4.2 TRANSFERENCIA DE HIDROGENIO

A hidrogenação catalítica é, sem dúvida, um fenômeno químico, mas seu comportamento é governado, em grande extensão, pelo fenômeno físico da difusão. O processo de transferência de massa desempenha um papel dominante na hidrogenação e sem entendê-lo não se pode compreender o processo como um todo.

O hidrogênio, disperso como bolhas, deve dissolver-se no óleo para atingir a superfície do catalisador. As bolhas, movendo-se através do mesmo em movimento turbulento, são envolvidas por uma camada de óleo estagnada, através da qual o hidrogênio dissolvido deve migrar por difusão molecular. Ao atingir a partícula do catalisador, encontra uma outra camada de óleo estagnada que a envolve e que também deve ser ultrapassada para que o hidrogênio possa ser adsorvido na superfície do metal. Existem então, duas etapas de difusão que atuam como resistência à transferência de massa: transferência do hidrogênio através da interface gás/líquido, chamada de "resistência da bolha" e a transferência do hidrogênio e dos triglicerídios através da camada laminar do óleo no sistema de poros do catalisador, até atingir a superfície do metal, conhecida como "resistência do catalisador" (COENEN, 1981).

O transporte difusional através dos dois filmes de óleo estagnados, requer um gradiente de concentração proporcional à taxa de transporte, o qual é igual a taxa de hidrogenação. Pela figura 5 verifica-se que a concentração na interface gás/óleo (" C_{bf} ") resulta de uma redução da concentração de hidrogênio na bolha de gás, do valor de saturação " C_o " para " C " (concentração de hidrogênio no óleo). Em

cada etapa de resistência à transferência de massa, ocorre queda na concentração de hidrogênio. A concentração de gás dissolvido próximo à superfície do níquel é apenas uma fração da concentração de saturação a uma certa pressão aplicada. Esta concentração de hidrogênio disponível para a reação química depende das condições de processo. Já que, agitação favorece dispersão do gás no óleo e com seu aumento, uma maior área interfacial se formará, através da qual a difusão poderá ocorrer. Em consequência, a concentração de hidrogênio dissolvido será maior. Pressão maior terá o mesmo efeito, proporcionando um aumento em todas concentrações da figura 5, mas que se reduzem com aumento da concentração de catalisador, a uma dada pressão aplicada (COENEN, 1981).

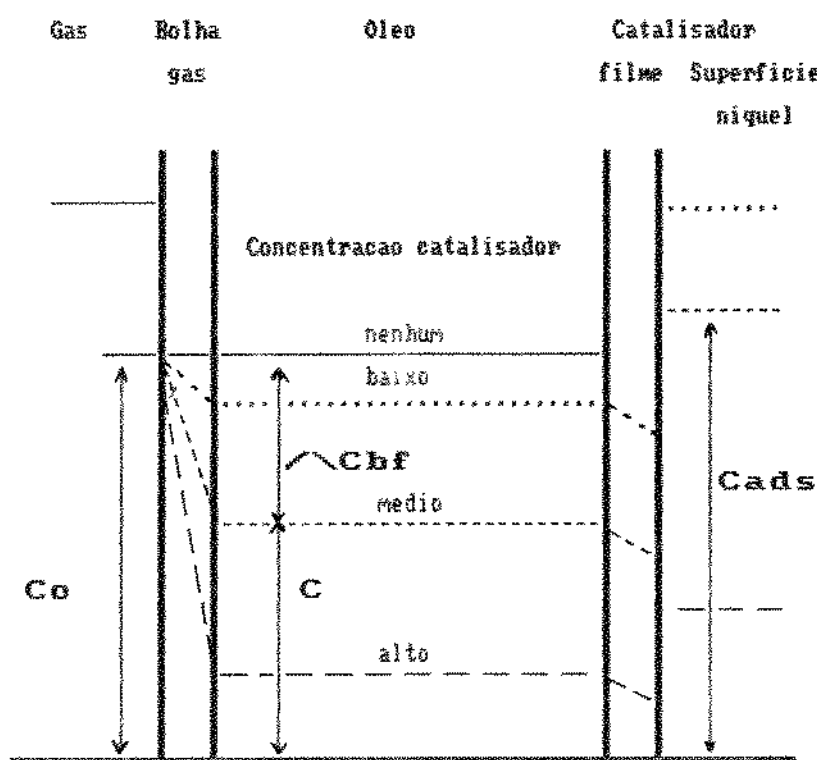


Figura 5. Concentração de hidrogênio à diferentes concentrações de catalisador, onde: " C_o " - concentração de hidrogênio na bolha de gás; " C_{bf} " - Conc. de hidrogênio no filme da bolha de gás; " C " - Conc. de hidrogênio no óleo; " C_{ads} " - conc. de hidrogênio na superfície do metal (Fonte: COENEN, 1981).

2.4.3 DISPONIBILIDADE E DEMANDA DE HIDROGÊNIO

De acordo com FURI (1978), as reações que ocorrem durante a hidrogenação são controladas por dois fatores primários aos quais, STINGLEY & WROBEL (1961) chamaram de **disponibilidade e demanda**. A demanda de hidrogênio pode ser definida como a taxa potencial na qual as duplas insaturadas combinam com o hidrogênio resultando na hidrogenação. É controlada pela cinética da reação, quando as resistências à transferência de massa nas interfaces gás/líquido e líquido/sólido são desprezíveis. A disponibilidade de hidrogênio, por sua vez, é dependente das taxas de transferência de massa nas duas interfaces e controla o curso da reação de hidrogenação. Para um dado conversor, a hidrodinâmica das fases gás/líquido e líquido/sólido é fixa devido aos desenhos do reator, agitador e dispersor de hidrogênio. Fixando-se a velocidade de agitação, apenas temperatura, pressão e concentração de catalisador serão as variáveis de processo a governar a disponibilidade e demanda de hidrogênio, durante a reação de hidrogenação.

Inicialmente, quando um ácido graxo insaturado se aproxima da superfície do níquel, se ligará à mesma por uma das duplas ligações, isto é, com dois átomos de carbono. Se a cobertura de hidrogênio ou disponibilidade na superfície do metal for alta, não haverá tempo nem espaço para que o polinsaturado ligue-se com mais de uma dupla. Neste caso a diferença entre as forças de adsortividade de um polinsaturado e um monoinsaturado será baixa. A dupla adsorvida será hidrogenada rapidamente, resultando em baixa seletividade e isomerização. Se entretanto, a disponibilidade de hidrogênio for baixa, um ácido

linoleico adsorvido encontrará tempo para perder uma espécie H^* do seu lábil grupo metilênico, tornando-se ligado ao níquel com três átomos de carbono. Então, a segunda dupla também poderá ser adsorvida. Se esta situação prevalecer, a diferença de forças de ligação entre os ácidos oleico e linoleico será vastamente diferente, resultando na monopolização da superfície pelo polinsaturado adsorvido. Neste caso, portanto, onde a disponibilidade ou cobertura de hidrogênio é baixa, seletividade e isomerização serão altas (COENEN, 1981; ALLEN, 1981; PATTERSON, 1983).

2.4.3.1 Influência das condições de reação na seletividade e na isomerização

Fatores os quais diminuem a disponibilidade de hidrogênio na superfície do metal, como baixa pressão, alta temperatura, baixa rotação e grande carga de catalisador, levam a alta seletividade e isomerização específicas; aqueles que aumentam a disponibilidade, como alta pressão e grau de agitação e baixa temperatura e carga de catalisador, diminuem a seletividade e a isomerização. A seletividade triglicerídica move-se em paralelo com S (seletividade linoleica) e S_I (isomerização específica), de acordo com a disponibilidade de hidrogênio (ALLEN, 1978, 1981; COENEN, 1976, 1981) (Tabela 2):

Entretanto, a um dado grau de agitação e alta carga de catalisador, um aumento na concentração deste último leva a um decréscimo de seletividade (ALLEN, 1978).

Tabela 2. Influência das condições de processo no hidrogênio dissolvido próximo à superfície do níquel, na seletividade linoleica (S_I) e na isomerização específica (Si).

		Efeito na:		
		H ₂	S _I	Si
Aumento da:				
Aumento na disponibilidade	Pressão	+	-	-
	agitação	+	-	-
Aumento na demanda	Temperatura	-	+	+
	Concent. Catal.	-	+	+
	Atividade Catal.	-	+	+
	Insat. do óleo	-	+	+

Fonte: COENEN (1976, 1981)

2.4.3.2 Influência das condições de reação na atividade

De acordo com ALLEN (1978) e COENEN (1981), a atividade de um catalisador aumenta proporcionalmente com:

- pressão de hidrogênio aplicada;
- temperatura;
- velocidade de agitação;
- concentração de catalisador.

O aumento de pressão aumenta a cobertura de hidrogênio na superfície do catalisador, aumento de temperatura provoca aumento na

taxa de reação química, uma maior agitação provoca maior dispersão de hidrogênio e aumentando-se o catalisador, aumenta-se a área superficial de níquel onde a reação ocorre.

PURI(1978) e RAY & CARR (1985) reportaram modelos matemáticos, que consistiam em equações polinomiais que relacionava a taxa de reação (variação do índice de iodo/ tempo de reação), com as condições de processo e índice de iodo atingido, sendo que a dependência maior era com relação à temperatura, pressão e agitação.

2.5 CATALISADORES E CATALISE

Metais que exibem algum grau de atividade catalítica foram classificados por JOHNSON (1972), de acordo com orientação e ocupação dos elétrons nos orbitais "d" que se estendem acima da superfície do metal (Tabela 3). Há uma maior expectativa de formação de complexos entre olefinas e metais da classe III em relação a classe II, que resulta na sua predominância na hidrogenação industrial. Considerações de atividade, custo, disponibilidade e necessidade de conservação durante manipulação reduzem fortemente a escolha em escala industrial.

Tabela 3. Classificação de metais com atividade catalítica

Classe I	-	W	Mo						
Classe II	-	Rh	Ir	Ru	Os	Ti	Re		
Classe III	-	Fe	Co	Ni	Pd	Pt	Cu	Ag	Au
Classe IV	-	Zn	Ga	Cd	Ge	In	Sn	Pb	

Fonte: JOHNSON (1972)

O catalisador de níquel é o maior, senão o único de importância na hidrogenação industrial, enquanto que o paládio e o cobre tem sido extensivamente investigados (ALBRIGHT, 1985).

São classificados dois tipos de catálise: heterogênea e homogênea.

2.5.1 CATALISE HOMOGÊNEA

Na catálise homogênea catalisador e óleo existem numa fase única. Neste sistema o catalisador dito homogêneo funciona como moléculas individuais, que são prontas e uniformemente distribuídas através do óleo. A hidrogenação com estes catalisadores tem sido conduzida em escala de laboratório por aproximadamente 50 anos, mas sem aplicação prática devido ao seu alto custo, baixa atividade, difícil manipulação, dificuldades de separação do óleo e despesas de recuperação do catalisador (FRANKEL, 1977; GRAY & RUSSELL, 1979).

2.5.2 CATALISE HETEROGÊNEA

Na catálise heterogênea, a qual é mais comumente usada na indústria, os reagentes estão presentes em três estados físicos diferentes. O catalisador é um sólido mantido disperso no óleo pela agitação, em cuja superfície ocorre a hidrogenação (GRAY & RUSSELL, 1979).

O uso de metais puros em catálise heterogênea é incomum. Em alguns casos os metais finamente divididos (catalisadores produzidos pelo método de redução úmida) ou ligas metálicas podem ser usados

(catalisadores do tipo "Raney nickel"). Catalisadores industriais são geralmente, metais em estado oxidado dispersos em suporte refratário como terra diatomácea, sílica, alumina ou carvão e reduzidos "in situ". Depois, as partículas do catalisador são dispersas em gordura hidrogenada na ausência de ar e resfriado na forma de pastilhas ou lâminas (catalisadores produzidos por redução seca) (DAFLER, 1977).

2.5.2.1 Características requeridas para catalisadores heterogêneos

A hidrogenação pode ser realizada em processo contínuo ou por batelada, com leito fixo ou com catalisador disperso no óleo. O processo por batelada com catalisador disperso permanece como o mais utilizado industrialmente. Isto implica que o mesmo não deve oferecer dificuldades na sua separação do óleo após hidrogenação, deve ainda, oferecer facilidade de acesso às moléculas de triglicerídio à superfície catalítica, ser pouco sensível ao ataque químico (envenenamento) ou degradação mecânica, já que a durabilidade permite reuso e conseqüentemente, grande economia. Felizmente, todos esses requisitos podem ser encontrados quando metal é distribuído em suporte poroso, o qual proporciona ao mesmo tempo, partícula de tamanho suficiente para permitir rápida filtração e grande proporção de poros largos, para fácil trânsito de moléculas do triglicerídio (PATTERSON, 1983).

2.5.2.2 Estrutura do catalisador heterogêneo

De acordo com BEASLEY et alii (1979) a maior eficiência na utilização do metal e menor custo se dá através do espalhamento ou dispersão de partículas menores possíveis do metal sobre o suporte. Uma otimização da utilização do metal é atingida na prática com o uso de partículas de suporte de 1 a 10 μm de diâmetro. Enquanto a área superficial destas partículas são da ordem de alguns m^2 , os produtores de suporte são capazes de aumentá-la para 100 a 1500 m^2/grama , fazendo partículas porosas. A figura 6 mostra o interior de uma partícula onde existem poros extremamente estreitos de 5 a 25 $\text{\AA}$ de diâmetro, que são conhecidos como microporos, os quais contribuem para maior área superficial do suporte. Os microporos estão conectados aos macroporos (75 a 10.000 $\text{\AA}$) através de poros intermediários de 25 a 75 $\text{\AA}$. A forma do poro é uma característica do suporte, sendo ocasionalmente cilíndrica. No carvão, a forma predominante é de fendas mas o formato de garrafa também é encontrado.

COENEN (1969) distinguiu três tipos de poros:

- aqueles com diâmetro menor que 20 $\text{\AA}$, os quais são inativos, pois os triglicerídios não podem difundir-se dentro deles, já que estas moléculas tem diâmetro de 15 $\text{\AA}$ (se consideradas como esferas);
- poros com diâmetro de 100 $\text{\AA}$ ou mais, que permitem fácil difusão, para os quais existe boa correlação entre atividade do catalisador e área superficial ocupada pelo níquel;
- poros de 20 a 100 $\text{\AA}$ onde a difusão é restrita.

O mesmo autor sugere ainda que provavelmente 30% da superfície possa ser recoberta por triglicerídios, deixando o restante para ser

ocupado pelo hidrogênio, se disponível.

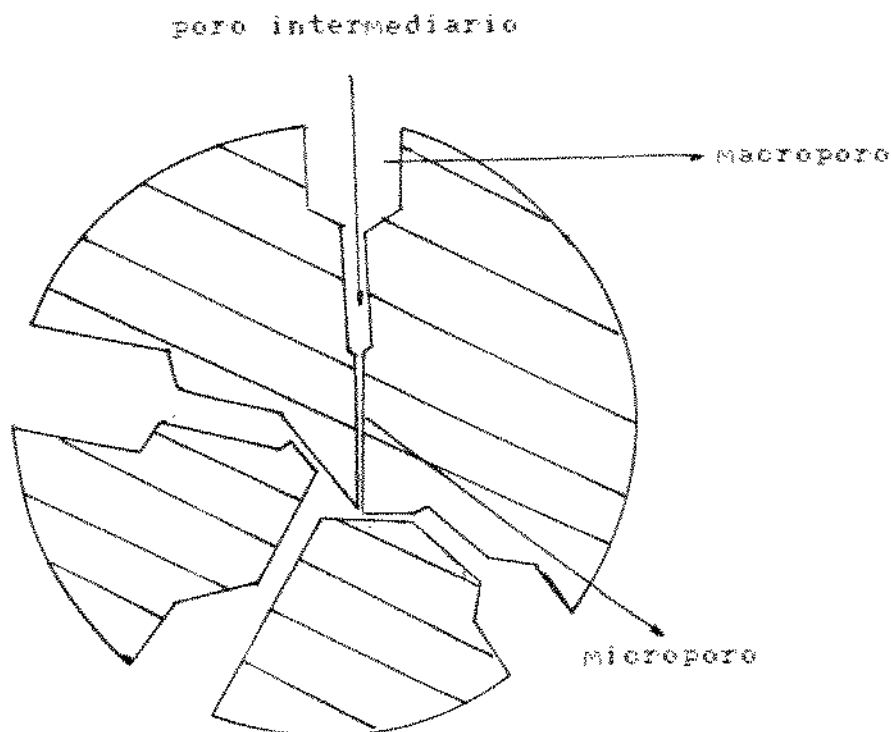


Figura 6 . Representação da estrutura de poros de partícula de catalisador (Fonte: BEASLEY et alii, 1979).

As partículas do suporte podem ser modificadas para se obter diferentes tamanhos de poros e geometrias de superfície, os quais tem efeito na seletividade, isomerização e cinética. Para isso, existem vários métodos de mudança de geometria de superfície, incluindo tamanho dos poros e rugosidade, além da utilização de diferentes suportes e métodos de produção. O catalisador pode ainda, ser tratado com enxofre para se obter altos níveis de isomerização, em detrimento da sua atividade (ALBRIGHT, 1985).

2.5.2.3 Produção de catalisadores heterogêneos

Podem ser produzidos pelos métodos de redução seca ou úmida. O sulfato de níquel é o sal mais usado como ponto inicial da produção destes catalisadores de níquel, nos quais uma pequena quantidade de enxofre (0,3 % S/Ni) está presente no produto final. Outros sais de níquel, como cloreto e nitrato também podem ser usados (PATTERSON, 1983).

Se as partículas obtidas através do processo de redução úmida, forem aquecidas por longo tempo tornam-se difíceis de filtrar. Assim, os catalisadores mais modernos são produzidos por redução seca, pois seu tamanho de partícula permite rápida filtração sem partículas coloidais no óleo e podem ainda, conter outro metal como promotor (ALLEN, 1978).

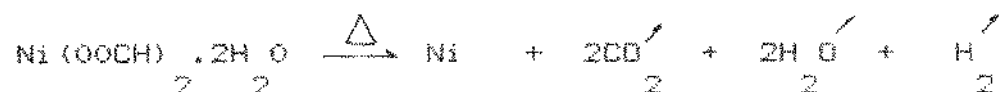
a) Redução seca

Solução de sulfato de níquel e álcali (carbonato, bicarbonato ou hidróxido de sódio) são mantidas sob agitação em temperatura abaixo do ponto de ebulição, onde terra diatomácea está presente como fonte de sílica. A solução quente é filtrada e a torta lavada para remover os sulfatos tanto quanto possível. O complexo níquel-silicato contém óxido ou carbonato de níquel. Quando a lavagem estiver completa, a torta de filtração estará com 60% de água e deverá ser seca até 5% de umidade. A redução é realizada submetendo-se o pó seco a temperaturas de 430 a 500 °C, com hidrogênio em contra-corrente, onde provavelmente 60% do níquel será reduzido a metal. O pó então, é protegido por uma gordura totalmente hidrogenada, ainda em atmosfera de hidrogênio e depois

convertida em pastilhas ou lâminas por resfriamento (PATTERSON, 1983).

b) Redução úmida

Este método baseia-se na decomposição de formiato de níquel à alta temperatura, produzindo níquel metálico. Tendo baixa solubilidade em água, o formiato de níquel $[\text{Ni}(\text{OOCH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ é facilmente obtido e separado pela adição de formiato de sódio à solução de sulfato de níquel. Quando filtrado, os cristais são lavados com um mínimo de água fria para remover os sulfatos e então são secos. O formiato também pode ser obtido por adição direta de ácido fórmico ao hidróxido ou carbonato de níquel. Os cristais ficam sob agitação com aproximadamente 2 vezes seu peso em óleo, sob corrente de hidrogênio. Aumenta-se gradualmente a temperatura até 250 °C, onde ocorre a redução, de acordo com a seguinte reação de decomposição:



Se a redução é violenta ou rápida uma grande proporção de partículas menores que 1 µm se formará, que apesar de alta atividade, são menos duráveis. Temperaturas acima de 255 °C causam danos ao catalisador. Terra diatomácea pode ser adicionada quando a mistura for resfriada a 90 °C, para auxiliar as etapas de filtração. Catalisador produzido por redução úmida com coadjuvante de filtração é disponível na forma de lâminas (PATTERSON, 1983).

2.5.2.4 Desempenho de catalisadores heterogêneos

a) Catalisadores de níquel

Níquel, cobre e paládio são os mais usados como espécies ativas em catalisadores heterogêneos para hidrogenação parcial de óleos comestíveis. Entretanto a escolha da indústria tem recaído no níquel devido a sua disponibilidade, baixo custo e natureza inerte desse metal no óleo (GRAY & RUSSELL, 1979; DRAGUEZ DE HAULT & DEMOULIN, 1984; ALBRIGHT, 1985).

De acordo com COENEN (1976) a hidrogenação com catalisador de níquel é muito versátil. Pela mudança nas condições de processo, a seletividade pode ser controlada e o ponto final pode ser escolhido, resultando num número virtualmente infinito de diferentes produtos hidrogenados, partindo-se de uma mesma matéria-prima. No entanto, tem limitações bem definidas:

- tem pequena preferência pelo linolênico em relação ao linoleico, para que o primeiro seja eliminado, por razões de estabilidade, uma parte considerável de linoleico será sacrificada;
- sua seletividade linoleica não é absoluta, como no caso do cobre, assim, ácido esteárico poderá ser formado desde o início da reação;

- a seletividade linoleica e isomerização são paralelas. É impossível hidrogenar seletivamente com baixo teor de trans: que aliado ao ácido esteárico formado, dificultam a produção de óleos de fritura líquidos.

b) Catalisadores de cobre

Catalisadores contendo cobre, como cobre/Cr₂O₃ e cobre em sílica reduzem seletivamente o ácido linolênico do óleo de soja, com pequeno decréscimo de linoleico e sem aumento de esteárico. Infelizmente estes catalisadores são muito menos ativos que os de níquel. Na mesma proporção que este último é usado, o cobre gera uma reação muito lenta e a altas concentrações aumenta muito o custo da hidrogenação, além de ser muito mais sensível ao envenenamento (MOULTON et alii, 1973).

Valores típicos de seletividade linolênica dos catalisadores industriais de níquel são de 2 a 3 e a atividade corresponde a 200 litros H₂ / hora/grama de níquel. Correspondentes valores de cobre são de 7 a 12 e 40 litros H₂ / h/g de cobre (JOHANSSON & LUNDIN, 1979).

c) Catalisadores de metais nobres

Incluem-se neste grupo elementos como: platina, rutênio, ródio, paládio, ósmio e irídio. Em geral, catalisadores desses metais são mais ativos, formam mais isômeros trans que os catalisadores de níquel, sem apresentar vantagens na seletividade, durante hidrogenação do óleo de soja (AHMAD et alii, 1979; CECCHI et alii, 1979; GRAY &

RUSSELL, 1979; RAY, 1985).

Considerações econômicas restringem o uso desses metais nobres que ficam limitados ao paládio com ou sem adição de um promotor (pequenas quantidades de outros metais adicionados ao catalisador). Paládio e rutênio são similares em preço, mas os outros são muito mais caros. O primeiro tem sido estimado como 30 a 100 vezes mais ativo que o níquel. Os maiores problemas técnicos relacionados ao seu uso são: alto teor de trans formado e a questão dos venenos presentes nos óleos. Como a quantidade necessária é pequena, a matéria-prima deve ser livre de venenos, para não inutilizar o catalisador. E ainda, a planta deve ser alterada para se recuperar pequenas quantidades do mesmo (RYLANDER, 1970).

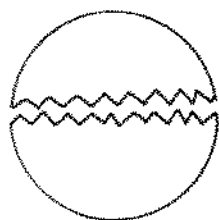
2.5.3 INFLUENCIA DO CATALISADOR NA ATIVIDADE E SELETIVIDADE

A técnica de preparação do catalisador, formulação, tamanho de partícula e poros e tipo de suporte são importantes na determinação da atividade e seletividade da reação (GRAY & RUSSELL, 1979; ALBRIGHT, 1985).

A natureza do catalisador afeta mais drasticamente a seletividade que as condições de processo, pois um catalisador não seletivo, mesmo que sob condições reconhecidamente seletivas, ainda produzirá uma reação não seletiva (BECKMANN, 1983).

2.5.3.1 Efeito do tamanho de partícula

Um catalisador deve exibir alta atividade e seletividade e é essencial que filtre rapidamente. Estas características necessárias para um bom desempenho industrial são incompatíveis. Um catalisador muito seletivo deve ter poros largos e rasos, o que implica em pequenas partículas, que também são vantajosas para alta atividade e resistência a venenos. Entretanto trazem dificuldades na filtração. Uma partícula de 50 μm tem o mesmo volume que 4630 partículas de 3 μm e estas possuem 17 vezes mais área superficial que as de 50 μm (BECKMANN, 1983) (Figura 7).



50 μm



3 μm

Baixa atividade
Baixa seletividade
Filtração rápida
Difusão lenta dos
triglicerídios nos poros

alta atividade
alta seletividade
filtração lenta
difusão rápida (alta taxa de
transferência de massa)

Figura 7. Efeito do tamanho de partícula do catalisador na atividade, seletividade e filtrabilidade (BECKMANN, 1983).

EL SHATTORY et alii (1980) comparou o desempenho de seis catalisadores de níquel onde, o mais ativo era também mais seletivo e que produzia mais isômeros trans, entretanto levou um tempo consideravelmente maior na filtração, em relação aos demais, concordando com BECKMANN (1983).

2.5.3.2 Efeito da área superficial de partícula

A partícula de catalisador tem uma área superficial de 200 a 600 m^2/grama , na qual 20 a 30% é cataliticamente ativa (PATTERSON, 1983).

Não existe correlação entre atividade do catalisador e área ocupada pelo metal, a não ser quando se considera apenas a área superficial presente nos poros maiores que 25 Å, já que em poros menores o triglicerídio não pode se difundir (COENEN, 1981). Dobrando-se a área superficial ocupada pelo metal, frequentemente a atividade aumenta 10 a 20%, podendo ocorrer até mesmo uma redução (BEASLEY et alii, 1979).

2.5.3.3 Efeito da estrutura dos poros do catalisador

O fator que determina a seletividade é o tempo de residência do triglicerídio nos poros do catalisador, predominando sobre o efeito das variáveis de processo. Se o tempo de residência for longo, também será grande a probabilidade de ocorrer conjugação, isomerização e hidrogenação (Figura 8) (BECKMANN, 1983).

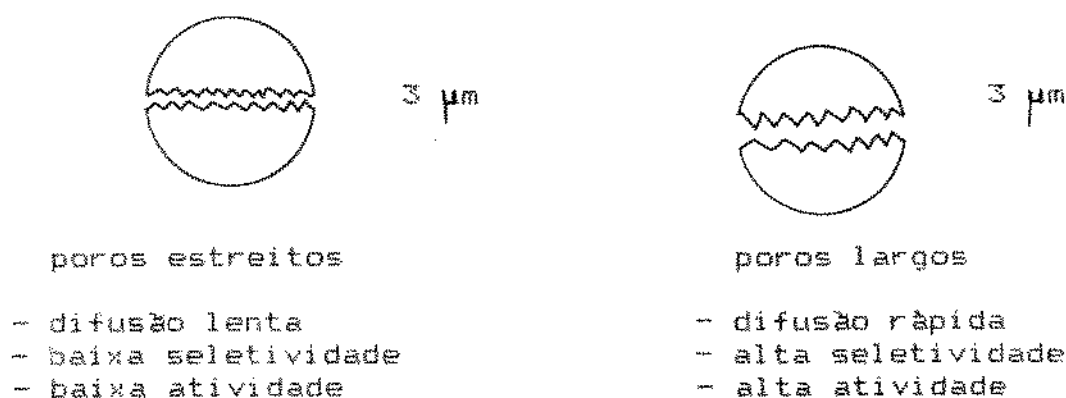


Figura 8 . Efeito do tamanho dos poros do catalisador na atividade, seletividade e difusão (BECKMANN, 1983).

2.5.3.4 Efeito do tamanho dos cristais de níquel, relação Ni/NiO e do método de produção

DAFLER (1977) comparou doze catalisadores comerciais de níquel produzidos através de redução seca e úmida, quanto à: tamanho de cristal de níquel, valores de relação entre níquel metálico e óxido de níquel, em relação à atividade e seletividade. O tamanho do cristal variou de 44 até 150 Å e a relação Ni/NiO esteve entre 1,5 a 13. Não foi encontrada correlação entre atividade, seletividade com relação ao tamanho de cristal, valores de Ni/NiO e o método de produção, provavelmente devido à diferenças na microestrutura do catalisador.

2.5.4 VENENOS DE CATALISADOR

Os "venenos", ou seja, substâncias que afetam o desempenho dos catalisadores estão presentes principalmente no próprio óleo. Portanto, etapas anteriores à hidrogenação, como degomagem, neutralização e branqueamento são de fundamental importância, já que reduzem significativamente os teores desses contaminantes. Contudo, quantidades residuais desses "venenos" ainda afetam a hidrogenação. Os principais contaminantes provenientes do óleo são: compostos sulfurados, compostos de fósforo, ácidos graxos livres, sabões e produtos provenientes da oxidação do próprio óleo. Os compostos contendo enxofre estão presentes principalmente em óleos de sementes de *cruciferae* (DROZDOWSKI & ZAJAC, 1977, 1980).

HASTERT (1988) classificou as impurezas presentes nos óleos, que exercem algum efeito nos catalisadores de hidrogenação, nos seguintes grupos:

- i - venenos - substâncias que reagem quimicamente com o níquel.
Exemplo: enxofre e halogênios;
- ii - inibidores - bloqueiam a entrada dos poros do catalisador.
Exemplo: fosfatídios e sabões;
- iii - desativadores - decrescem a taxa de hidrogenação por reação com cristais de níquel, como a água e os ácidos graxos livres.

Na literatura, em geral, essas denominações são utilizadas como sinônimos.

De acordo com GARIBAY (1981), se os fosfatídios não forem removidos do óleo, envenenam o catalisador e precipitam às altas

temperaturas de hidrogenação e desodorização, escurecendo o óleo e provocando entupimento dos filtros, dificultando a etapa de filtração. Os sabões reagem com níquel formando sabões do metal e reduzindo o níquel disponível. A umidade inativa o catalisador e pode promover formação de ácidos graxos livres por hidrólise dos triglicerídios.

OTTESEN (1971) quantificou o efeito de várias impurezas no envenenamento do catalisador de níquel (Tabela 4):

Tabela 4 . Efeito do envenenamento do níquel por 1 ppm de várias impurezas

Impureza	% de níquel envenenado	impureza típica do óleo de:
Enxofre	0,004	colza e canola
Fósforo	0,0008	soja
Bromo	0,00125	anchova
Nitrogênio	0,0014	sebo bovino

Fonte: OTTESEN (1971)

COENEN (1976) calculou que 5 mg de enxofre/Kg de óleo envenena 13 m^2 de superfície de níquel. Partículas de metal de $5 \text{ }\mu\text{m}$ tem uma área de $0,15 \text{ m}^2$ /grama. Para se obter 13 m^2 de superfície de níquel e adsorver o veneno, seriam necessárias 87 gramas de níquel/1000 gramas de óleo, ou quase 9% de metal na hidrogenação. Entretanto espalhando-se os cristais de níquel em material poroso, uma superfície de metal de 50

a $100 \frac{\text{m}^2}{\text{grama}}$ pode ser atingida numa área de superfície total de 200 a $600 \frac{\text{m}^2}{\text{grama}}$ e ainda, uma partícula porosa de $10 \mu\text{m}$ pode conter um milhão de cristais de níquel.

2.5.4.1 Efeito dos venenos na atividade do catalisador

DROZDOWSKI & ZAJAC (1977, 1980) estudaram o efeito da adição de vários venenos na hidrogenação do óleo de soja (pressão atmosférica, 160°C , 0,1% de níquel e 2700 rpm), com três catalisadores diferentes: Nysel DM3 (com suporte), RCH 55/5-FS (com suporte) e catalisador 533 sem suporte, tipo formiato. Através da análise da cinética de reação, observaram que quando se adicionou um veneno (alil isotiocianato, fosfolípidios, sabões e ácidos graxos livres) a taxa de reação caiu imediatamente; no caso do alil isotiocianato, a reação parou por um certo período de tempo, chamado "período de indução". Isto provou que os inibidores foram adsorvidos na superfície do metal imediatamente após sua introdução no sistema. Em alguns casos, após a redução da taxa de reação, observou-se subsequente aceleração, que pode resultar de um processo de "desenvenenamento" da superfície do catalisador. No caso do enxofre quando a reação parou, sugeriu que todos os centros ativos da superfície do metal foram bloqueados. As mudanças na cinética da reação com níquel parcialmente envenenado depende do catalisador, do inibidor e da quantidade introduzida no óleo.

2.5.4.2 Efeito dos venenos na seletividade e isomerização

OTTESEN & JENSEN (1980) quantificaram a formação de isômeros trans e seletividade quando fôsforo (como lecitina) foi adicionada na hidrogenação do óleo de soja, em condições mediamente seletivas, até um

Índice de iodo de 67 (tabelas 5 e 6):

Tabela 5. Efeito da adição de fósforo na composição de ácidos graxos e isômeros trans, na hidrogenação do óleo de soja.

ppm de fósforo	Ácido graxo				isômeros trans
	18:0	18:1	18:2	18:3	
0	15,7	69,8	3,6	0	49
4	18,0	65,2	5,9	0	41
8	33,0	41,8	13,8	0,5	24

Fonte: OTTESEN & JENSEN (1980)

Tabela 6. Efeito da adição de fósforo no ponto de fusão e no conteúdo de gordura sólida (SFC) no produto hidrogenado de soja

ppm fósforo	ponto de fusão	SFC	SFC
	(slip point °C)	a 20 °C	a 30 °C
0	42,5	63	32
4	47,5	54	30
8	59,0	54	43

Fonte: OTTESEN & JENSEN (1980)

A presença de fósforo bloqueou a entrada dos poros impedindo a saída dos triglicerídios, o que resultou num maior grau de saturação, diminuindo a seletividade, que pode ser constatada pelo aumento do

conteúdo de Ácido esteárico e ainda, reduzindo a isomerização, com redução do teor de isômeros trans.

Durante a hidrogenação do óleo de soja com adição de alil isotiocianato, mais duplas ligações de configuração trans foram formadas, em comparação com a reação sem o mesmo. Isto poderia ser explicado pela formação do composto NiS_3 (sulfeto de níquel), que é o que ocorre com catalisadores tratados com enxofre e que são caracterizados por alta isomerização geométrica (DROZDOWSKI & ZAJAC, 1980).

Devido a interação entre o hidrogênio e compostos contendo enxofre na superfície do catalisador, o enxofre é liberado tornando-se disponível para reação química com níquel. Essa reação inibe a capacidade do mesmo de adsorver e dissociar hidrogênio, reduzindo a atividade do catalisador. Como a habilidade do níquel de hidrogenar é reduzida, a sua tendência para promover a isomerização aumenta. Este fenômeno tem sido usado pelos produtores de catalisadores para se obter um produto com alto teor de trans, tratando-se o catalisador com enxofre. A principal característica dessa gordura hidrogenada é ter alto ponto de fusão a um alto índice de iodo e uma curva de sólidos com queda abrupta, que é requerida para substitutos de manteiga de cacau (BECKMANN, 1983). Ocorrendo, em paralelo um aumento de seletividade linoleica e triglicerídica (COENEN, 1976).

2.6 OLEO DE SOJA

A composição típica do óleo de soja é apresentada na tabela 7:

Tabela 7 . Composição de ácidos graxos do óleo de soja.

Ácido graxo	composição de ácido graxo (%)	
	faixa	média
Saturados		
láurico	-	0,1
mirístico	< 0.5	0,2
palmitico	7 - 12	10,7
esteario	2 - 5.5	3,9
araquídico	< 1.0	0,2
behênico	< 0.5	-
Total saturados	10 - 19	15,0
Insaturados		
palmitoleico	< 0.5	0,3
oleico	20 - 50	22,8
linoleico	35 - 60	50,8
linolênico	2 - 13	6,8
eicosenbico	< 1.0	-
Total insaturados	-	80,7

Fonte: ERICKSON (1983)

De acordo com o **Codex Alimentarius** (1982) índice de iodo para óleo de soja está na faixa de 120 a 143, enquanto o índice de refração a 40 °C varia de 1,4660 a 1,4720. De acordo com FORMO (1979) o índice de refração aumenta com número de insaturações presentes nas cadeias dos ácidos graxos e com aumento das conjugações.

De acordo com MOUNTS (1980), óleo de soja para hidrogenação deve ser refinado, branqueado, seco e com teor de sabões abaixo de 25 ppm. Enquanto GARIBAY (1981), reporta que a fim de se hidrogenar satisfatoriamente, óleo de soja deve ser bem refinado, branqueado, seco, livre de gomas e peróxidos e o teor de sabões não deve exceder 20 ppm. No método de teste de atividade de catalisador da American Oil Chemist's Society (1989), óleo de soja a ser hidrogenado deve ter as seguintes especificações: menos de 0,1% de ácidos graxos livres, menos de 1,5 ppm de sódio (que corresponde a aproximadamente 20 ppm de oleato de sódio) e menos de 0,01% de fosfatídios, que corresponde a 3,33 ppm de fósforo. Para PURI (1980) os requerimentos para que o óleo de soja seja usado como matéria-prima para hidrogenação, são: menos de 0,1 % de ácidos graxos livres, menos de 0,1% de umidade, menos de 10 meq/kg. de peróxidos e menos de 6R de cor lovibond (5 1/4 ").

2.7 HIDROGÊNIO

O hidrogênio para hidrogenação deve ter grau de pureza de 99,5%. Este gás quando proveniente de hidrocarbonetos pode conter monóxido de carbono que aumenta a seletividade da reação, mas a um custo inaceitável, pois a atividade do catalisador é severamente afetada. A água e o H_2S também atuam como venenos, mas em menor grau e devem ser eliminados. O mercúrio pode ser um potencial contaminante do hidrogênio produzido eletroliticamente, que apesar de não afetar a seletividade, tem efeito deletério na atividade. Além dos venenos de catalisador potencialmente encontrados no hidrogênio, existem os diluentes. O nitrogênio e metano (provenientes de hidrocarbonetos) podem reduzir a taxa de hidrogenação pela redução da pressão parcial de hidrogênio no "headspace", mas sem efeito sobre o catalisador. A tabela 8 apresenta limites aceitáveis para impurezas presentes no hidrogênio proveniente de várias fontes (COENEN, 1976; PATTERSON, 1983; HASTERT, 1988).

Tabela 8. Composição aceitável do hidrogênio para hidrogenação

Hidrogênio	99,5% em base seca é facilmente obtido; 99,9% é comum
nitrogênio + metano	menos que 0,5%
vapor de água	menos de 0,1% volume/volume
monóxido de carbono	máximo de 0,05% volume/volume
mercúrio	máximo de $200 \mu\text{g Hg} / \text{m}^3 \text{H}_2$
enxofre	até 250 ppm de enxofre/Hidrogênio

Fonte: PATTERSON (1983)

2.8 PROCESSOS INDUSTRIAIS DE HIDROGENAÇÃO

Diferentes desenhos de reatores e processos são utilizados comercialmente para hidrogenação parcial de óleos e gorduras comestíveis. O processo pode ser por batelada com catalisador disperso no óleo em reatores do tipo "dead-end"; com reciclo de hidrogênio ou com reciclo de óleo; ou ainda, em processo contínuo com catalisador disperso ou com catalisador estacionário (ALBRIGHT, 1973, 1985; PURI, 1980; HASTERT, 1981, 1988).

2.8.1 PROCESSO DESCONTINUO

A maior parte das hidrogenações de óleos nos EUA e no resto do mundo são realizadas em "batch", cujas vantagens são (ALBRIGHT, 1973):

- baixo custo de operação;
- os conversores bem automatizados possuem bom controle da reação com produção de alta qualidade;
- podem produzir uma grande variedade de produtos parcialmente hidrogenados;
- são muito versáteis na obtenção de produtos de alta ou baixa seletividade e isomerização.

A operação mais comum é realizada por "batch" em conversores do tipo "dead end" e em menor escala, em reatores com reciclo de hidrogênio, sendo que os primeiros podem ter hidrogênio circulando

internamente (PURI, 1980; ALBRIGHT, 1985; HASTERT, 1988).

No conversor "dead end" o óleo é introduzido até 3/4 do volume interno. O sistema de vácuo é acionado para desaerar o óleo e prevenir a oxidação. O óleo é aquecido indiretamente até temperatura de reação, com vapor circulando na serpentina de tubos localizada dentro do reator. Uma dispersão de catalisador e óleo é bombeada para dentro do vaso, o vácuo é fechado e hidrogênio introduzido na parte inferior do mesmo através de um dispersor. Uma parte do hidrogênio dissolve no óleo e o restante acumula-se no espaço vazio (headspace). Esse hidrogênio acumulado também reage transferindo-se ao óleo pela turbulência. A agitação vigorosa por meio de uma turbina, mantém o catalisador disperso e o hidrogênio dividido em bolhas muito pequenas. Como a reação é exotérmica, o reator pode ser resfriado por água circulando nas mesmas serpentinas inicialmente usadas para aquecimento (Figura 9) (HASTERT, 1981, 1988; GARIBAY, 1981).

Em uma planta de hidrogenação típica, inclui-se o vaso para hidrogenação chamado de conversor, que recebe óleo, hidrogênio e catalisador (Figura 10). Está servido de energia elétrica para o agitador, sistema de vácuo para remoção do ar, vapor para aquecimento e água para resfriamento. Etapas anteriores incluem refino do óleo (degomagem, neutralização e branqueamento), geração de hidrogênio e preparação do catalisador. Etapas subsequentes incluem resfriamento, remoção de catalisador por filtração (possibilitando o seu reuso), branqueamento para remoção de traços de metais, desodorização e fracionamento, se necessário. Plantas mais modernas incluem sistemas de recuperação de calor (HASTERT, 1981, 1988). Pois, a hidrogenação é uma

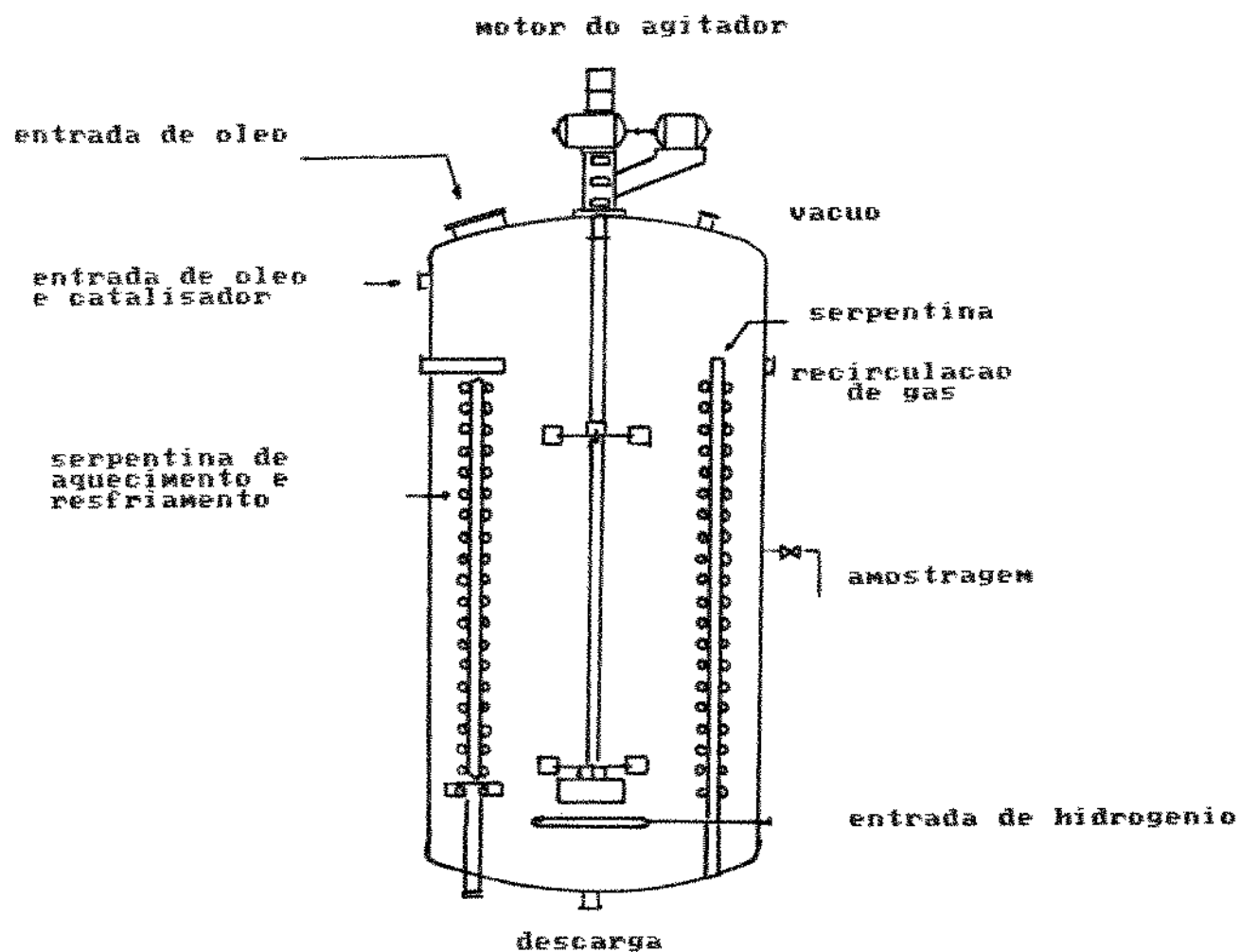


Figura 9. Reator "dead end" para hidrogenacao (Fonte: GARIBAY, 1981).

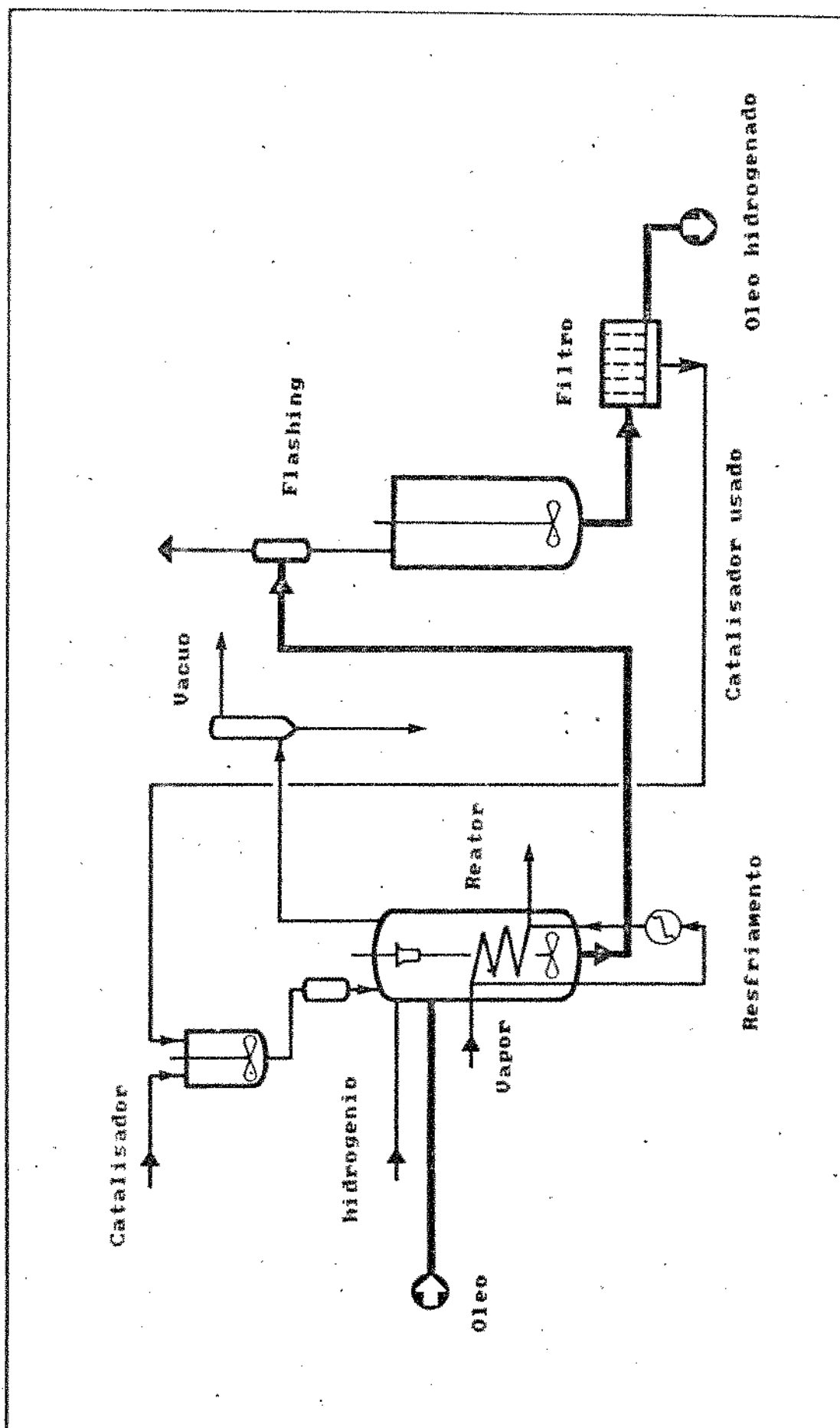


Figura 10. Unidade de hidrogenacao tipica

reação exotérmica e a queda de uma unidade de índice de iodo provoca um aumento de 1,6 a 1,7 °C. Usando-se sistemas de recuperação de calor podem ser economizados 160 Kg. de vapor e 2,5 m³ de água de refrigeração, por tonelada de produto (PURI, 1980; BECKMANN, 1983).

Os sistemas "dead end" são construídos para suportar pressões de 7 a 10 atmosferas, mas operam até 5 atm (PATTERSON, 1983).

Um reator descontínuo com catalisador de níquel empacotado em discos rotativos foi construído por CHOI et alii (1986). Como a agitação máxima obtida foi de 100 rpm, o óleo permaneceu muito tempo dentro do disco, em contato com grande carga de catalisador, levando a baixa seletividade. Neste caso, a seletividade aumentou com aumento do grau de agitação, ao contrário do reator com catalisador disperso.

2.8.2 SISTEMAS CONTÍNUOS

O objetivo do sistema contínuo é obter produtos parcialmente hidrogenados idênticos aos dos reatores "dead end". Produtos com baixos níveis de isômeros não trazem dificuldades, mas a alta seletividade tem sido difícil de ser atingida (ALBRIGHT, 1985).

Podem ser divididos em duas categorias, com catalisador disperso e com catalisador imobilizado. Na primeira delas a dispersão óleo/catalisador e o hidrogênio passam continuamente através do reator que consiste em tubo ou coluna na qual a agitação é provida através de haletas ou bandejas. No segundo, o catalisador é empacotado numa

coluna enquanto o óleo e o hidrogênio passam através dele. Tem a desvantagem de baixa seletividade devido ao grande excesso de catalisador. No primeiro, a insuficiente mistura resulta em reação lenta e em baixa seletividade (KORITALA et alii, 1984 a,b).

Os sistemas contínuos são simples de operar, tem excedente de calor constante, seletividade mais uniforme devido a reação ser mais isotérmica e elimina problemas inerentes ao reciclo, comuns nos sistemas por batelada. Todavia ocorre inevitável contaminação quando se muda de produto, tendo ainda, maior dependência da instrumentação. No sistema com leito fixo (catalisador imobilizado) existe grande dependência da pureza da matéria-prima, já que trocas frequentes de catalisador tornam o processo anti-econômico. No entanto, oferece vantagem de eliminação da etapa de filtração do catalisador (HASTERT, 1988).

2.9 ISOMERIZAÇÃO

Quando se fala de hidrogenação é necessário falar também de isomerização, já que as taxas de ocorrência desta última são frequentemente, senão sempre, consideravelmente superiores as da própria hidrogenação nos reatores comerciais (ALBRIGHT, 1985).

Os isômeros produzidos tem duplas ligações de configuração cis ou trans (isômeros geométricos), ou ainda, localizadas em diferentes posições ao longo da cadeia de ácido graxo (isômeros posicionais), um caso especial de isomeria posicional é o ácido graxo com dupla ligação conjugada (SCHOLFIELD, 1972).

2.9.1 ISOMEROS POSICIONAIS

SCHOLFIELD (1972) hidrogenou 9 cis 12 cis; 9 cis 12 trans e 9 trans 12 trans octadecadienoatos, resultando em monoenos com duplas cis nos carbonos 9 e 12 e trans em 10 e 11 predominantemente, estes últimos formados aparentemente de conjugação antes da hidrogenação. Dienos conjugados podem ser formados da isomerização do linoleico ou da isomerização e redução do linolênico.

Oleo de soja parcialmente hidrogenado foi analisado através de cromatografia de camada delgada impregnada com AgNO₃ e ozonólise para determinação de isômeros posicionais por SMALLBONE & SAHASRABUDHE (1985). As duplas ligações de configuração cis estavam presentes nos carbonos 7 a 14, mas concentrando-se em 9 e 12. O monoeno bico com dupla cis em 12 pode ser explicado pela redução da dupla ligação na posição 9

do ácido linoleico. As duplas trans estavam entre 6 a 14 mas principalmente em 10 e 11, que foi atribuída por SCHOLFIELD et alii (1967) à formação de conjugados intermediários.

O modelo de migração de duplas ligações durante a hidrogenação está relacionada com a posição original da insaturação no ácido graxo. O ácido linolênico pode gerar isômeros trans monoinsaturados principalmente nos carbonos 10, 11, 13 e 14 e o ácido linoleico, principalmente em 10 e 11 e o ácido oleico em 8, 9 e 10 (MARCHAND, 1982).

2.9.1.1 Sistemas de duplas ligações conjugadas

O teor de ácidos graxos com duplas ligações conjugadas pode ser determinado por espectrofotometria de ultra violeta, que utiliza propriedades características de absorção dos dienos conjugados a 233 nm e dos trienos conjugados a 268 nm (SZCZEPANSKA & CHMIELARZ, 1983).

A presença de conjugados, que são indesejáveis por questões de estabilidade, foi detectada em inúmeros experimentos com catalisador de cobre (MOULTON et alii, 1973; KORITALA, 1975; JOHANSSON, 1979; JOHANSSON & LUNDIN, 1979; SNYDER et alii, 1979, 1982; KORITALA et alii, 1980; MOULTON & KWOLEK, 1982), com teores de até 5%, enquanto que no caso do níquel, os mesmos foram quantificados em até 1,4%, apenas por MUKHERJEE et alii (1975) e ILSEMANN & MUKHERJEE (1978), na hidrogenação contínua do óleo de soja.

2.9.2 ISÔMEROS GEOMETRICOS

O método de determinação de isômeros trans isolados por infravermelho é muito utilizado devido a forte absorção das duplas ligações isoladas de configuração trans a $10,33 \mu\text{m}$ ou 968 cm^{-1} . O valor de absorção de banda em $10,33 \mu\text{m}$ depende linearmente do conteúdo de isômeros trans isolados. O uso do método de infravermelho limita a presença de ácidos graxos conjugados a menos de 5%, devido aos mesmos aumentarem a absorção da linha de base, resultando em valores errôneos. Conjugados com duplas cis e trans dão pobre definição de absorção de banda com máximo em $10,55$ e $10,18 \mu\text{m}$ e os conjugados trans trans a $10,11 \mu\text{m}$ (SZCZEPANSKA & CHMIELARZ, 1982).

2.9.3 COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS

O método mais popular utiliza cromatografia gasosa dos metil ésteres em colunas empacotadas e capilares. Colunas empacotadas com fases estacionárias altamente polares como: SILAR 10C, SILAR 9CP, SP 2340 e OV 275 tem sido estudadas devido a capacidade de separação de isômeros cis e trans (CONACHER et alii, 1977; DITTMAR et alii, 1978). Outras colunas como DEGS e EGSS X, embora classificadas por CHRISTIE (1989) como muito polares não são usadas para o mesmo fim.

A coluna empacotada SILAR 10 C com fase estacionária de ciano propil siloxano, que é altamente polar e resistente a temperatura, pode separar isômeros C18:1 cis e trans, C18:2 trans trans, C18:2 cis trans ou trans cis, C18:2 cis cis, C18:3 cis cis cis e C18:3 trans trans trans (CONACHER et alii, 1977; CONACHER & IYENGAR, 1978; DITTMAR et alii, 1978).

2.10 ESTABILIDADE OXIDATIVA

A estabilidade oxidativa e a deterioração do odor e sabor (Inglês - flavor) de um óleo está relacionada com a presença de ácidos graxos insaturados (Tabela 9). Assim, existe um consenso de que a redução dos teores de ácido linolênico do óleo de soja, aumenta sua estabilidade oxidativa (FEDELI, 1979; MOUNTS, 1981a; COENEN, 1981; HARALDSSON, 1981; BECKMANN, 1983; HASTERT, 1988).

Tabela 9. Taxas relativas de oxidação de diversos ácidos graxos

ácido graxo	taxa relativa de oxidação
ácido esteárico (C18:0)	1
ácido oleico (C18:1 Δ 9)	10
ácido linoleico (C18:2 Δ 9,12)	100
ácido linolênico (C18:3 Δ 9,12,15)	150
ácido alfa elosteárico (C18:3 9 Δ cis 11 trans, 13 trans)	800

Fonte: HARALDSSON (1981)

O óleo de soja tem sido estudado extensivamente porque é a fonte mais abundante entre os óleos vegetais para consumo humano e devido a sua tendência a um tipo de deterioração conhecido como "reversão", cuja origem ainda é motivo de controvérsia. Através da

seletiva hidrogenação dos ácidos graxos polinsaturados do óleo de soja, a autooxidação é retardada, mas a deterioração do "flavor" ainda é observada (SMOUSE, 1979; FRANKEL, 1983).

De acordo com MOUNTS et alii (1988) pesquisas anteriores concernentes aos problemas de estabilidade oxidativa e "flavor" do óleo de soja, reportam que os mesmos estão implicados com o seu conteúdo de linolênico. DUTTON et alii (1951) reportou avaliação sensorial dos óleos de soja, algodão e algodão interesterificado com 7 a 9% de metil linolenato. O óleo interesterificado mostrou características de deterioração de "flavor" semelhantes ao óleo de soja estocado. Concluíram assim, que o ácido linolênico era um precursor instável dos "off-flavors" do óleo de soja. EVANS et alii (1965) extraiu e processou três variedades de soja com diferentes níveis de este ácido. A avaliação do "flavor" dos óleos inicialmente e após estocagem acelerada indicou que o conteúdo de ácido linolênico deve ser menor que 5% para atingir significativa melhora de qualidade. Ainda de acordo com os mesmos autores, os odores de peixe gerados pelo aquecimento do óleo de soja a altas temperaturas desapareceram quando o conteúdo de linolênico foi reduzido a menos de 2%, por mistura dos óleos de soja e algodão. Consequentemente, a hidrogenação seletiva foi desenvolvida para reduzir o conteúdo deste ácido abaixo de 4%, produzindo um óleo leve e estável, comparável ao de algodão. Mais recentemente, avaliações entre óleos refinado, branqueado, desodorizado, tratado com citrato e hidrogenado, mostrou que a hidrogenação não aumentou significativamente a estabilidade do "flavor" durante a estocagem. Entretanto, este processo, reduziu significativamente os odores de fritura gerados durante o aquecimento do óleo de soja.

2.11 HIDROGENAÇÃO A BAIXAS PRESSÕES

Em experimento realizado por RAY & CARR (1985), óleo de soja foi hidrogenado em reator "dead end" a 5 psig, com catalisador de níquel à concentração de 0,1 a 1,0 %, de 138 a 204 °C e de 400 a 800 rpm. A atividade da reação variou de 4,2 a 42 unidades de índice de iodo por hora, aumentando com o aumento de temperatura e catalisador, mas o aumento do grau de agitação teve um efeito mais significativo no aumento de atividade. O óleo de soja utilizado como matéria-prima possuía 3,5% de isômeros trans.

Óleo de soja foi hidrogenado com catalisador Nysel DM3 à concentração de 0,02% de níquel, pressão de 0,5 bar, temperaturas de 170 e 130 °C, a um grau de agitação não mencionado em reator do tipo "dead end". O índice de iodo atingido foi de 106 e 104, com 46 e 180 minutos de reação, respectivamente. O teor de trans do produto era de 21,9 e 19,7% e o conteúdo de gordura sólida a 10 °C de 14,5 e 17,0%, respectivamente, indicando que a temperatura aumenta a atividade e seletividade (HARSHAW Chemie BV, 1989a).

Catalisadores de níquel Nysosel 222 e Nysosel 325 foram comparados na hidrogenação a 204 °C, 0,7 bar, 2000 rpm e 0,035% de concentração de níquel, em reator do tipo "dead end". Para se atingir índice de iodo de 70 foram necessários 49 e 25 minutos de reação, respectivamente, indicando diferentes atividades (ENGELHARD, 1990).

Hidrogenação de óleo de soja foi conduzida em reator "dead end", à 0,5 atm e 950 rpm, onde esta matéria-prima possuía 4,2% de isômeros trans. Na temperatura de 140 °C um índice de iodo de 93 foi atingido em 107 minutos, sendo que o produto final possuía 38,8% de trans e 0,65% de linolênico. Enquanto que à 170 °C para se atingir índice de iodo de 107 e 96 foram necessários 35 e 53 minutos, sendo que esses produtos hidrogenados continham 18,3 e 28,4% de trans e 2,79 e 1,31% de ácido linolênico, respectivamente. Na temperatura de 200 °C, em índices de iodo de 103 e 93, o tempo de reação foi de 29 e 37 minutos; o teor de trans de 28,4 e 37,4% e o conteúdo final de linolênico de 2,40 e 1,08%, respectivamente (HARSHAW Chemie BV, 1989b).

2.12 PRODUTOS DE HIDROGENAÇÃO E CONDIÇÕES DE REAÇÃO

De acordo com GARIBAY (1981), os produtos mais importantes obtidos a partir da hidrogenação do óleo de soja são: margarinas, gorduras hidrogenadas (Ingles - shortenings) e estearinas. Os "shortenings", cujo característica principal é a plasticidade, são produzidos em condições razoavelmente seletivas para evitar a formação de isômeros, a temperatura de 150 C, pressão de 40 a 60 psig. O catalisador deve ser seletivo e com propriedades de baixa produção de ácido eláidico, na proporção de 0,05 a 0,1%. As gorduras de fritura requerem alta estabilidade oxidativa, implicando no uso de condições altamente seletivas para se obter baixo conteúdo de triglicerídios dissaturados. A 180 C e 5 a 10 psig e ainda, utilizando-se um catalisador altamente seletivo na proporção de 0,12 a 0,15%. Nas margarinas deve-se evitar formação de saturados pelo uso de condições altamente seletivas que promovam formação de eláidico e assim, fundir abaixo da temperatura do corpo. Um catalisador de alta capacidade de isomerização pode ser utilizado, de 0,10 a 0,15%, 180 C e de zero a 5 psig. Enquanto que nas estearinas, a seletividade não é importante, podendo ser produzida a 220 C, 60 a 100 psig e alta carga de catalisador, preferencialmente descartado de reuso, de 0,5 a 1%, já que o objetivo principal é a alta atividade.

Enquanto MOUNTS (1981b) reporta que, comercialmente a hidrogenação de óleo de soja é realizada com catalisador de níquel; condições seletivas são de 5 a 14 psig e 177 C, enquanto condições não seletivas são de 15 a 50 psig e 121 C, ambas utilizando 0,05% de catalisador.

O óleo de salada ou de mesa produzido a partir do óleo de soja hidrogenado e fracionado, ganhou importância a partir da década de 60, contribuindo para o rápido crescimento do mercado do óleo de soja. A finalidade da hidrogenação neste tipo de produto é aumentar a estabilidade oxidativa e do fracionamento é remover materiais responsáveis pela turvação a baixas temperaturas. Reduzindo-se o índice de iodo de 130 até 110 - 115, que é acompanhado por uma redução de linolênico de 9 para 3%, um bom óleo de salada/mesa pode ser produzido. São desejáveis neste produto, o menor conteúdo deste ácido, para a maior estabilidade oxidativa e o maior rendimento de fracionamento. Assim, devem ser empregadas tanto condições, quanto catalisador seletivos, sempre fresco e o teor de trans deve ser controlado para ser menor possível (LIST & MOUNTS, 1980; HARALDSSON, 1981; HASTERT, 1981; MOUNTS, 1981a).

De acordo com HARALDSSON (1981), a alta seletividade requerida para a produção de óleo de salada é promovida por baixa pressão, de 0,5 a 1 bar, temperatura média para alta (160 a 200 °C), baixo nível de agitação e ainda, escolha do catalisador mais adequado.

2.12.1 COMPORTAMENTO TERMICO

Todas as gorduras são misturas complexas de triglicerídios com comportamento térmico que pode ser caracterizado pelas curvas de conteúdo de gordura sólida, "Solid Fat Content" (SFC) ou "Solid Fat Index", determinadas através de ressonância magnética nuclear e dilatométrica, respectivamente.

Fatores que influenciam o ponto de fusão e o comportamento de térmico de uma gordura são: composição de ácidos graxos, distribuição nos triglicerídios e forma polimórfica de cristalização (α , β e β'). A tabela 10 apresenta ponto de fusão de diversos ácidos graxos presentes originalmente no óleo de soja e alguns gerados durante hidrogenação (BAILEY, 1950).

Tabela 10 . Ponto de fusão de diversos ácidos graxos

ácido graxo	ponto de fusão ($^{\circ}$ C)
esteárico	70
C18:1 9 cis	16
C18:1 9 trans	44
C18:2 9,12 cis cis	- 5
C18:2 9,12 trans trans	28 - 29
C18:2 9,11 trans trans	54
C18:2 10,12 trans trans	57
C18:3 9,12,15 cis cis cis	- 13
C18:3 9,12,15 trans trans trans	30
C18:3 9,11,13 cis trans trans (α' eloesteárico)	49
C18:3 9,11,13 trans trans trans	71

Fonte: BAILEY (1950)

2.13 IMPLICAÇÕES TOXICOLÓGICAS E NUTRICIONAIS DA HIDROGENAÇÃO DE ÓLEOS COMESTÍVEIS

A absorção e incorporação dos isômeros trans em tecidos humanos processa-se da mesma maneira que os isômeros cis, mas os últimos são metabolizados como fonte de energia mais rapidamente que os trans e por outro lado, estes últimos não curam sintomas devidos a deficiência do ácido graxo essencial. Como medida de precaução, organismos ligados à área de saúde na Inglaterra e Canadá tem recomendado que o teor de isômeros trans seja reduzido na dieta (SOARES & FRANCO, 1990).

Através de revisão da literatura a respeito das implicações toxicológicas e nutricionais dos óleos comestíveis hidrogenados, realizada por APPLEWHITE (1981) e por KANHAI (1988), concluiu-se que não existe evidência científica até o presente momento, de que os óleos vegetais submetidos à hidrogenação parcial e os isômeros trans produzidos, estejam implicados em carência de qualidade nutricional. Também não foi demonstrado que contribuem para o desenvolvimento de câncer ou distúrbios das coronárias, ou ainda, que sejam capazes de causar distúrbios nas paredes ou membranas das células, sob condições em que o ácido graxo essencial esteja presente.

3. MATERIAL E METODOS

3.1 MATERIAL

3.1.1 MATERIA-PRIMA

Óleo de soja desodorizado disponível comercialmente em latas de 900 mL, da marca "Liza" produzido pela Cargill Agrícola S/A, adquirido no comércio local.

3.1.2 INSUMOS DE PROCESSO

3.1.2.1 Catalisadores

Os catalisadores de níquel foram escolhidos pelo uso corrente na hidrogenação de óleos comestíveis, devido a sua disponibilidade, baixo custo, resistência a venenos, alta atividade e natureza inerte do metal no óleo (GRAY & RUSSELL, 1979; DRAGUEZ DE HAULT, 1984; ALBRIGHT, 1985).

a) Catalisador A - Catalisador de níquel em forma de pastilhas, cujo ingrediente ativo é o níquel reduzido (óxido de níquel e níquel metálico), finamente dividido e disperso num suporte inerte de terra diatomácea especialmente tratada para ser utilizada como suporte (kieselguhr), protegido por estearina. O níquel está presente numa proporção de 22% por peso de catalisador.

b) Catalisador B - Catalisador de níquel na forma de pastilhas. O níquel reduzido (óxido de níquel e níquel metálico), foi finamente dividido e disperso num suporte inerte (óxido de alumínio), numa proporção de 22% por peso de catalisador, e ainda, protegido por estearina.

c) Catalisador C - Catalisador de níquel em pastilhas, possui aproximadamente 25% de níquel em suporte apropriado (não declarado) e protegido por estearina.

d) Catalisador D - Catalisador de níquel ativo disperso em kieselguhr e suspenso em triestearina. Possui aproximadamente 22% de níquel e apresenta-se na forma de pastilhas.

e) Catalisador E - Na forma de lâminas, com níquel e óxido de níquel finamente disperso num suporte de silicato e protegido por triglicerídio hidrogenado. Contem aproximadamente 22% de níquel. Possui alta atividade de trans isomerização, segundo informação contida em catálogo fornecido pelo fabricante.

f) Catalisador F - Níquel e óxido de níquel finamente disperso em suporte de silicato, protegido por triglicerídio hidrogenado, na forma de pastilhas. Contem aproximadamente 22% de níquel por peso de catalisador.

Os catalisadores foram produzidos pelo método de redução seca e gentilmente cedidos pelas empresas fabricantes, Unichema International e Engelhard de Meern B.V.

3.1.2.2 Hidrogênio

Adquirido no comércio local, com grau de pureza nominal de 99,5% e fornecido em cilindros de 60 Kg.

3.1.3 EQUIPAMENTOS

3.1.3.1 Unidade de hidrogenação

Este conjunto inclui vaso de aço inoxidável com capacidade para quatro quilos de óleo, dotado de camisa de aquecimento, válvula de descarga e dois visores. Encontram-se conectados ao reator: agitador de rotação variável, distribuidor de hidrogênio e dois medidores de vazão situados à entrada e à saída do gás. A unidade ainda possui fonte térmica de controle automático de temperatura, que utiliza óleo mineral como meio de transmissão de calor, além de bomba de circulação do fluido térmico pela camisa do reator (Figuras 11 e 12).

3.1.3.2 Unidade de filtração

Esta compreende filtro de aço inoxidável com capacidade para dois quilos de óleo, dotado de camisa de aquecimento e/ou resfriamento e tela de aço inox como suporte para o papel de filtro, ao qual está conectado banho termostático, bomba de vácuo e kitassato de vidro para 4 litros de óleo (Figura 13).

3.1.4 INSTRUMENTAL PARA ANALISE

a - Cromatôgrafo gasoso PERKIN ELMER modelo Sigma 3B, com detector de ionização de chama, acoplado à integrador da mesma marca, modelo LCI 100.

b - Espectrofotômetro ultra violeta e visível PERKIN ELMER modelo Lambda 3 (190 a 900 nm).

HIDROGENADOR

VISTA FRONTAL

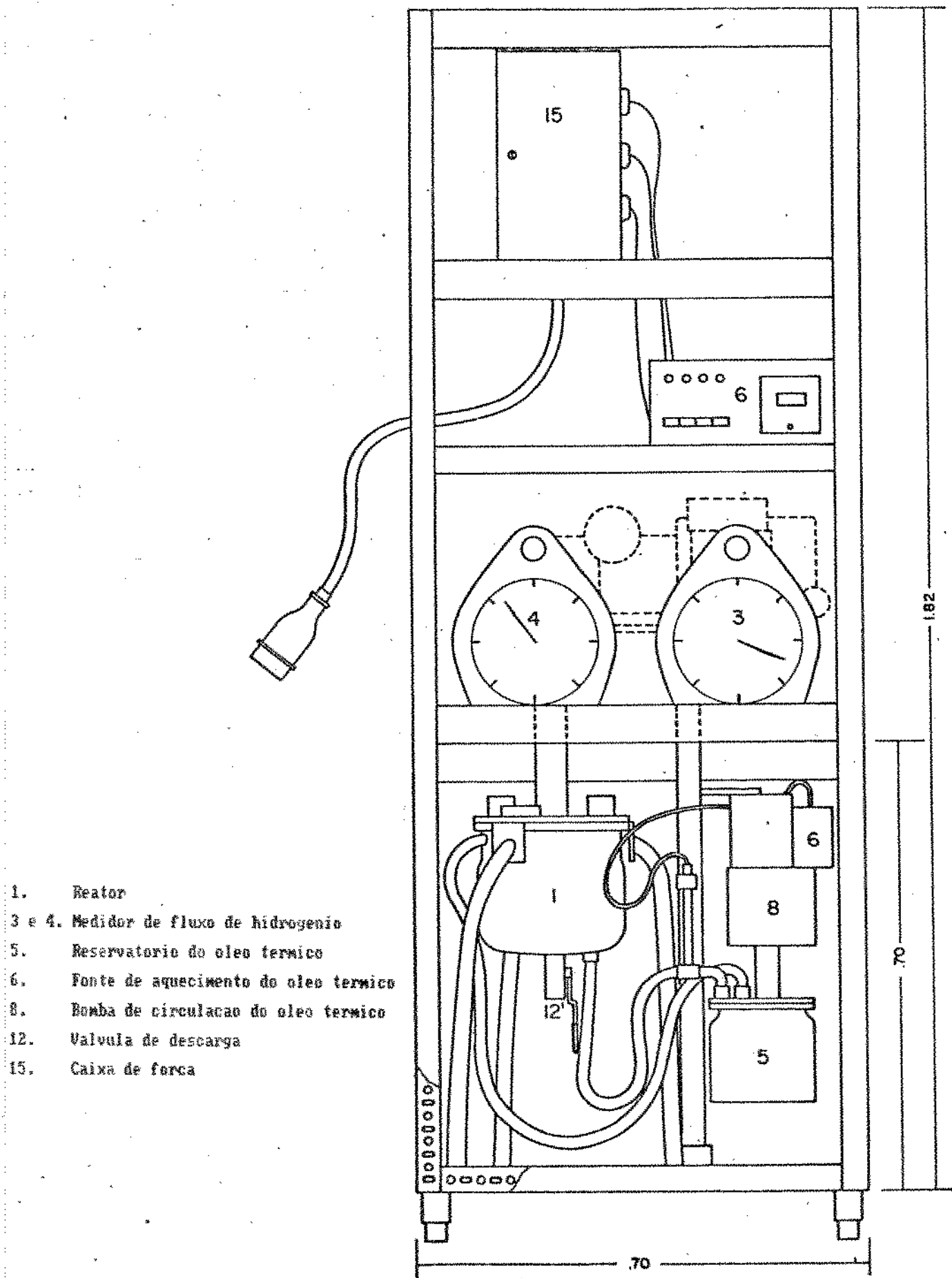


Figura 11. Unidade de hidrogenacao, vista frontal.

HIDROGENADOR

VISTA LATERAL

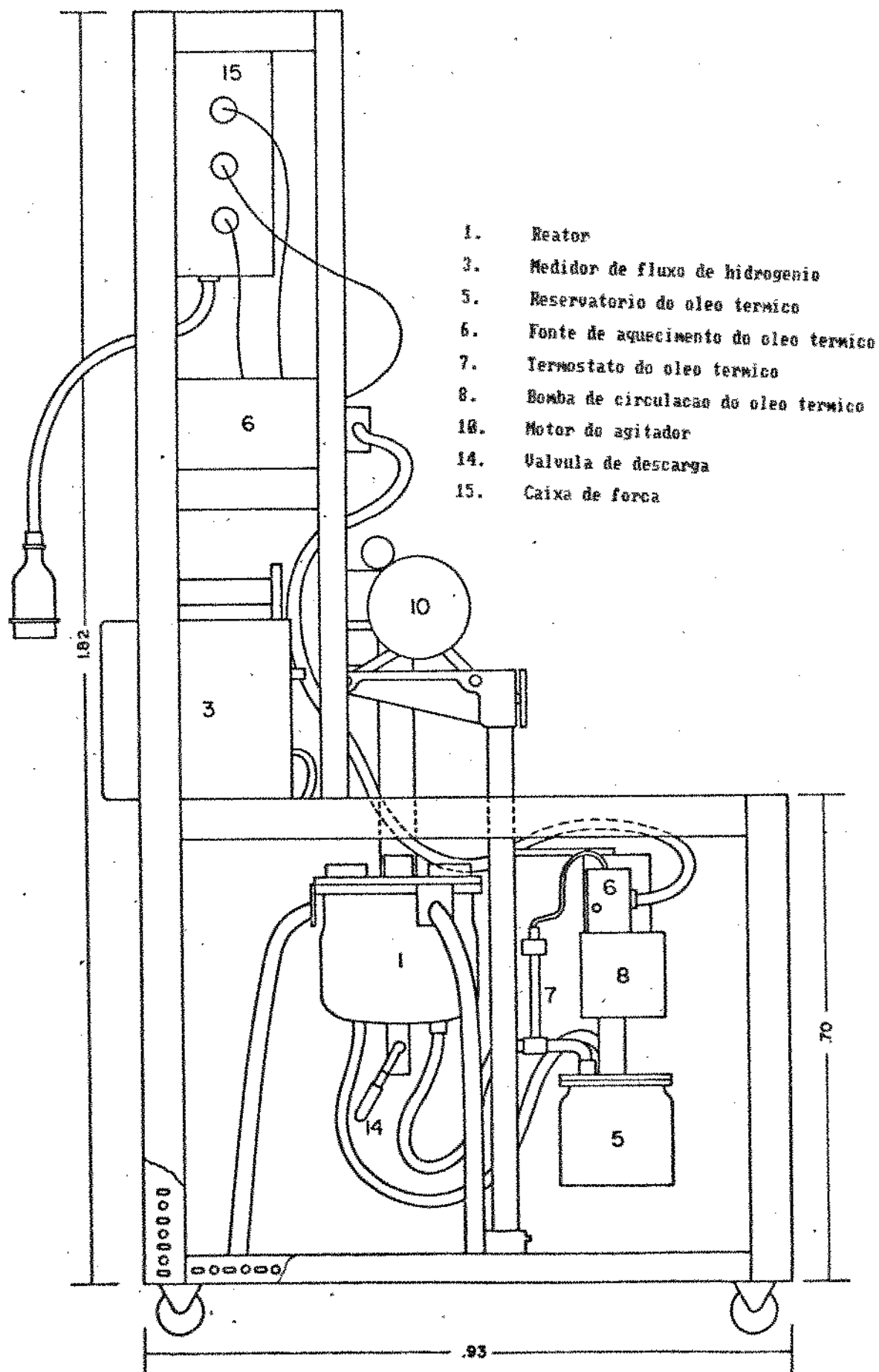


Figura 12. Unidade de hidrogenacao, vista lateral.

VISTA LATERAL

3. Bomba de vacuo
4. Banho termostático
-

62

- c - Espectrofotômetro infravermelho PYE UNICAN modelo SP 1000
-1
(650 a 3800 cm⁻¹).
- d - Espectrômetro de Ressonância magnética nuclear BRUKER modelo Minispec PC120.
- e - Refratômetro ABBE 3L Milton Roy Company, acoplado a banho termostaticado MGW Lauda Modelo M3.

3.2 MEIÓDOS

3.2.1 PROCEDIMENTO DE HIDROGENAÇÃO

Os seguintes passos sequenciais são conduzidos:

- alimentar o reator em cargas de dois quilos de óleo;
- acionar o sistema de aquecimento da fonte térmica e o agitador, a rotação de 100 rpm;
- quando a temperatura do óleo atingir 70 °C, adicionar quantidade conveniente de óleo ao catalisador, na forma de pequenas e sucessivas porções visando obter uma melhor dispersão;
- abrir as válvulas de hidrogênio, controlando-se o fluxo pelos medidores de fluxo;
- programar a temperatura de reação e a agitação desejadas;
- terminada a reação resfriar o sistema por circulação de água no conjunto de aquecimento do óleo térmico.

No início da reação a vazão de hidrogênio deve ser mais alta para remover o ar retido no interior do sistema.

A temperatura de reação é controlada por leitura direta num termômetro inserido na tampa do vaso de reação.

O hidrogênio entra continuamente através do dispersor ou distribuidor inserido no fundo do reator, depois de passar pela dispersão óleo-catalisador é lançado na atmosfera.

3.2.2 PROCEDIMENTO DE FILTRAÇÃO

A mistura procedente do reator, ainda numa temperatura de 90 °C, deve ser submetida à filtração visando separar e recuperar o catalisador. O processo é executado à vácuo, tanto para facilitar a operação, como para proteger o óleo da oxidação.

3.2.3 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE CATALISADORES DE NIQUEL

Seis catalisadores comerciais de níquel de uso corrente na hidrogenação de óleos comestíveis foram comparados entre si, quanto à: atividade, seletividade, formação de isômeros posicionais e geométricos, sob as seguintes condições de processo: temperatura = 180 °C; agitação = 650 rpm; tempo = 4 horas; fluxo de hidrogênio = 1 litro/minuto e concentração de catalisador = 1% peso/peso. Foram comparados ainda, quanto às características de filtrabilidade.

Após a reação, o óleo hidrogenado e filtrado foi armazenado a -10 °C sob atmosfera de nitrogênio.

Estas condições foram escolhidas visando obter maior atividade, que aumenta proporcionalmente com temperatura, carga de

catalisador e grau de agitação (ALLEN, 1978; COENEN, 1981), para compensar a baixa taxa de reação, em decorrência da pressão de trabalho.

3.2.4 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE PROCESSO

Foram realizadas hidrogenações a diferentes temperaturas, concentrações de catalisador, fluxos de hidrogênio, graus de agitação e tempos de reação, para avaliar a influência destas variáveis de processo na atividade, seletividade e formação de isômeros. O catalisador usado nesta etapa foi selecionado dentre os seis já testados, de acordo com o desempenho baseado nos seguintes parâmetros: atividade, seletividade, filtrabilidade e formação de isômeros.

O óleo hidrogenado e filtrado foi armazenado sob atmosfera de nitrogênio a -10°C .

3.2.5 DETERMINAÇÕES QUÍMICAS E FÍSICAS DE MONITORAMENTO DO PROCESSO E DO PRODUTO

3.2.5.1 Determinações na matéria-prima

a) Composição de ácidos graxos através de cromatografia gás-liquido, em duas colunas empacotadas:

- SILAR 10C (10% ciano propil siloxano em chromosorb W), com 4 metros x 1/8", mantida a 160°C , com detector e injetor a 210°C .

- DEGS (10% dietileno glicol succinato em chromosorb W), com 1,8 metros x 1/8", mantida a 180°C , enquanto o detector e injetor estavam a 230°C . Esta coluna foi utilizada apenas para avaliação do desempenho dos catalisadores.

A percentagem de cada ácido graxo foi determinada por normalização das áreas, pelo uso de integrador. A identificação foi realizada por comparação dos tempos de retenção dos picos em relação aos padrões, bem como, por comparação com a literatura.

Os ésteres metílicos para a cromatografia gás-líquido foram preparados de acordo com metodologia proposta por HARTMAN & LAGO (1973).

b) Isômeros trans isolados (expresso como metil elaidato) por Infravermelho - Método AOAC (1984, página 518 - 519).

c) Índice de peróxido - Método AOCS Cd 8-85 (1989).

d) Índice de iodo e índice de iodo calculado - Métodos AOCS Cd 1b 87 (1989) e Tz 1c 85 (1989), respectivamente.

e) Índice de refração a 40 °C - Método AOCS Cc 7 - 25 (1989).

f) Determinação espectrofotométrica de ácidos graxos conjugados de acordo com Método DGF CIV 6(68)- 1984, utilizando como solvente hexana previamente purificado por destilação simples.

g) Determinação de fósforo com base em metodologia proposta por HARTMAN et alii (1985), com as seguintes modificações: massa de amostra foi aumentada de 2,5 para 5 gramas e na saponificação foram utilizados 2 mL de NaOH 50% (p/p).

h) Ácidos graxos livres - Método AOCS Ca 5a 40 (1989).

i) Valor de anisidina foi determinado com base no método DGF C VI 6e (77)- 1984. Os reagentes e solventes foram purificados, como segue:

- reagente de anisidina (p - metoxi anisidina) foi solubilizado em água a 80 °C, filtrado em papel de filtro, recristalizado a 10 °C e refiltrado para separar os cristais, que após isso foram estocados por 24 horas em no dessecador com sílica gel. Os cristais puros e secos foram armazenados em frasco escuro na geladeira e utilizados por um período máximo de seis meses.

- isooctano utilizado como solvente de diluição das amostras foi tratado com ácido sulfúrico concentrado e deixado por 24 horas em contato, com agitação ocasional. A camada de ácido foi trocada sucessivas vezes até que permanecesse incolor. Em seguida deixou-se o isooctano em contato com solução de permanganato 0,1 N, por mais 24 horas. Separadas as fases, o solvente foi lavado com água destilada, seco com $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ e destilado.

- ácido acético glacial (1 litro) foi purificado com 5 gramas de permanganato de potássio por 24 horas. Após esse tempo, destilou-se e secou-se com sulfato de sódio anidro. Toda vidraria utilizada nesta análise foi lavada com solução sulfocrômica.

j) Umidade e matéria volátil - Método British Standard Methods of Oils and Fats BS.684 (1950).

l) Determinação de sabões de acordo com o método AOCS Cc 17 79 (1989), que detecta quantidades acima de 15 ppm de sabões. A vidraria utilizada para esse fim foi lavada com solução de ácido clorídrico diluído.

3.2.5.2 Determinações no óleo hidrogenado

Óleo hidrogenado foi submetido às seguintes determinações: composição de ácidos graxos; determinação de isômeros trans isolados; índice de iodo e índice de iodo calculado; índice de refração; ácidos graxos livres e conjugados.

Conteúdo de gordura sólida (SFC) ou "Solid Fat Content" foi determinado com base no Método AOCS Cd 16-81 (1989), nas temperaturas de 10, 15, 20, 25, 30 e 35 °C, com a seguinte alteração: as amostras foram fundidas e condicionadas a 40 °C por 30 minutos. Em seguida, mantidas por 90 minutos a 0 °C e a partir daí, em cada temperatura de leitura, permaneceram 30 minutos para atingir o equilíbrio sólido-líquido. Como o equipamento proporciona leitura direta, não foram necessários cálculos ou correções.

3.2.5.3 Determinações nas amostras para monitoramento do processo

Índice de iodo e índice de refração

3.2.6 MÉTODOS DE CÁLCULO

3.2.6.1 Cálculo de seletividade linolênica - Método AOCS Tz 1b-79 (1989).

3.2.6.2 Cálculo de seletividade linoleica de acordo com procedimento proposto por ALLEN (1978), onde se destacam as seguintes definições importantes:

$$SR = \text{relação de seletividade} = \frac{K_2}{K_3}$$

$$K_2 = 1 - L/L_0$$

$$K_3 = S - S_0$$

L = % de C18:2 cis cis do óleo hidrogenado

L₀ = % de C18:2 cis cis da matéria-prima

S = % de C18:0 do óleo hidrogenado

S₀ = % de C18:0 da matéria-prima

3.2.6.3 Variação na composição de ácidos graxos

a) Redução de ácido linolênico = LN₀ - LN

LN₀ = % de C18:3 na matéria-prima

LN = % de C18:3 no óleo hidrogenado

b) Redução de ácido linoleico = L₀ - L

c) Aumento de ácido esteárico = S - S₀

d) Teor de C18:1 trans (CONACHER et alii, 1977)

$$\%C18:1 \text{ trans} = [\%trans - (C18:2 \text{ ct,tc}) - 2(C18:2 \text{ tt})]$$

%trans = teor de isômeros trans isolados por infravermelho

c t = cis trans

t c = trans cis

t t = trans trans

e) Teor de C18:1 cis

$$\%C18:1 \text{ cis} = [(\%C18:1) - (\%C18:1 \text{ trans})]$$

As percentagens dos ácidos graxos usados nos cálculos são baseados nos resultados obtidos na cromatografia gasosa com a coluna SILAR 10C.

3.2.6.4 Cálculo de atividade de acordo com ALLEN (1978).

$$\text{Atividade} = \Delta \text{ II} / \text{tempo de reação}$$

$$\Delta \text{ II} = (\text{Índice de iodo da matéria-prima}) - (\text{Índice de iodo do óleo hidrogenado})$$

3.2.6.5 Isomerização específica = Si (COENEN, 1976, 1981)

$$\text{Si} = \% \text{ trans} / \Delta \text{ II}$$

3.2.7 TESTE DE FILTRABILIDADE

Seguiu procedimento proposto por EL SHATTORY et alii (1980), com as seguintes modificações: 500 mL de óleo foram aquecidos sob agitação até 90 °C, adicionou-se 5 gramas de catalisador e 2% de celite e mantidos ainda sob agitação por 10 minutos. Filtrou-se à vácuo, contando-se o tempo necessário para se filtrar 450 mL.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 AValiação DO DESEMPENHO DE CATALISADORES COMERCIAIS DE NIQUEL

O desempenho dos catalisadores de níquel foi comparado na hidrogenação do óleo de soja, nas seguintes condições: temperatura de 180 °C; concentração de catalisador de 1,0%, que corresponde aproximadamente a 0,22% de níquel; tempo de reação de 240 minutos e grau de agitação de 650 rpm, que é a velocidade máxima oferecida pelo agitador acoplado à unidade de hidrogenação.

4.1.1 AValiação DOS INTERFERENTES DE PROCESSO INTRODUZIDOS PELA MATERIA-PRIMA

Óleo branqueado é normalmente a matéria-prima para a hidrogenação (MOUNTS, 1980; PURI, 1980; GARIBAY, 1981; AOCs 1989), mas testes preliminares demonstraram a dificuldade de se obter amostras com o mesmo estado oxidativo ao longo da experiência, ainda que usando o mesmo óleo branqueado como matéria-prima. O padrão de oxidação sugerido por PURI (1980) de índice de peróxido menor que 10 meq/kg., era difícil de se atingir com um óleo tão susceptível quanto o branqueado. A fim de se usar uma matéria-prima mais homogênea, visando obter resultados mais reprodutíveis, optou-se pelo uso do óleo desodorizado, onde os valores de índice de peróxido oscilaram entre 0,70 a 2,13 meq/Kg., enquanto o valor de anisidina variou de 2,44 a 8,13 e o valor de totox entre 4,17 a 12,39 (Tabela 11). O catalisador F foi usado na hidrogenação de óleo no pior estado oxidativo, ou seja, esta matéria-prima possuía maior quantidade de produtos provenientes da

Tabela 11 . Estado de oxidacao da materia-prima utilizada na hidrogenacao com diferentes catalisadores

Catalisador	Indice Peroxido (meq/Kg.)	Valor Anisidina	Valor Totox *
A	0,93	2,44	4,30
B	0,70	2,77	4,17
C	1,70	2,67	6,07
D	1,94	4,60	8,48
E	2,01	2,60	6,62
F	2,13	8,13	12,39

* Valor Totox = 2 x Indice peroxido + valor anisidina

Tabela 12. Presenca de venenos na materia-prima utilizada na hidrogenacao com diferentes catalisadores

Catalisador	Saboes (ppm oleato sodio)	Umidade (%)	Fosforo (ppm)
A	< 15	0,044	2,66
B	< 15	0,017	8,26
C	< 15	0,014	5,82
D	< 15	0,037	5,00
E	< 15	0,038	3,58
F	< 15	0,024	4,98

oxidação, mas ainda, dentro do limite recomendado por PURI (1980).

Na matéria-prima utilizada, não foram observados teores acima de 15 ppm de sabões (expresso como oleato de sódio) (tabela 12), ficando abaixo dos limites recomendados por MOUNTS (1960), GARIBAY (1981) e AOCS (1989), de 25, 20 e 20 ppm, respectivamente.

O teor de umidade e matéria volátil da matéria-prima variou de 0,014 a 0,044% (tabela 12), com valores maiores para os testes utilizando os catalisadores A, D e E, mas ainda abaixo do limite de 0,1% de umidade recomendado por PURI (1980).

O conteúdo de fosfatídios, expresso como fósforo, presente na matéria-prima (tabela 12), variou de 2,66 a 8,26 ppm, sendo que o maior valor foi encontrado para o teste com catalisador B. Assim, apenas a matéria-prima utilizada na hidrogenação com o catalisador A estava dentro do limite recomendado pela AOCS (1989), que é de 3,33 ppm de fósforo.

O teor de ácidos graxos livres presentes na matéria-prima (tabela 13) variou de 0,046 a 0,097%, portanto, dentro do limite recomendado por PURI (1980) e pela AOCS (1989) de 0,1%, sendo que os maiores valores foram encontrados para a matéria-prima dos testes com os catalisadores D e E.

Enquanto que, o teor de ácidos graxos livres no produto hidrogenado variou de 0,079 a 0,161%, onde, a maior formação foi observada nos testes com catalisadores B e E (Tabela 13). Segundo GARIBAY (1981) a umidade presente na matéria-prima provoca hidrólise dos triglicerídios a altas temperaturas, aumentando o teor de ácidos

Tabela 13. Teor de ácidos graxos livres (%) (expresso como ácido oleico) da matéria-prima e produto hidrogenado com vários catalisadores

Catalisador	matéria-prima	produto hidrogenado
A	0,064	0,095
B	0,049	0,097
C	0,067	0,090
D	0,097	0,121
E	0,085	0,161
F	0,046	0,079

Tabela 14 . Tempo de filtração para os catalisadores nas condições do teste de filtrabilidade

Catalisador	Tempo filtração (*) (minutos)
A	6,25
B	4,50
C	16,00
D	6,00
E	4,00
F	2,50

(*) - volume filtrado = 450 mL

graxos livres, que são indesejáveis, pois atuam como veneno de catalisador. Não foi observada correlação entre o conteúdo de umidade (tabela 12) e a formação de ácidos graxos livres, já que os maiores valores de umidade da matéria-prima, não implicaram em maior formação dos mesmos.

Os teores de umidade, sabões, ácidos graxos livres e índice de peróxido estavam abaixo dos valores máximos recomendados por MOUNTS (1980), PURI (1980), GARIBAY (1981) e AOCS (1989). Entretanto, o conteúdo de fósforo esteve abaixo do recomendado apenas na matéria-prima do teste com catalisador A. Todos esses contaminantes estavam presentes no óleo ao mesmo tempo e influenciando o desempenho do catalisador, mas a extensão dessa influência depende muito do catalisador. Já que OTTESEN & JENSEN (1980) demonstraram que os fosfatídios afetam severamente a seletividade do catalisador, entretanto, o maior conteúdo de fósforo foi encontrado na matéria-prima do teste com catalisador B, que no entanto alcançou valor de seletividade superior à A, que foi utilizado na hidrogenação da matéria-prima com o menor teor de fósforo.

4.1.2 MONITORAMENTO DO PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO

O acompanhamento do processo de hidrogenação em cada experimento foi realizado através da retirada de amostras ao longo da reação, nas quais foram determinados os índices de iodo e de refração.

Através das tabelas 15, 16 e 17 e figura 14, verifica-se que os valores de índice de refração (IR) e de iodo (II), como era previsível, decresceram com o decorrer da reação de hidrogenação.

Tabela 15. Variacao do indice de iodo e refracao durante a hidrogenacao com catalisadores A e B

tempo reacao (minutos)	Catalisador A		Catalisador B	
	II	IR	II	IR
zero (MP)	129,34	1,4720	130,70	1,4721
60	124,30	1,4719	124,04	1,4718
90	120,01	1,4715	118,83	1,4714
120	115,52	1,4711	115,05	1,4708
150	113,06	1,4709	111,71	1,4705
180	(-)	(-)	109,29	1,4700
210	106,08	1,4701	106,33	1,4695
240 (HID)	101,45	1,4695	101,34	1,4687
C.R.	0,99		0,97	

II - Indice de Iodo

IR - Indice de refracao

MP - materia-prima

HID - hidrogenado

(-) - dado perdido

C.R. - coeficiente de correlacao entre indice de iodo e refracao

OBS: Legendas validas para as tabelas 15, 16 e 17

Tabela 16. Variacao do indice de iodo e refracao durante a hidrogenacao com catalisadores C e D

tempo reacao (minutos)	Catalisador C		Catalisador D	
	II	IR	II	IR
zero (MP)	129,77	1,4720	130,63	1,4719
60	122,76	1,4713	125,87	1,4716
90	120,29	1,4710	124,42	1,4714
120	117,44	1,4707	119,92	1,4709
150	114,02	1,4704	115,99	1,4707
180	111,38	1,4701	114,58	1,4702
210	109,82	1,4697	111,67	1,4697
240 (HID)	105,68	1,4694	108,80	1,4695
C.R.	0,99		0,98	

Tabela 17. Variacao do indice de iodo e refracao durante a hidrogenacao com catalisadores E e F

tempo reacao (minutos)	Catalisador E		Catalisador F	
	II	IR	II	IR
zero (MP)	131,20	1,4722	130,06	1,4721
60	128,41	1,4719	121,27	1,4715
90	124,45	1,4719	115,56	1,4710
120	119,89	1,4721	111,10	1,4705
150	118,15	1,4721	107,81	1,4699
180	112,95	1,4724	104,38	1,4695
210	108,41	1,4722	101,76	1,4692
240 (HID)	106,24	1,4724	98,13	1,4685
C.R.	-		0,96	

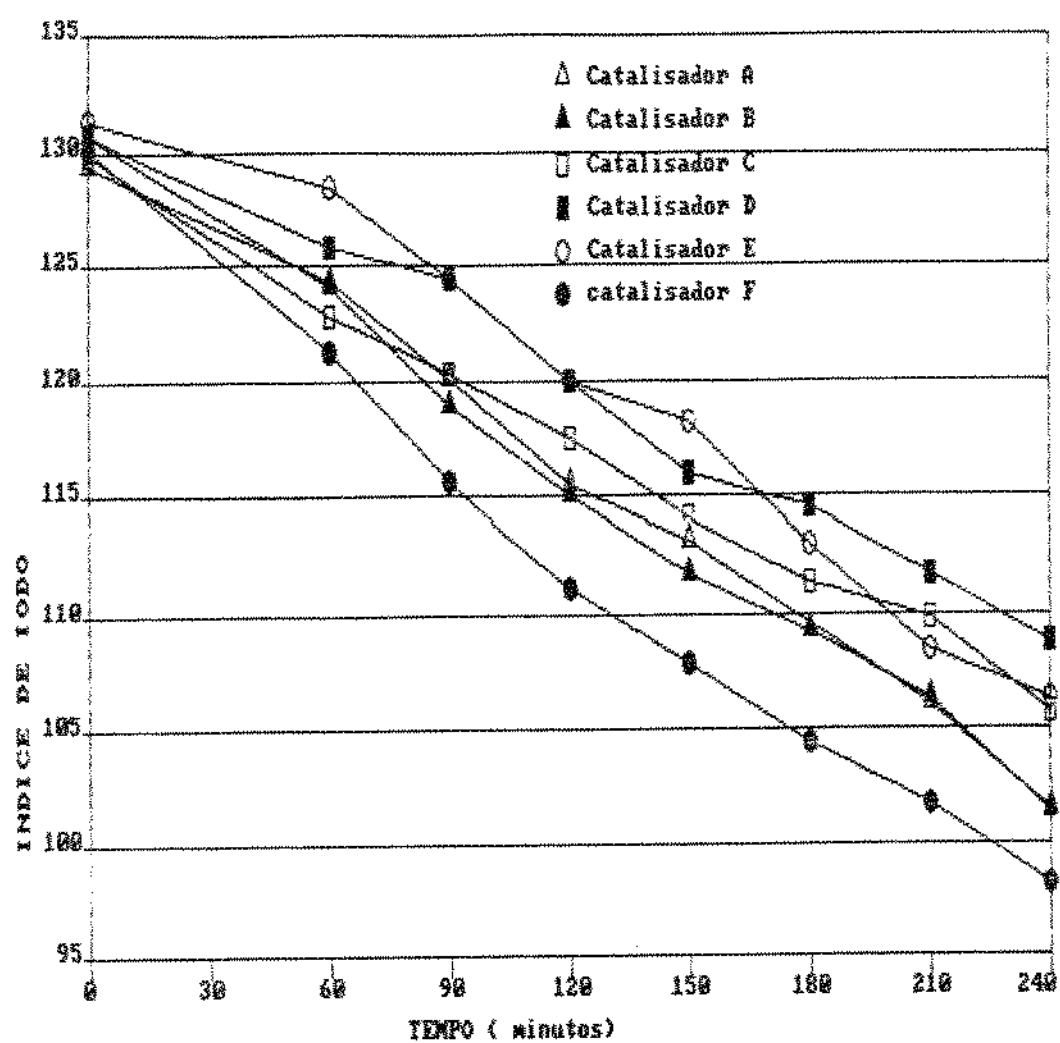


Figura 14. Variacao do indice de iodo durante hidrogenacao com diversos catalisadores

A única exceção ocorreu com o catalisador E, onde o IR teve um comportamento diverso, devido ao teor de ácidos graxos conjugados totais surpreendentemente alto de 16,23% (Tabela 23), gerado durante a reação com este catalisador, aumentando os valores esperados para o IR, o que concorda com o reportado por FORMO (1979).

O índice de iodo da matéria-prima variou de 129,34 a 131,20, dentro da faixa de identidade para óleo de soja definida pelo Codex Alimentarius (1982); enquanto o índice de refração variou de 1,4719 a 1,4722, situando-se acima do esperado pelo referido Codex, que explicita valores de 1,4660 a 1,4720.

O II dos produtos hidrogenados variou de 98,13 a 108,80, sendo que o menor índice foi atingido pelo catalisador F; enquanto o IR situou-se entre 1,4685 a 1,4695 (Tabelas 15, 16 e 17).

Para fins comparativos, seria mais apropriado se todos os experimentos fossem conduzidos até um mesmo valor pré-estabelecido de índice de iodo, que seria prontamente identificado, como é corrente no processo industrial, pelo índice de refração. Apesar da alta correlação entre esses dois índices, de 0,99; 0,97; 0,99; 0,98 e 0,96, para os catalisadores A, B, C, D e F, respectivamente (Tabelas 15, 16 e 17), os catalisadores proporcionaram diferentes produtos, que por sua vez exibiam diferentes valores de II para o mesmo valor de IR, dificultando a escolha do ponto final de processo. Assim sendo, o tempo de reação foi escolhido como limite da extensão de cada hidrogenação.

4.1.3 COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS EM COLUNA SILAR 10C

A cromatografia gasosa dos ésteres metílicos em coluna

empacotada SILAR 10C da matéria-prima (Tabelas 18, 19 e 20) revelou composição de ácidos graxos dentro das faixas reportadas por ERICKSON (1983).

Quanto aos resultados dos produtos hidrogenados, não houve separação dos isômeros geométricos e posicionais do C18:1, que eluíram como um pico único. Entre os ácidos graxos C18:1 e C18:2 cis cis, pré-existent na matéria-prima, surgiram dois picos intermediários que foram identificados por CONACHER et alii (1977), CONACHER & IYENGAR (1978) e DITTMAR et alii (1978), como C18:2 9,12 trans trans e o seguinte como C18:2 9, 12 cis trans ou trans cis. Nas condições da análise o C20:0 e C18:3 eluíram separadamente, contudo, sem informação sobre a configuração das duplas ligações do triinsaturado.

Com a hidrogenação houve redução nos teores de C18:3 e C18:2, aumento de C18:1 e C18:0 e com produção de isômeros posicionais e geométricos. Os teores de C18:2 trans trans, como é apresentado nas tabelas 18, 19 e 20, variou de 1,07 a 1,77%, não tendo sido detectados nos produtos hidrogenados obtidos nos testes com catalisadores C, D e E, enquanto o C18:2 cis trans ou trans cis variou de 1,53 a 2,92%, estando presente em todos os produtos hidrogenados.

Como não houve separação cromatográfica dos isômeros cis e trans do C18:1, os teores desses últimos foram calculados aliando-se os resultados da cromatografia gasosa e da espectrofotometria de infra-vermelho. De acordo com CONACHER et alii (1977), o teor de trans totais obtido por esta última técnica é um somatório da contribuição dos C18:1 trans e dos dienôicos com duplas isoladas. O Teor de C18:1 trans

Tabela 18. Composicao de acidos graxos por cromatografia gasosa em coluna SILAR 10C para a materia-prima (MP) e produto hidrogenado (HID) com catalisadores A e B

Acido graxo (%)	Catalisador A		Catalisador B	
	MP	HID	MP	HID
C 16:0	11,34	11,06	11,41	11,39
C 18:0	3,88	6,05	3,63	5,27
C 18:1	24,51	47,06	23,25	48,70
C 18:2 t t	-	1,44	-	1,07
C 18:2 c t/t c	-	1,53	-	1,78
C 18:2 c c	53,38	29,49	55,10	29,49
C 20:0	1,00	0,68	0,65	0,47
C 18:3	5,88	1,49	5,96	1,16
n ident	-	1,20	-	0,66
C 18:1 cis **	19,99	35,24	18,78	35,92
C 18:1 trans **	4,52	11,82	4,47	12,78

n ident = nao identificado

- = nao detectado

t t = trans trans

c t = cis trans

t c = trans cis

c c = cis cis

* * = valores estimados para C18:1 cis e trans pelo uso de tecnicas combinadas de espectrof. de Infra vermelho e crom. gasosa

OBS: Legendas utilizadas nas tabelas 18, 19 e 20

Tabela 19. Composicao de acidos graxos por cromatografia gasosa em coluna SILAR 10C, da materia-prima e produto hidrogenado com catalisadores C e D

Acido graxo (%)	Catalisador C		Catalisador D	
	MP	HID	MP	HID
C 16:0	11,31	11,40	11,28	11,21
C 18:0	3,59	4,83	3,65	4,91
C 18:1	23,16	44,20	23,21	43,98
C 18:2 t t	-	-	-	-
C 18:2 c t/t c	-	1,86	-	2,72
C 18:2 c c	55,16	34,94	55,07	33,74
C 20:0	0,70	0,46	0,77	0,58
C 18:3	6,07	1,67	6,02	1,65
n ident	-	0,64	-	1,21
C 18:1 cis **	19,22	30,22	19,51	32,73
C 18:1 trans **	3,94	13,90	3,70	11,25

Tabela 20. Composicao de acidos graxos por cromatografia gasosa em coluna SILAR 10 C, da materia-prima e produto hidrogenado com catalisadores E e F

Acido graxo (%)	Catalisador E		Catalisador F	
	MP	HID	MP	HID
C 16:0	11,00	11,54	11,00	11,34
C 18:0	4,21	4,29	3,85	5,95
C 18:1	22,77	38,48	22,56	48,88
C 18:2 t t	-	-	-	1,77
C 18:2 c t/t c	-	2,92	-	1,72
C 18:2 c c	54,56	24,59	54,60	27,00
C 20:0	1,06	0,74	0,95	0,58
C 18:3	6,40	0,73	6,15	1,31
n ident	-	16,71	-	1,43
C 18:1 cis **	18,90	H	19,30	39,02
C 18:1 trans **	3,87	H	3,26	9,86

H = dado nao calculado devido a nao realizacao na analise de infra vermelho com esta amostra

calculado dos produtos hidrogenados variou de 9,86 a 13,98% (Tabelas 18, 19 e 20).

Após o pico de C18:3, apareceram ainda dois ou três picos, que não existiam inicialmente na matéria-prima e que não puderam ser identificados. Como se trata de uma coluna com fase estacionária altamente polar, estes últimos poderiam ser ácidos graxos com duplas conjugadas ou acumuladas.

Os picos não identificados ficaram na faixa de 0,64 a 1,43% nos produtos hidrogenados com os catalisadores A, B, C, D e F, enquanto que para E o valor foi de 16,71% (Tabelas 18, 19 e 20). Como o teor de conjugados totais (tabela 23) para o produto hidrogenado com este catalisador foi de 16,23%, existe uma indicação de que estes picos poderiam ser realmente de ácidos graxos com duplas conjugadas.

4.1.4 COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS EM COLUNA DEGS

Na tentativa de determinar o número de duplas ligações presentes nesses ácidos graxos não identificados, usou-se ainda, a técnica de cromatografia gasosa em coluna DEGS, para os produtos hidrogenados. Como esta coluna não possui a mesma capacidade de separação de isômeros geométricos e posicionais que a coluna SILAR 10C (CHRISTIE, 1989); esperava-se que independentemente das posições das insaturações e da configuração das mesmas, ocorresse separação apenas pelo número de carbonos e de duplas ligações.

Os resultados da cromatografia gasosa em coluna DEGS estão apresentados na tabela 21. Não ocorreu separação entre os isômeros geométricos e posicionais, como também entre C20:0 e C18:3. Comparando-

Tabela 21 . Composicao de acidos graxos (%) por cromatografia gasosa em coluna DEGS do produto hidrogenado com varios catalisadores

Acido graxo (%)	Catalisador				
	A	B	C	D	E
C 16:0	11,40	11,39	11,39	11,36	11,95
C 18:0	5,79	5,30	5,03	4,83	4,22
C 18:1	47,63	48,68	44,14	44,56	39,59
C 18:2	32,23	31,70	37,13	35,66	28,68
C 18:3/20:0	2,77	2,39	1,88	3,13	7,73
n ident	0,17	0,53	0,43	0,46	7,82

n ident - nao identificado

Tabela 22. Teor de ismeros trans (%) da materia-prima (MP) e produto hidrogenado (HID) e isomerizacao especifica (Si) para diferentes catalisadores

Catalisador	MP	HID	Si	Si
			(II calc)	(II Wijs)
A	4,52	16,23	0,57	0,58
B	4,47	16,70	0,56	0,57
C	3,94	15,84	0,63	0,66
D	3,70	13,97	0,54	0,64
E	3,87	(H)	(H)	(H)
F	3,26	15,12	0,47	0,47

(H) amostra com teor de conjugados maior que o recomendado para que o metodo possa ser aplicado

Si = (% Trans HID) / [(II MP) - (II HID)]

II calc - indice de iodo calculado

II Wijs - indice de iodo com solucao de Wijs

se os resultados obtidos entre essas duas colunas, quase não houve diferenças entre os teores de C16:0, C18:0, C18:1 e C18:2. Mas ainda existiam picos após o C20:0 e C18:3, mas com valores entre 0,17 e 7,82%, não sendo possível assim determinar o número de insaturações presentes nos mesmos. A separação obtida por esta coluna foi aquém das expectativas e lamentavelmente não foi possível obter os resultados para o catalisador F.

4.1.5 ISOMEROS TRANS

O teor de isômeros trans isolados determinados por infravermelho da matéria-prima variou de 3,26 a 4,52%, o que concorda com outros dados reportados por RAY & CARR (1985) e HARSHAW Chemie Bv. (1989,b). E ainda, os teores presentes nos produtos hidrogenados variaram de 13,97 a 16,70 % (Tabela 22).

Sabendo-se que a incidência desses isômeros varia com o índice de iodo atingido na hidrogenação, COENEN (1976, 1981) definiu assim, a isomerização específica (Si), como um parâmetro adequado para se estabelecer as características de isomerização de cada catalisador.

Foram calculados dois valores de Si, utilizando-se o II pelo método químico (II - Wijs) e o calculado (II - calc), de acordo com a composição de ácidos graxos em coluna SILAR 10 C, que estão apresentados na tabela 22. Foi observada pequena diferença entre os valores de Si (II calc) e Si (II Wijs) para os catalisadores A, B, C e F. Uma diferença maior foi observada para o D devida as diferenças entre os valores de II. O menor valor de Si foi obtido com catalisador F, indicando que este possui menor capacidade de isomerização

geométrica que os demais. Por outro lado D e C apresentaram os maiores valores desse parâmetro.

Para o produto obtido com catalisador E, que possui teor de conjugados totais de 16,23% (Tabela 23), o método de determinação de isômeros trans por infravermelho não pode ser aplicado, já que o mesmo limita a presença desses conjugados em menos de 5%. O espectro de infravermelho deste produto, ao contrário dos demais, resultou em dois picos ou bandas, ao invés de um apenas, na região de 10 a 11 μm (Figuras 15 e 16).

4.1.6 ACIDOS GRAXOS CONJUGADOS

A tabela 23 apresenta o teor de ácidos graxos conjugados totais, que variou de 0,52 a 0,62% para a matéria-prima e de 1,58 a 1,84%, para os produtos hidrogenados com catalisadores A, B, C, D e F, enquanto que para E, o valor encontrado foi de 16,23%. Este catalisador possui alta atividade de trans isomerização nominal, que nas condições do experimento, promoveu formação de conjugados.

Comparando-se os teores dos dienos e trienos conjugados da matéria-prima em relação aos produtos hidrogenados, observa-se o aumento do conteúdo de dienos conjugados e redução dos trienos. excessão feita ao catalisador E, onde ambos aumentaram (Tabela 23).

A conjugação não é uma característica dos catalisadores de níquel (KORITALA et alii, 1970), tendo sido constatada apenas por MUKHERJEE et alii (1975) e ILSEMANN & MUKHERJEE (1978), na hidrogenação contínua de óleo de soja.

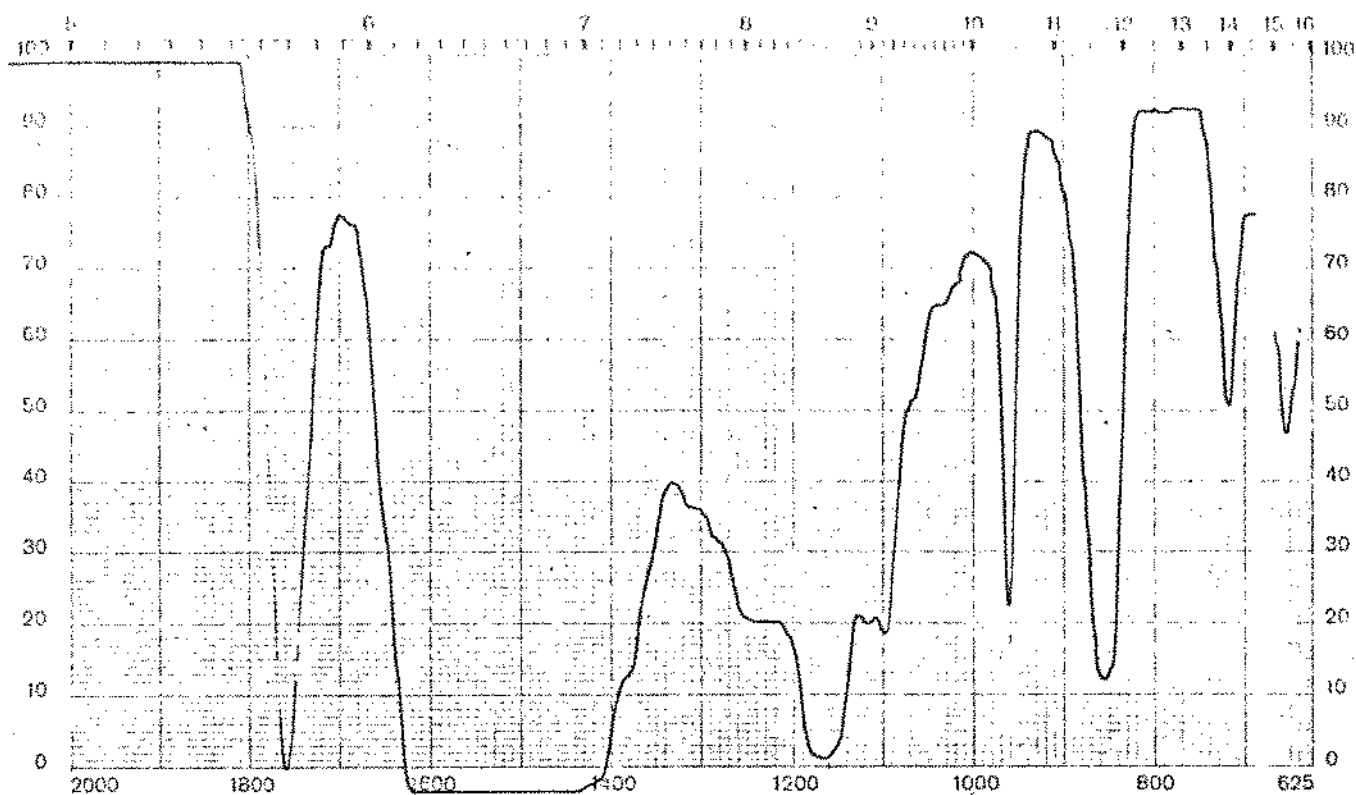


Figura 15. Espectro de infravermelho de gordura hidrogenada com teor de conjugados de 1,58%, em dissulfeto de carbono, na região de 5 a 16 μm .

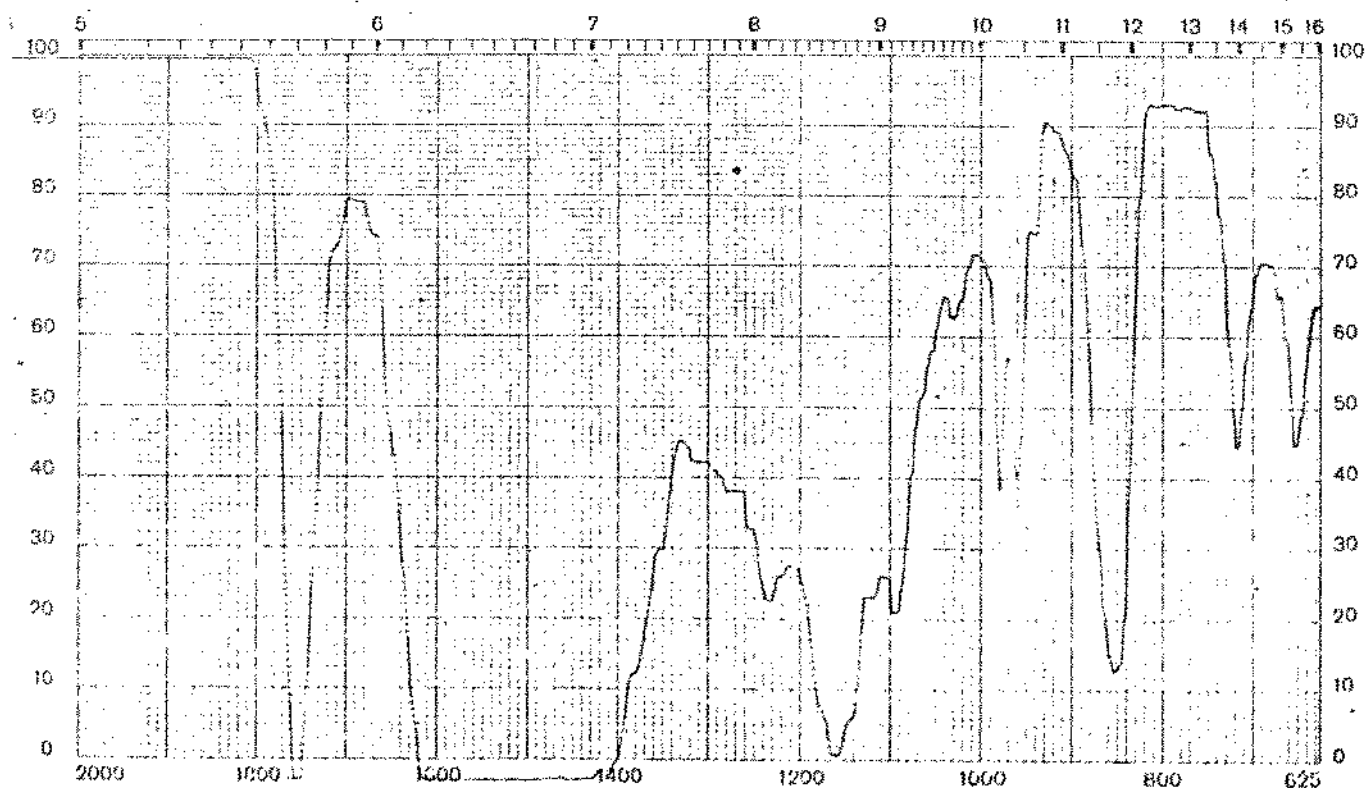


Figura 16. Espectro de infravermelho de gordura hidrogenada com teor de conjugados de 16,23%, em dissulfeto de carbono, na região de 5 a 16 μm .

Tabela 23. Ácidos graxos conjugados totais (%) da matéria-prima (MP) e produto hidrogenado (HID) com vários catalisadores

catalisador		comprimentos de onda (nm)			Total (%)
		232	268	271,5	
A	MP	0,502	0,038	0,041	0,58
	HID	1,580	0,025	0,031	1,64
B	MP	0,474	0,037	0,044	0,55
	HID	1,524	0,024	0,027	1,58
C	MP	0,495	0,039	0,046	0,58
	HID	1,670	0,027	0,033	1,73
D	MP	0,532	0,042	0,047	0,62
	HID	1,780	0,028	0,034	1,84
E	MP	0,532	0,042	0,049	0,62
	HID	15,200	0,485	0,543	16,23
F	MP	0,472	0,023	0,026	0,52
	HID	1,739	0,021	0,026	1,79

OBS: Dienos conjugados absorvem em 232 nm, ácido α oleostearico em 268 e o ácido β oleostearico em 271,5 nm

Total = [(% 232) + (% 268) + (% 271,5)]

Tabela 24. Conteúdo de gordura sólida (%) a diversas temperaturas, do produto hidrogenado com vários catalisadores

catalisador	Temperatura (°C)					
	10	15	20	25	30	35
A	10,82	8,51	5,80	3,54	1,83	0,88
B	10,17	8,33	4,84	2,63	1,29	0,58
C	6,73	4,86	3,05	1,65	0,71	0,40
D	6,42	4,87	2,94	1,68	0,74	0,42
E	10,14	7,03	3,63	1,82	0,61	0,05
F	14,30	11,37	7,38	4,17	2,11	0,99

4.1.7 CONTEUDO DE GORDURA SOLIDA

O conteúdo de gordura sólida (SFC) determinado através de ressonância magnética nuclear possibilita estabelecer o comportamento térmico dos diversos produtos hidrogenados, como apresentado na tabela 24 e figura 17.

Pela figura 17 verifica-se que as curvas de SFC versus temperatura dos produtos hidrogenados com os catalisadores D e C, possuíam comportamento semelhante, que apesar dos diferentes valores de índice de iodo, possuíam valores similares de seletividade e de composição de ácidos graxos.

O mesmo ocorrendo com as curvas dos produtos hidrogenados com A e B, que também possuíam comportamento semelhante, apesar da seletividade superior do catalisador B, que resultou em menor formação de esteárico, a um mesmo valor de II (Tabela 26). Entretanto, não só ácidos graxos saturados e C18:1 com dupla ligação trans isoladas, mas também os polinsaturados com duplas trans isoladas e conjugadas, gerados durante a reação de hidrogenação, contribuíram para o aumento do SFC (BAILEY, 1950).

Assim, em última instância, o que determina o SFC é a distribuição dos ácidos graxos nos triglicerídios, ou seja, a seletividade triglicerídica.

O valor de SFC a 10°C para o produto hidrogenado com catalisador E foi semelhante à A e B, como resultado do conteúdo de ácidos graxos com duplas de configuração trans conjugadas ou não, gerados durante a hidrogenação (Tabelas 20, 23 e 24). Contudo, a curva

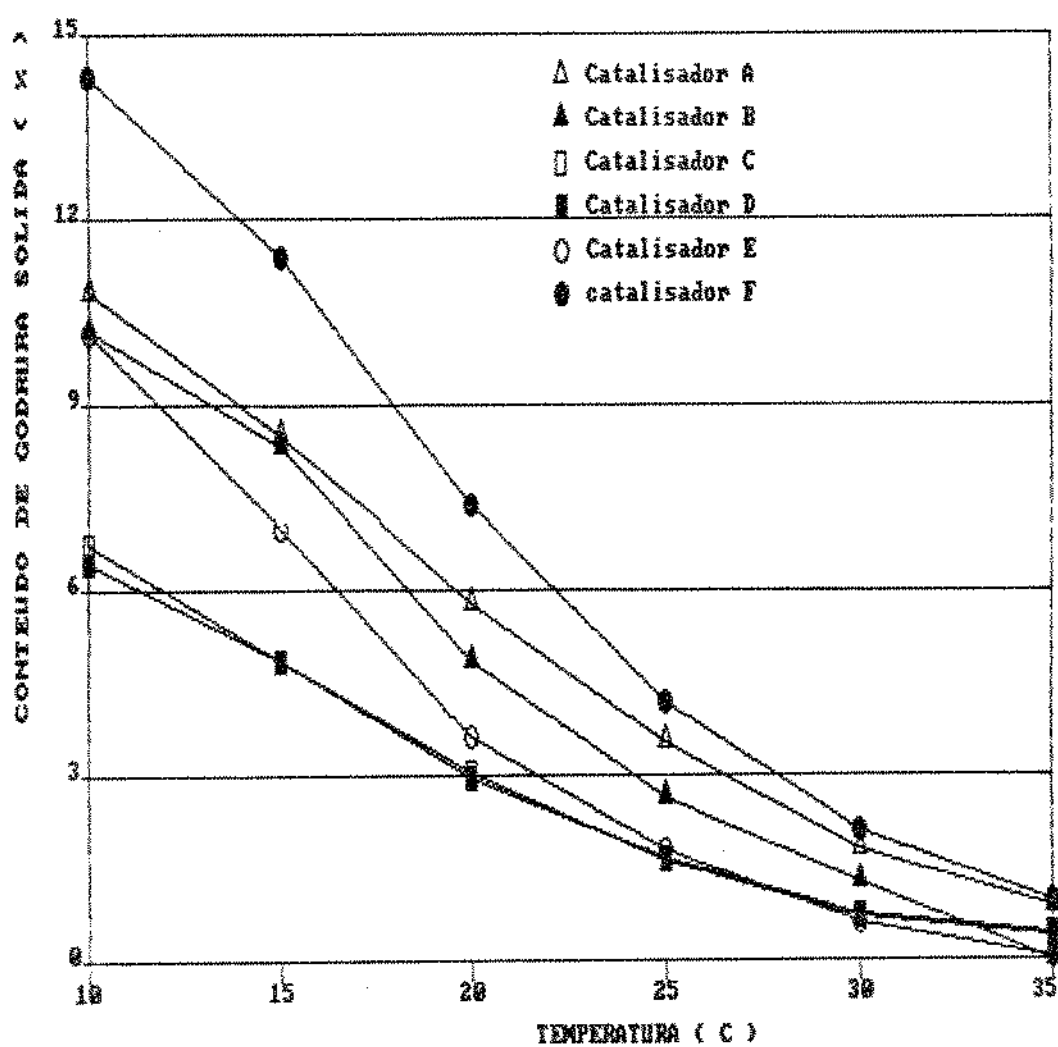


Figura 17. Conteúdo de gordura solida a diversas temperaturas dos produtos hidrogenados com diferentes catalisadores

de SFC do produto hidrogenado com catalisador E apresentou queda mais abrupta em relação á esses dois últimos, sendo o comportamento esperado para gorduras hidrogenadas com catalisadores que possuem alta capacidade de trans isomerização (Tabela 24 e figura 17) (COENEN, 1976; BECKMANN, 1983).

O menor valor de SFC á 35 C foi atingido pelo catalisador E, devido a menor formação de ácido esteárico em relação aos demais (Tabela 26), sendo o esperado para esse tipo de catalisador onde a seletividade é alta (COENEN, 1976). Assim, o SFC próximo á temperatura do corpo aproxima-se de zero, que é desejável em margarinas (GARIBAY, 1981).

O produto hidrogenado com catalisador F apresentou o maior SFC a 10 C (Tabela 24), em relação aos demais, contudo, a um menor índice de iodo.

Comparações mais precisas entre os catalisadores devem ser realizadas num mesmo índice de iodo final. Já que não é possível predizer o comportamento térmico de cada produto se os catalisadores forem utilizados até o mesmo índice de iodo atingido por F.

4.1.8 TESTE DE FILTRABILIDADE

A tabela 14 apresenta o tempo de filtração requerido para cada catalisador, nas condições do teste de filtrabilidade. O maior tempo de filtração foi atingido pelo catalisador C, sendo de 2 a 6 vezes maior que os demais; A e D tiveram tempos semelhantes, sendo que o mesmo ocorreu com B e E. O catalisador F obteve o menor tempo necessário para filtração.

Maior tempo de filtração é inconveniente na prática industrial, já que nos filtros prensa, que são muito utilizados, o óleo fica em contato direto com ar à alta temperatura, provocando oxidação e ainda, ocupando o equipamento por um tempo excessivamente longo.

Como todos os catalisadores testados foram produzidos pelo método de redução seca, não seriam esperados problemas de entupimento dos filtros com partículas coloidais, comuns em catalisadores produzidos por redução úmida (ALLEN, 1978).

Entretanto, quando comparado com os demais, o tempo de filtração do catalisador C foi excessivo. Isto, provavelmente devido ao seu pequeno tamanho de partícula, o qual implicaria em alta atividade e seletividade, de acordo com BECKAMNN (1983). Mas isto não foi observado, já que o mesmo apresentou atividade menor que F, A e B, sendo semelhante ao D, e ainda, sua seletividade não foi maior que os demais (tabelas 25 e 26).

O menor tempo de filtração para F, implicaria por outro lado, de acordo com o mesmo autor, em baixa atividade e seletividade. Mas este catalisador se mostrou mais ativo e com seletividade comparável aos demais.

Provavelmente cada catalisador tem uma faixa de tamanho de partícula, sendo que aqueles com grande proporção de partículas menores, resultará em maior tempo de filtração, enquanto que, com grande proporção de partículas maiores, em filtração rápida. ALLEN (1978) e PATTERSON (1983) reportaram ainda, a questão da durabilidade e resistência mecânica, já que o catalisador submetido à agitação por

longo tempo, pode reduzir o tamanho de partícula.

Não só o tamanho de partícula influencia a seletividade e atividade, como também, inúmeros fatores que conjuntamente determinam a microestrutura da partícula, levando assim, a diferenças de desempenho de cada catalisador (DAFLER, 1977).

4.1.9 ATIVIDADE

A tabela 25 apresenta valores de II e atividade dos diferentes catalisadores utilizados. Conforme explicita o método Cd Ib 87(1989), II com solução de Wijs (II Wijs), não se aplica a sistemas conjugados. O II calculado (II calc) foi baseado nos dados de cromatografia gasosa em SILAR 10C, excluindo-se os picos finais não identificados, que atingiram valores máximos de 2%, com exceção do catalisador E, que foi de 16,71% (tabela 20).

Pequenos desvios foram observados, comparando-se esses dois índices e a atividade, para os catalisadores A, B, C e F. Para D existiu uma diferença maior para o produto hidrogenado, devido aos diferentes valores de II Wijs e II calc.

A maior discrepância entre esses dois índices ocorreu para o produto hidrogenado com catalisador E (tabela 25) devendo-se ao alto teor de conjugados gerado por este último (tabela 23), que influencia o II Wijs. E ainda, o teor de 16,71% de ácidos graxos não identificados (Tabela 20), que não foram considerados no II calc. Consequentemente, os cálculos de atividade para o mesmo, foram considerados como duvidosos.

O catalisador F atingiu a maior redução de II, e

Tabela 25. Valores de índice de iodo da materia-prima e produto hidrogenado e atividade dos diferentes catalisadores utilizados

cat.	II Wijs MP	II Wijs HID	II Calc MP	II Calc HID	Δ II/t Wijs	Δ II/t calc
A	129,34	101,45	128,92	100,59	6,97	7,08
B	130,70	101,34	131,02	100,93	7,34	7,52
C	129,77	105,68	131,33	106,12	6,02	6,30
D	130,63	108,80	131,09	105,29	5,46	6,45
E	131,20	106,24	130,85	82,65	6,24	12,05
F	130,06	98,13	130,06	98,27	7,98	7,95

II Wijs = índice de iodo pelo metodo quimico com solucao de Wijs

II calc = índice de iodo calculado

t = tempo de reacao de 4 horas

Δ II/t = atividade do catalisador

Δ II = II materia-prima - II produto hidrogenado

MP = materia-prima

HID = produto hidrogenado

consequentemente, maior atividade, seguido por B, A, C e D (tabela 25).

4.1.10 SELETIVIDADE

Os cálculos de variação na composição de ácidos graxos foram baseados nos resultados obtidos pela cromatografia gasosa em coluna SILAR 10C.

A redução no teor de C18:3 ficou entre 4,37% a 4,40% para os testes com catalisadores A, D e C e entre 4,80% a 4,84% para B e F. O valor de 5,68% para o catalisador E foi provavelmente devido a isomerização e não à redução propriamente dito (Tabela 26).

A redução de C18:2 cis cis ficou entre 20,22 a 27,60%, para os catalisadores A, B, C, D, e F. O valor de 29,97% para o catalisador E foi devido à isomerização e não à redução.

O aumento no conteúdo de esteárico, ficou entre 0,08 a 2,17%, sendo o menor valor referente ao E, que é coerente com o esperado para esse tipo de catalisador, onde os valores de seletividade são altos e a atividade é baixa (COENEN, 1976; BECKMANN, 1983).

A maior redução de ácido linolênico implica em maior seletividade linolênica enquanto, o menor aumento de esteárico está relacionado com maior seletividade linoleica (ALBRIGHT, 1965; ALLEN, 1978, 1981).

Entretanto, a variação da composição de ácidos graxos, a seletividade e isomerização dependem do índice de iodo atingido na hidrogenação (ALBRIGHT, 1965). Assim, as maiores reduções de C18:3 e C18:2 e aumento de esteárico serão obtidos também, com as maiores

Tabela 26. Variacao da composicao de acidos graxos (%) e seletividades linolenica e linoleica na hidrogenacao com varios catalisadores

cat.	Reducao LN	Reducao L	Aumento estearico	SL	SLN	II Wijs
A	4,39	23,89	2,17	20,62	1,8	101,45
B	4,80	25,61	1,64	28,34	2,1	101,34
C	4,40	20,22	1,24	29,56	2,5	105,68
D	4,37	21,33	1,26	30,74	2,8	108,80
E	5,68	29,97	0,08	686	2,5	106,24
F	4,84	27,60	2,10	24,07	1,9	98,13

reducao LN = reducao linolenico (%)
 $= [(LN \text{ materia-prima}) - (LN \text{ produto hidrogenado})]$

reducao L = reducao linoleico (%)
 $= [(L \text{ materia-prima}) - (L \text{ produto hidrogenado})]$

SLN = seletividade linolenica

SL = seletividade linoleica

II Wijs = Indice de iodo pelo metodo quimico
 com solucao de Wijs

reduções do índice de iodo.

Os valores de seletividade linolênica para os seis catalisadores testados, ficou entre 1,8 a 2,5, enquanto que a seletividade linoleica variou de 20,62 a 30,74, sendo coerente com o esperado para os catalisadores de níquel (ALLEN, 1978, COENEN, 1976).

Comparações entre eles só podem ser realizadas em condições idênticas de reação, mesma qualidade de matéria-prima e II atingido na hidrogenação. Assim, poderia-se dizer que entre B e A, que atingiram o mesmo II, B atingiu valores maiores de seletividade linoleica e linolênica que A, sendo portanto mais seletivo que o último.

O valor de seletividade linoleica de 686 para E, deveu-se a grande isomerização posicional e geométrica do C18:2 e não à hidrogenação (Tabelas 20 e 23), não sendo representativo do desempenho do catalisador.

Excetuando-se o catalisador E e A que foi menos seletivo que B, a um mesmo II, os resultados encontrados para B, C, D e F parecem comparáveis entre si e as diferenças são provavelmente devidas aos II atingidos na hidrogenação, já que a seletividade é maior a um maior II.

4.1.11 SELEÇÃO DO CATALISADOR

O catalisador a ser usado na segunda etapa do experimento, ou seja, na avaliação da influência das condições de processo na atividade, seletividade e isomerização, foi escolhido com base nos resultados obtidos nesta primeira etapa de avaliação do desempenho de catalisadores comerciais.

De acordo com os dados colhidos em catálogo, o catalisador E tem alta atividade de trans isomerização, provavelmente devido ao seu tratamento com enxofre, resultando em grande isomerização (COENEN, 1976; DROZDOWSKI & ZAJAC, 1980; BECKMANN, 1983).

Como o suprimento de hidrogênio era muito reduzido, grande parte dos polienbicos foram isomerizados levando a grande formação de conjugados. Assim, devido a questões de estabilidade oxidativa, o catalisador E foi excluído da segunda etapa do experimento.

O catalisador C devido ao longo tempo de filtração, sem vantagens na seletividade e atividade, também foi excluído. Os resultados encontrados neste experimento foram contrários aos de EL-SHATTORY et alii (1980), onde o catalisador com maior tempo de filtração, era o mais seletivo, ativo e que produzia mais isômeros trans.

O fator limitante deste experimento foi a baixa atividade atingida, sendo que o catalisador D, foi o menos ativo entre A, B, e F. Os catalisadores A e B, tinham atividades semelhantes, mas com maior seletividade para B. Assim, os mais indicados para o uso na segunda etapa seriam, portanto B e F. Entretanto, o catalisador F foi escolhido pela maior atividade, menor tempo de filtração, que correspondia à metade de B e menor isomerização específica.

Esses parâmetros de maior seletividade, menor formação de isômeros geométricos, que resulta em menor teor de sólidos é desejável na produção de óleo de mesa, que é uma linha de pesquisa a ser adotada após o estudo do desempenho dos catalisadores de níquel e da influência das condições de processo.

4.2 INFLUENCIA DAS CONDIÇÕES DE PROCESSO NA ATIVIDADE SELETIVIDADE ISOMERIZAÇÃO

O objetivo dessa segunda etapa do experimento é verificar de que maneira a mudança nas condições de trabalho se refletem nos parâmetros de avaliação da reação e no produto final.

A tabela 27 apresenta várias condições de reação utilizadas nesta etapa, para a qual o catalisador F foi o escolhido devido ao seu desempenho constatado anteriormente no item 4.1. Cada teste recebeu um código, inclusive aquele realizado com este catalisador no item 4.1, que foi chamado de T1.

4.2.1 AVALIAÇÃO DOS INTERFERENTES DE PROCESSO INTRODUZIDOS PELA MATÉRIA-PRIMA

A matéria-prima utilizada em cada experimento apresentou valores de índice de peróxido situados entre 0,70 a 3,14 meq/Kg. (tabela 28), estando portanto, dentro das recomendações de PURI (1980); o valor de anisidina e de totox variaram de 4,28 a 11,47 e de 5,68 a 14,24, respectivamente.

O teor de sabões presente na matéria-prima ficou abaixo de 15 ppm, expresso como oleato de sódio (tabela 29), atendendo as especificações de MOUNTS (1980), GARIBAY (1981) e AOCS (1989).

A umidade e matéria volátil contida na matéria-prima variou de 0,0132 a 0,0298% (Tabela 29), com valores abaixo do limite proposto por PURI (1980).

Tabela 27 . Condições de processo empregadas na hidrogenação do óleo de soja com Catalisador F

condições	Codigo teste								
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
Temperatura °C	180	160	140	200	200	180	180	180	180
Concentração Catalisador (%)	1	1	1	1	1	0,5	0,25	0,25	1
Agitação (rpm)	650	650	650	650	650	650	650	650	280
Fluxo Hidrogenio (litro/minuto)	1	1	1	1	1	1	1	2	1
Tempo reação (minutos)	240	240	240	180	210	240	240	240	240

Tabela 28 . Estado inicial de oxidacao da materia-prima
utilizada nos diferentes testes

Codigo Teste	Indice Peroxido (meq/Kg.)	Valor Anisidina	Valor Totox
T1	2,13	8,13	12,39
T2	1,36	11,47	14,19
T3	2,26	7,46	11,98
T4	1,35	8,85	10,75
T5	0,70	4,28	5,68
T6	2,40	8,21	13,01
T7	2,35	7,88	12,58
T8	3,14	7,96	14,24
T9	1,12	5,87	8,11

* Valor totox = 2 x indice peroxido + valor de anisidina

*** As condicoes dos testes encontram-se na tabela 27

Tabela 29. Presenca de "venenos" na materia-prima utilizada
nos diferentes testes

Codigo Teste	Saboes (ppm)	Umidade (%)	Fosforo (ppm)
T1	< 15	0,0240	4,98
T2	< 15	0,0132	5,98
T3	< 15	0,0286	3,66
T4	< 15	0,0296	4,02
T5	< 15	0,0187	6,00
T6	< 15	0,0215	5,26
T7	< 15	0,0298	5,07
T8	< 15	0,0212	4,98
T9	< 15	0,0281	4,77

Tabela 30. Teor de ácidos graxos livres (%) (expresso como ácido oleico) presente na matéria-prima e produto
hidrogenado nos diferentes testes ***

Código teste	MP	HID
T1	0,046	0,079
T2	0,022	0,041
T3	0,025	0,027
T4	0,023	0,094
T5	0,027	0,069
T6	0,023	0,036
T7	0,020	0,036
T8	0,020	0,036
T9	0,025	0,036

MP - matéria-prima

HID - produto hidrogenado

*** - ver tabela 27

O teor de fosfatídios, expresso como fósforo (Tabela 29) variou de 3,66 a 6,00 ppm, assim sendo, a matéria-prima utilizada apresentou valores acima do limite de 3,33 ppm de fósforo, recomendado pela AACS (1989). Contudo, de acordo com ESTEVES et alii (1989), os teores de fósforo encontrados em óleos desodorizados no Brasil ficam, em geral, acima desse limite, atingindo até 10 ppm.

O conteúdo de ácidos graxos livres da matéria-prima esteve entre 0,020 a 0,046% (Tabela 30), dentro do limite recomendado por PURI (1980) e pela AACS (1989). Enquanto que no produto hidrogenado variou de 0,027 a 0,094%. Não obstante, os conteúdos de umidade serem muito uniformes, houve variação nos teores dos ácidos graxos livres gerados durante a hidrogenação, que aumentaram com o aumento de temperatura e reduziram com menor concentração de catalisador e menor velocidade de agitação.

4.2.2 MONITORAMENTO DO PROCESSO

As tabelas 31 a 35 e figuras 18 e 19 apresentam a variação do II e do IR durante o curso da hidrogenação à diversas condições de reação.

A redução de temperatura de 180 para 140 °C (Testes T1 e T3), provocou um aumento no II, de 98,13 para 104,98, enquanto que, na reação a 160 °C (teste T2), o valor encontrado foi similar à primeira condição, ou seja, de 97,44. Como a reação a 200 °C, reduzia mais rapidamente o II, o tempo de hidrogenação também foi reduzido para 180 e 210 minutos (teste T4 e T5), resultando em valores finais do mesmo de 100,01 e 94,33, respectivamente (Tabelas 31 a 33 e figura 18).

Tabela 31 . Variacao do indice de iodo e refracao
durante hidrogenacao com catalisador F
no teste T1 ***

tempo reacao (minutos)	Teste T1	
	II	IR
zero (MP)	130,06	1,4721
60	121,27	1,4715
90	115,56	1,4710
120	111,10	1,4705
150	107,81	1,4699
180	104,38	1,4695
210	101,76	1,4692
240 (HID)	98,13	1,4685

MP - materia-prima

HID - produto hidrogenado

II - indice de iodo

IR - indice de refracao

*** - ver tabela 27

OBS: Legendas validas para as tabelas
31 a 35

Tabela 32. Variacao do indice de iodo e refracao durante a hidrogenacao nos testes T2 e T3

tempo reacao (minutos)	Teste T2		Teste T3	
	II	IR	II	IR
zero (MP)	128,34	1,4720	128,35	1,4722
60	123,11	1,4713	122,22	1,4720
90	118,01	1,4708	120,87	1,4717
120	113,96	1,4705	117,47	1,4713
150	109,31	1,4700	114,72	1,4712
180	105,74	1,4696	112,12	1,4708
210	101,31	1,4690	108,70	1,4706
240 (HID)	97,44	1,4685	104,98	1,4701

Tabela 33. Variacao do indice de iodo e refracao durante a hidrogenacao nos testes T4 e T5

tempo reacao (minutos)	Teste T4		Teste T5	
	II	IR	II	IR
zero (MP)	129,32	1,4721	127,81	1,4721
60	120,21	1,4714	118,39	1,4715
90	111,65	1,4706	113,70	1,4710
120	100,62	1,4700	107,94	1,4706
150	105,45	1,4692	105,67	1,4703
180	100,01	1,4681	102,58	1,4697
210 (HID)	-	-	94,33	1,4685

Tabela 34. Variacao do indice de iodo e refracao durante
hidrogenacao nos testes T6 e T7^{***}

tempo reacao (minutos)	Teste T6		Teste T7	
	II	IR	II	IR
zero (MP)	128,00	1,4719	128,23	1,4720
60	121,73	1,4714	121,11	1,4715
90	114,98	1,4711	119,12	1,4711
120	112,02	1,4708	115,20	1,4708
150	110,28	1,4704	111,21	1,4706
180	107,99	1,4700	106,80	1,4703
210	104,38	1,4696	102,84	1,4698
240 (HID)	100,63	1,4690	101,20	1,4693

Tabela 35. Variacao do indice de iodo e refracao
durante a hidrogenacao nos testes T8 e T9^{***}

tempo reacao (minutos)	Teste T8		Teste T9	
	II	IR	II	IR
zero (MP)	128,00	1,4722	129,00	1,4722
60	119,82	1,4719	120,01	1,4714
90	117,66	1,4716	115,57	1,4709
120	113,08	1,4714	111,87	1,4705
150	109,98	1,4710	108,75	1,4703
180	108,64	1,4708	105,10	1,4699
210	105,73	1,4703	101,10	1,4695
240 (HID)	102,65	1,4697	98,41	1,4692

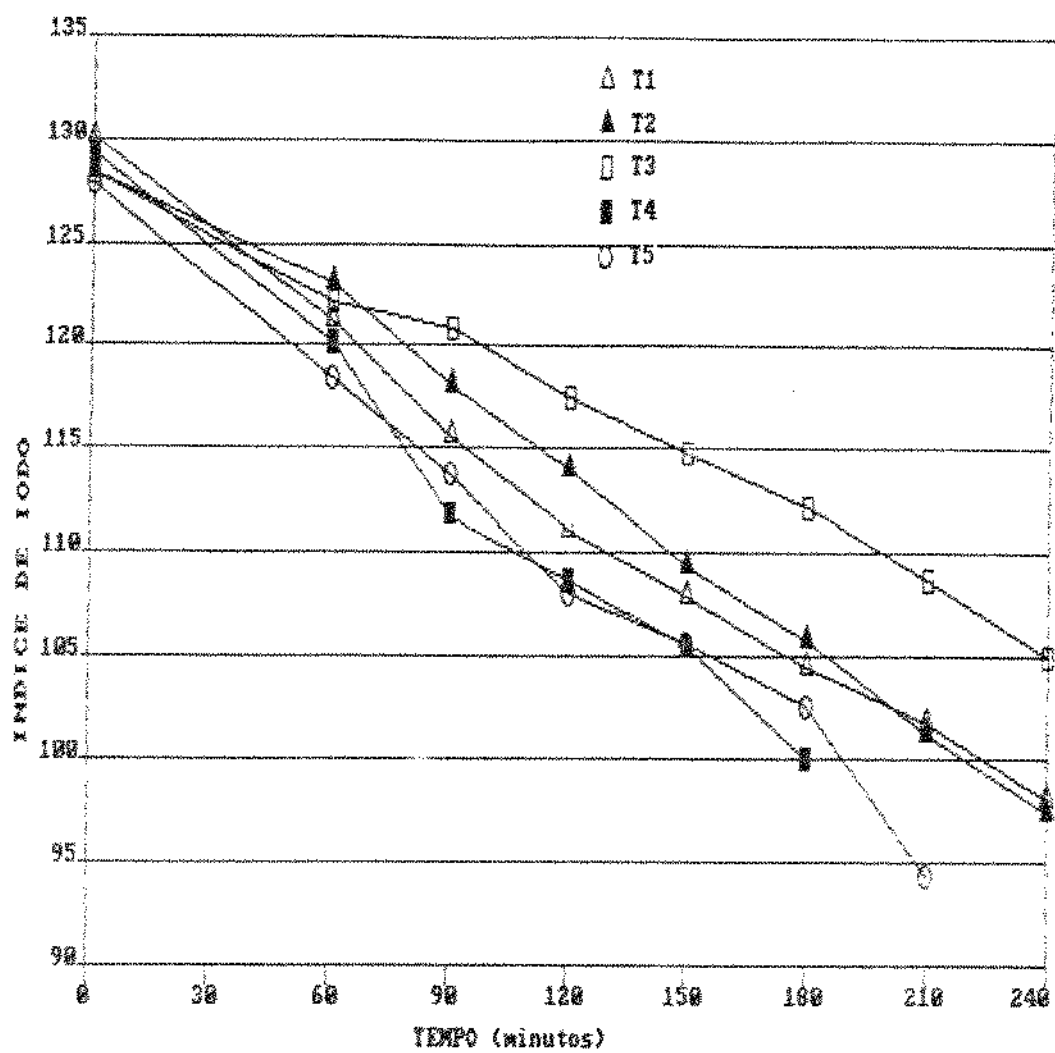


Figura 18. Variacao do indice de iodo durante hidrogenacao com catalisador F nos testes T1 a T5

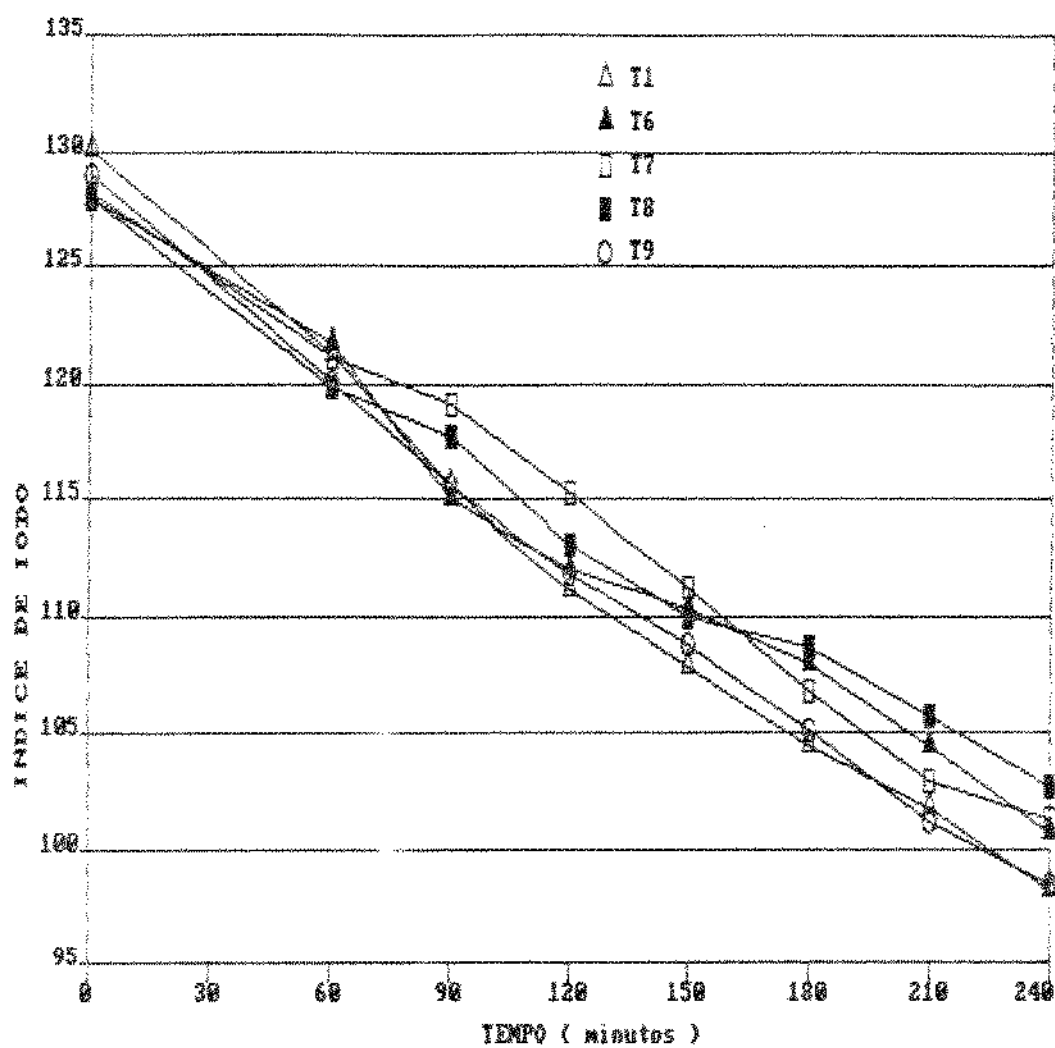


Figura 19. Variacao do indice de iodo durante hidrogenacao com catalisador F nos testes T1 e T6 a T9

Comparando-se as tabelas 31 e 34 e figura 19, verifica-se que a redução da carga de catalisador de 1% (Teste T1) para 0,5% (T6) e 0,25% (T7), aumentou o II de 98,13 para 100,63 e 101,20, respectivamente.

O aumento no fluxo de hidrogênio de 1 para 2 litros/minuto (Testes T7 e T8), aumentou o II de 101,20 para 102,65. A redução na velocidade de agitação de 650 para 280 rpm (Testes T1 e T9) não alterou o valor final de II do produto.

4.2.3 ATIVIDADE

A tabela 36 apresenta os valores de atividade do catalisador F, a diferentes condições de reação, através da redução dos índices de iodo pelo método químico (II Wijs) e o calculado (II calc), com base nos resultados obtidos pela cromatografia gasosa em SILAR 10 C.

Como seria esperado, o aumento de temperatura aumentou a atividade de 5,84 e 5,79 a 140 °C (T3) para 9,53 a 10,64 unidades de índice de iodo/hora a 200 °C (T4 e T5). Mas a 180 e 160 °C (T1 e T2) as atividades foram semelhantes, indicando que, como o suprimento de hidrogênio era muito baixo, um aumento de 20 °C, não foi suficiente para promover aumento na atividade.

Na temperatura de 200 °C e tempos de reação de 180 (T4) e 210 minutos (T5), ocorreu uma pequena diferença nos valores de atividade. De acordo com PURI (1978) e RAY & CARR (1985), este parâmetro não é uma constante e depende o II atingido na hidrogenação.

Tabela 36. Índice de iodo da materia-prima e produto hidrogenado e valores de Atividade para diferentes condicoes de processo

Codigo Teste ***	II Wijs MP	II Wijs HID	II Calc MP	II Calc HID	Δ II/t Wijs	Δ II/t Calc
T1	130,06	98,13	130,06	98,27	7,98	7,95
T2	128,34	97,44	130,95	98,28	7,72	8,17
T3	128,35	104,98	131,21	108,03	5,84	5,79
T4	129,32	100,01	131,22	99,31	9,77	10,64
T5	127,81	94,33	129,86	96,50	9,56	9,53
T6	128,00	100,63	130,16	102,67	6,84	6,87
T7	128,23	101,20	129,95	102,00	6,76	6,99
T8	128,00	102,65	130,60	105,10	6,34	6,37
T9	129,00	98,41	131,05	101,04	7,65	7,50

II Wijs - índice de iodo pelo metodo quimico

II calc - índice de iodo calculado

MP - materia-prima

HID - produto hidrogenado

Δ II/t - atividade da reacao

Δ II = (II MP) - (II HID)

t - tempo de reacao (horas)

*** - ver tabela 27

A redução na concentração de catalisador de 1% (T1) para 0,5 (T6) e 0,25% (T7) (tabela 36), promoveu como esperado, uma redução da atividade, sendo que entre esses dois últimos, quase não existiu diferença.

O aumento do fluxo de hidrogênio para 2 litros/ minuto (T8), em relação ao Teste T7 (Tabela 36), não promoveu aumento de atividade, e sim uma pequena redução.

A redução do grau de agitação de 650 para 280 rpm (Teste T1 e T9), como mostra a tabela 36, não foi suficiente para produzir grande redução de atividade, variando de 7,98 e 7,95 a 7,65 e 7,50 unidades de índice de iodo/hora, respectivamente.

A atividade obtida foi muito baixa, pois como a hidrogenação foi realizada à baixa pressão e agitação, o suprimento de hidrogênio tornou-se fator limitante do processo, mas ainda, similar aos resultados obtidos por RAY & CARR (1985) na reação à 5 psig, 400 a 800 rpm, 138 a 204 °C e 0,1 a 1% de catalisador, em sistema "dead end". E abaixo de outros resultados colhidos em catálogos da HARSHAW Chemie Bv (1989, a,b) e ENGELHARD (1990), à pressões de 0,5 bar, 0,7 bar e 0,5 atm, respectivamente, ainda em reator "dead end", mas com graus de agitação de 950 e 2000 rpm, indicando que a agitação exerce efeito decisivo no aumento de atividade na hidrogenação à baixas pressões.

4.2.4 COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS

As tabelas 37 a 41 apresentam a composição de ácidos graxos por cromatografia gasosa em coluna SILAR 10 C. A composição da matéria-

prima ficou dentro das faixas reportadas por ERICKSON (1983). Sendo que aquelas utilizadas nos Teste T6 e T7, continham 1% de ácidos graxos não identificados, mas a diferentes tempos de retenção daqueles não identificados presentes nos produtos hidrogenados.

Com a hidrogenação, houve redução nos teores de C18:3, C18:2 e aumento de C18:1 e C18:0 (Tabelas 37 a 41).

Para os produtos hidrogenados, o teor de C18:2 trans trans ficou na faixa de 1,03 a 2,12%, estando presente em todos os testes realizados, enquanto que o C18:2 cis trans ou trans cis, variou de 0,99 a 1,83%, não tendo sido detectado no produto da hidrogenado do teste T5, provavelmente devido ao fato de já ter sido reduzido. Aumentando-se a temperatura de reação, aumentou os teores desses isômeros; enquanto que a redução da concentração de catalisador, da agitação e o aumento do fluxo de hidrogênio, reduziram o teor dos mesmos.

Os picos não identificados presentes nos cromatogramas dos produtos hidrogenados (Tabelas 37 a 41), variaram de 0,80 a 2,12%. Sendo que o aumento de temperatura aumentou a formação dos mesmos, com exceção do teste T5, indicando que possivelmente estejam sendo consumidos. O aumento do catalisador e do do fluxo de gás e a redução da velocidade de agitação, praticamente não produziu variação no conteúdo dos mesmos.

4.2.5 SELETIVIDADE

Os cálculos da variação na composição de ácidos graxos e seletividade estão apresentados na tabela 42.

Tabela 37. Composicao de acidos graxos por cromatografia gasosa em coluna SILAR 10C, da materia-prima e produto hidrogenado (HID) do teste T1***

Acido graxo (%)	Teste T1	
	MP	HID
C 16:0	11,88	11,34
C 18:0	3,85	5,95
C 18:1	22,56	48,88
C 18:2 t t	-	1,77
C 18:2 c t/t c	-	1,72
C 18:2 c c	54,60	27,00
C 20:0	0,95	0,58
C 18:3	6,15	1,31
n ident	-	1,43
C 18:1 cis**	19,30	39,02
C 18:1 trans**	3,26	9,86

** = valores calculados aliando-se tecnicas de crom. gasosa e espect. de infra vermelho

*** = ver tabela 27

n ident = picos nao identificados

t t = trans trans

c t = cis trans

t c = trans cis

c c = cis cis

- = nao detectado

OBS: Legendas utilizadas nas tabelas 37 a 41

Tabela 38. Composicao de acidos graxos por crom. gasosa em coluna SILAR 10C da materia-prima e produto hidrogenado nos testes T2 e T3

Acido graxo (%)	Teste T2		Teste T3	
	MP	HID	MP	HID
C 16:0	11,21	11,18	11,17	11,35
C 18:0	3,88	6,30	3,90	5,66
C 18:1	22,87	49,41	22,66	40,49
C 18:2 t t	-	1,52	-	1,03
C 18:2 c t/t c	-	1,46	-	0,99
C 18:2 c c	54,87	27,01	55,02	36,49
C 20:0	0,96	0,59	0,97	0,70
C 18:3	6,21	1,47	6,28	2,49
n ident	-	1,08	-	0,80
C 18:1 cis**	19,59	36,79	19,57	32,81
C 18:1 trans**	3,28	12,62	3,09	7,68

Tabela 39. Composicao de acidos graxos por cromatografia gasosa em coluna SILAR 10C, da materia-prima e produto hidrogenado nos testes T4 e T5

Acido graxo (%)	Teste T4		Teste T5	
	MP	HID	MP	HID
C 16:0	11,19	11,30	11,89	11,33
C 18:0	3,88	5,53	3,88	5,79
C 18:1	22,66	47,36	22,67	51,76
C 18:2 t t	-	1,69	-	2,12
C 18:2 c t/t c	-	1,83	-	-
C 18:2 c c	55,01	28,19	54,52	26,65
C 20:0	0,97	0,57	0,95	0,30
C 18:3	6,29	1,40	6,09	0,83
n ident	-	2,12	-	1,20
C 18:1 cis**	19,59	35,64	20,28	38,00
C 18:1 trans**	3,07	11,72	2,39	13,68

Tabela 40 . Composicao de acidos graxos por cromatografia
gasosa em coluna SILAR 10C, da materia-prima
e produto hidrogenado nos testes T6 e T7 ***

Acido Graxo (%)	Teste T6		Teste T7	
	MP	HID	MP	HID
C 16:0	11,43	11,30	11,54	12,05
C 18:0	3,82	5,27	3,84	4,94
C 18:1	22,45	45,52	22,44	45,50
C 18:2 t t	-	1,52	-	1,45
C 18:2 c t/t c	-	1,52	-	1,58
C 18:2 c c	54,67	31,22	54,63	30,93
C 20:0	0,44	0,56	0,43	0,54
C 18:3	6,18	1,60	6,13	1,55
n ident	1,00	1,47	1,00	1,46
C 18:1 cis **	20,20	33,74	19,95	33,86
C 18:1 trans **	2,25	11,78	2,49	11,64

Tabela 41. Composicao de acidos graxos por crom. gasosa em coluna
SILAR 10C da materia prima e produto hidrogenado nos
testes T8 e T9 ***

Acido graxo (%)	Teste T8		Teste T9	
	MP	HID	MP	HID
C 16:0	11,39	11,53	11,11	11,35
C 18:0	3,94	4,76	3,92	6,05
C 18:1	22,79	43,35	22,78	46,32
C 18:2 t t	-	1,21	-	1,48
C 18:2 c t/t c	-	1,43	-	1,53
C 18:2 c c	54,81	33,86	54,96	29,88
C 20:0	0,94	0,58	1,01	0,56
C 18:3	6,14	1,76	6,22	1,62
n ident	-	1,51	-	1,20
C 18:1 cis **	21,16	35,91	20,63	36,46
C 18:1 trans **	1,63	7,44	2,15	9,86

O aumento de temperatura de reação provocou aumento na redução de C18:3; enquanto que a redução na concentração de catalisador, aumento do fluxo de gás e redução do grau de agitação, produziram menor redução no conteúdo do mesmo ácido.

A redução de C18:2 ficou na faixa de 18,53 a 27,87%, enquanto que o aumento de ácido esteárico variou de 0,82 a 2,42%. Essas variações, não foram devidas apenas à mudança nas condições de reação, mas também ao maior ou menor redução de índice de iodo.

A seletividade linolênica ficou na faixa de 1,7 a 2,2, sendo semelhante aos resultados obtidos com vários catalisadores (Tabela 42). Esta variação foi pequena, concordando com ALLEN (1978), que reportou que a seletividade linolênica dos catalisadores de níquel quase não se altera com a mudança nas condições de processo.

Enquanto que a seletividade linoleica variou de 19,13 a 46,61, estando dentro do esperado por ALLEN (1978) e COENEN (1976) (Tabela 42).

Comparando-se as reações a 180 e 160 °C (T1 e T2), que atingiram praticamente o mesmo índice de iodo e atividade, verifica-se que a temperatura promoveu um aumento de seletividade; que pode também ser comprovada pela reação a 140 °C (T3), onde apesar do II ser maior, a seletividade obtida era menor. Na hidrogenação a 200 °C (Testes T4 e T5) ocorreram diferentes valores de seletividade devido aos diferentes II atingidos.

**Tabela 42 . Variacao na composicao de acidos graxos (%),
seletividade linoleica e linolenica e indice de iodo
para varias condicoes de processo**

Cod. *** Teste	Reducao LN	Reducao L	Aumento estearico	SL	SLN	II Wijs
T1	4,84	27,60	2,10	24,07	1,9	98,13
T2	4,74	27,86	2,42	20,98	1,7	97,44
T3	3,79	18,53	1,76	19,13	1,8	104,98
T4	4,89	26,82	1,65	29,55	1,8	100,01
T5	5,26	27,87	1,91	26,76	2,2	94,33
T6	4,58	23,45	1,45	29,58	2,0	100,63
T7	4,58	23,70	1,10	39,44	2,0	101,20
T8	4,38	20,95	0,82	46,61	2,0	102,65
T9	4,60	25,08	2,13	21,42	1,8	98,41

reducao LN = reducao no teor de acido linolenico (LN)
= LN da materia-prima - LN do produto hidrogenado

reducao L = reducao no teor de acido linoleico (L)
= L da materia-prima - L do produto hidrogenado

aumento estearico (S) = S do produto hidrogenado - S da materia prima

SL = seletividade linoleica

SLN = seletividade linolenica

II Wijs = Indice de iodo pelo metodo quimico do produto
hidrogenado

*** = ver tabela 27

A única diferença entre os testes T1 e T9 foi a redução do grau de agitação de 650 para 280 rpm, ocorrendo em paralelo, uma redução de seletividade de 24,07 para 21,42, respectivamente, para o mesmo valor de II final (Tabela 42).

A redução da concentração de catalisador (Testes T1, T6 e T7) apesar dos diferentes valores de II do produto final, indica um consequente aumento de seletividade; que pode ser confirmado pelos resultados dos dois últimos, que possuindo II próximos, atingiu valores de seletividade linoleica de 29,58 e 39,44, respectivamente (Tabela 42).

Nos testes T7 e T8 onde ocorreu um aumento do fluxo de gás de 1 para 2 litros/minuto, a seletividade linoleica era de 39,44 e 46,61, respectivamente. Apesar do II maior para o segundo, parece indicar um aumento de seletividade através do aumento de fluxo de gás (Tabela 42).

De acordo com ALLEN (1978) e COENEN (1981), a seletividade da hidrogenação aumenta com o aumento da temperatura de reação, aumento da concentração de catalisador, redução da pressão de hidrogênio aplicada e redução da velocidade de agitação. Os resultados do presente experimento, indicam que a seletividade obtida aumentou com: o aumento de temperatura, redução na concentração de catalisador, aumento do fluxo de gás e aumento da agitação.

A seletividade, geralmente, aumenta proporcionalmente com concentração de catalisador. Entretanto, á altas concentrações de catalisador, a um dado grau de agitação, um aumento na carga tem efeito

inverso na seletividade (ALLEN, 1978; KORITALA et alii, 1984,a,b).

Como o sistema opera à baixa pressão e agitação, a disponibilidade de hidrogênio se reduziu muito e provavelmente, 1% de catalisador deve ser excessivamente alto, levando à redução da seletividade.

4.2.6 FORMAÇÃO DE CONJUGADOS

A tabela 43 apresenta os teores dos ácidos graxos conjugados totais da matéria-prima, que variaram de 0,51 a 0,59%, enquanto que para os produtos hidrogenados ficaram entre 0,97 a 2,64%.

O aumento da formação de conjugados ocorreu com o aumento de temperatura, redução na concentração de catalisador, redução do grau de agitação e aumento do fluxo de gás. Assim, a conjugação seguiu em paralelo com a seletividade, exceto pelo grau de agitação. Deve ser considerado, que essas diferenças também podem ser devidas a um maior ou menor grau de hidrogenação atingido.

Tabela 43. Teor de dienos, trienos e conjugados totais da
materia-prima (MP) e produto hidrogenado (HID)
em diversas condicoes de processo

Codigo teste ***		comprimentos de onda (nm)			Total (%)
		232	268	271,5	
T1	MP	0,472	0,023	0,026	0,52
	HID	1,739	0,021	0,026	1,79
T2	MP	0,479	0,032	0,034	0,55
	HID	1,281	0,024	0,028	1,33
T3	MP	0,453	0,030	0,034	0,52
	HID	0,933	0,021	0,018	0,97
T4	MP	0,489	0,032	0,038	0,56
	HID	2,519	0,052	0,064	2,64
T5	MP	0,491	0,035	0,040	0,56
	HID	2,467	0,050	0,062	2,58
T6	MP	0,457	0,023	0,025	0,51
	HID	1,848	0,027	0,033	1,91
T7	MP	0,513	0,032	0,036	0,58
	HID	1,942	0,028	0,034	2,00
T8	MP	0,515	0,033	0,039	0,59
	HID	2,075	0,031	0,036	2,14
T9	MP	0,481	0,027	0,031	0,54
	HID	1,878	0,037	0,045	1,96

Total (%) = [(%) 232) + (%) 268) + (%) 271,5)]

*** - ver tabela 27

OBS: Dienos conjugados absorvem em 232 nm, α eloestearico em
268 nm e β eloestearico em 271,5 nm

4.2.7 ISOMEROS TRANS

O teor de isômeros trans isolados por infravermelho é apresentado na tabela 44, sendo que para a matéria-prima utilizada, variou de 1,63 a 3,28%, concordando com o reportado pela HARSHAW Chemie Bv (1989b) e RAY & CARR (1985).

Nos produtos hidrogenados, por sua vez, variou de 10,73 a 17,92%. A partir desses resultados, foi possível calcular o conteúdo de C18:1 trans, que ficou entre 7,44 a 13,68% (Tabelas 37 a 41).

Devido aos diferentes valores de II atingidos, foram calculados os valores de isomerização específica (Si), através dos dados de II Wijs e II calc, onde pequenos desvios foram observados entre eles.

Nas diversas temperaturas de reação utilizadas, praticamente não houve variação de Si, exceto para a condição a 160 C, que atingiu valores de 0,53 a 0,55 (Tabela 44).

Com a redução na carga de catalisador (Testes T1, T6 e T7), ocorreu aumento de Si, de 0,47 a 0,60 (tabela 44), seguindo em paralelo com a seletividade.

A redução no grau de agitação (Teste T1 e T9) não interferiu na isomerização específica. Enquanto que o aumento de fluxo de hidrogênio (Testes T7 e T8) provocou redução de Si, de 0,58 a 0,60 para 0,44 a 0,45, respectivamente (Tabela 44).

**Tabela 44 . Teor de trans (%) presente na materia-prima e produto hidrogenado e valores de isomerizacão
especifica (Si) para diferentes testes** ***

Codigo Teste	MP	HID	Si (II cal)	Si (II Wijs)
T1	3,26	15,12	0,47	0,47
T2	3,28	17,12	0,53	0,55
T3	3,09	10,73	0,46	0,46
T4	3,07	16,93	0,48	0,43
T5	2,39	17,92	0,47	0,47
T6	2,25	16,34	0,60	0,60
T7	2,49	16,12	0,58	0,60
T8	1,63	11,29	0,44	0,45
T9	2,15	14,35	0,48	0,47

MP - materia-prima

HID - produto hidrogenado

II Wijs - indice de iodo pelo metodo quimico

II calc - indice de iodo calculado

$Si = \% \text{ trans} / \Delta II$

$\Delta II = [(II \text{ MP}) - (II \text{ HID})]$

*** - ver tabela 27

Comparando-se esses resultados obtidos com aqueles apresentados na hidrogenação á baixas pressões (páginas 51 e 52), verifica-se que o conteúdo de trans foi em muito superior aos encontrados no presente experimento, variando de 19,7 a 38,8%, em índice de iodo de 104 a 93, respectivamente, sem apresentar grande vantagem na seletividade.

4.2.8 CONTEÚDO DE GORDURA SÓLIDA

As figuras 20 e 21 e tabela 45 apresentam o conteúdo de gordura sólida (SFC) á diversas temperaturas, para as condições de reação utilizadas.

As curvas de SFC para os testes T1, T2 e T4 apresentaram comportamento semelhante, com a seguinte ordem decrescente de valores de SFC: T2, T1 e T4 (Figura 20).

Comparando-se os testes T1 e T2 (temperatura de 180 e 160 °C) que atingiram valores de II semelhantes, maiores valores de SFC foram observados para o T2, devido á maior seletividade de T1, em relação á T2 (Tabela 42).

Na temperatura de 200 °C os testes T4 e T5 atingiram valores de II de 100,01 - 99,31 e 94,33 - 96,50 e SFC a 10 °C de 13,83 e 16,66%, respectivamente. Apesar do aumento de esteárico não ser o maior entre os demais, os valores de SFC deveram-se aos altos conteúdos de trans e conjugados gerados (Tabelas 39, 42 e 45).

E ainda, o teste T3 apresenta os menores valores de SFC entre os demais testes de variação de temperatura, não como resultado de

Tabela 45 . Conteudo de gordura solida (%) a diversas temperaturas dos produtos hidrogenados a diferentes condicoes de processo

Codigo Teste***	Temperatura (°C)					
	10	15	20	25	30	35
T1	14,30	11,37	7,38	4,17	2,11	0,99
T2	15,17	11,71	8,00	4,63	2,31	0,98
T3	8,24	5,88	4,13	2,42	1,28	0,71
T4	13,83	10,42	6,70	3,68	1,78	0,72
T5	16,66	13,68	10,13	6,37	3,71	2,45
T6	10,43	7,57	4,48	2,35	0,89	0,31
T7	9,93	6,84	3,91	1,70	0,40	0,20
T8	7,66	5,05	2,69	1,23	0,14	0,09
T9	13,44	10,42	6,73	3,95	1,91	1,13

*** - ver tabela 27

seletividade, que foi a menor observada e sim, devido ao maior II entre T1, T2, T4 e T5 (Tabelas 42 e 45).

Comparando-se esses valores com aqueles reportados nas hidrogenações a baixas pressões, nas temperaturas de 170 e 130 °C, de SFC de 14,5 e 17%, em II de 106 e 104, respectivamente, verifica-se que os resultados do presente experimento são inferiores, devido aos menores conteúdos de trans gerados em relação aqueles reportados.

As curvas de SFC obtidas para os testes T6 e T7 são similares, contudo, com maiores valores para T6, como resultado da maior seletividade atingida por T7 (Tabelas 42 e 45).

Os menores valores de SFC em todas as temperaturas foi atingido para o teste T8 (fluxo de hidrogênio de 2 l/m.) com índice de iodo de 102,45 e 105,10 (Tabela 36), como resultado da menor formação de ácido esteárico, de 0,82% (Tabela 42), devido a maior seletividade linoleica atingida.

Nos produtos hidrogenados nos testes T1 e T9, onde a agitação foi reduzida de 650 para 280 rpm, ainda com II similares, valores menores de SFC foram atingidos pelo segundo, apesar da maior seletividade do teste T1.

Assim, o SFC não reflete apenas os valores de seletividade linoleica, que segue em paralelo com a seletividade triglicerídica, como também, a composição de ácidos graxos com duplas trans e conjugados e ainda, o índice de iodo atingido.

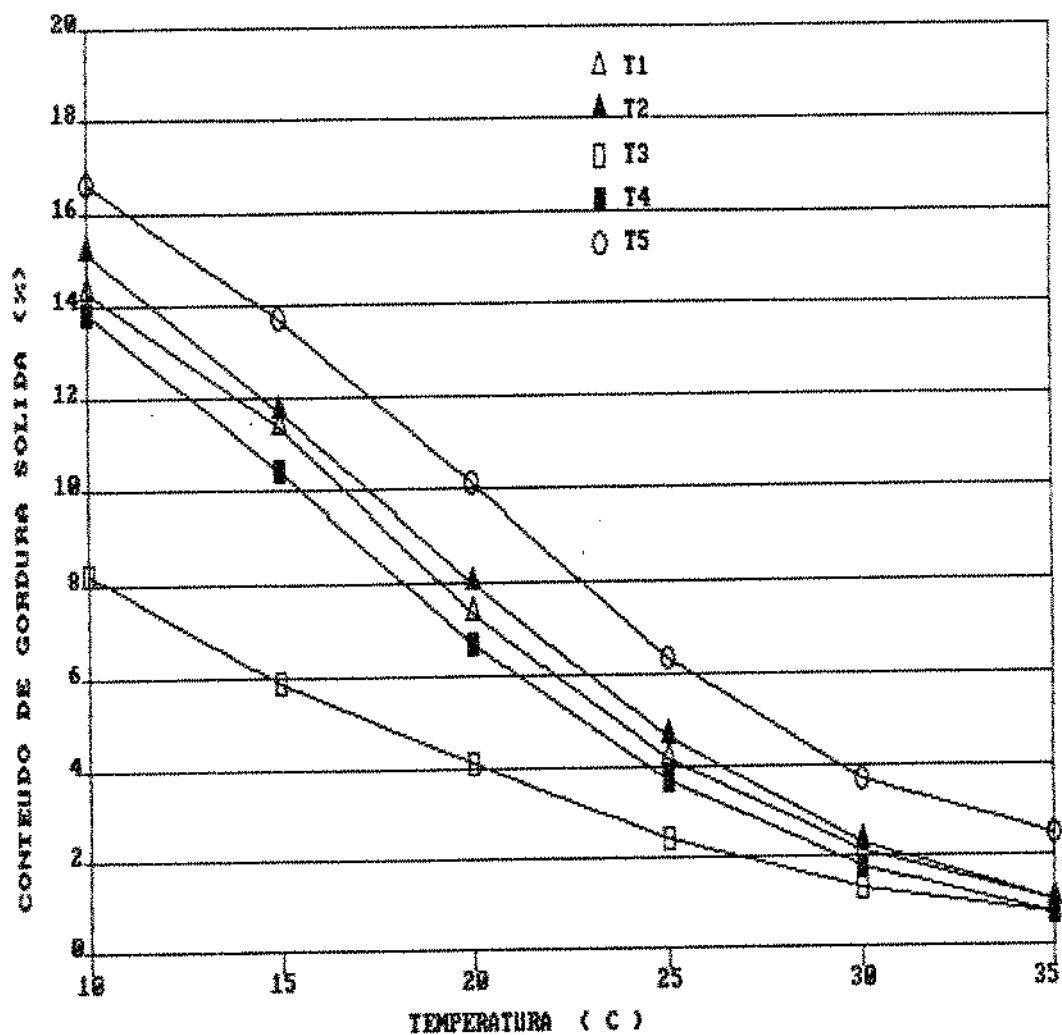


Figura 20. Conteudo de gordura solida a diversas temperaturas dos produtos hidrogenados com catalisador F nos testes T1 a T5

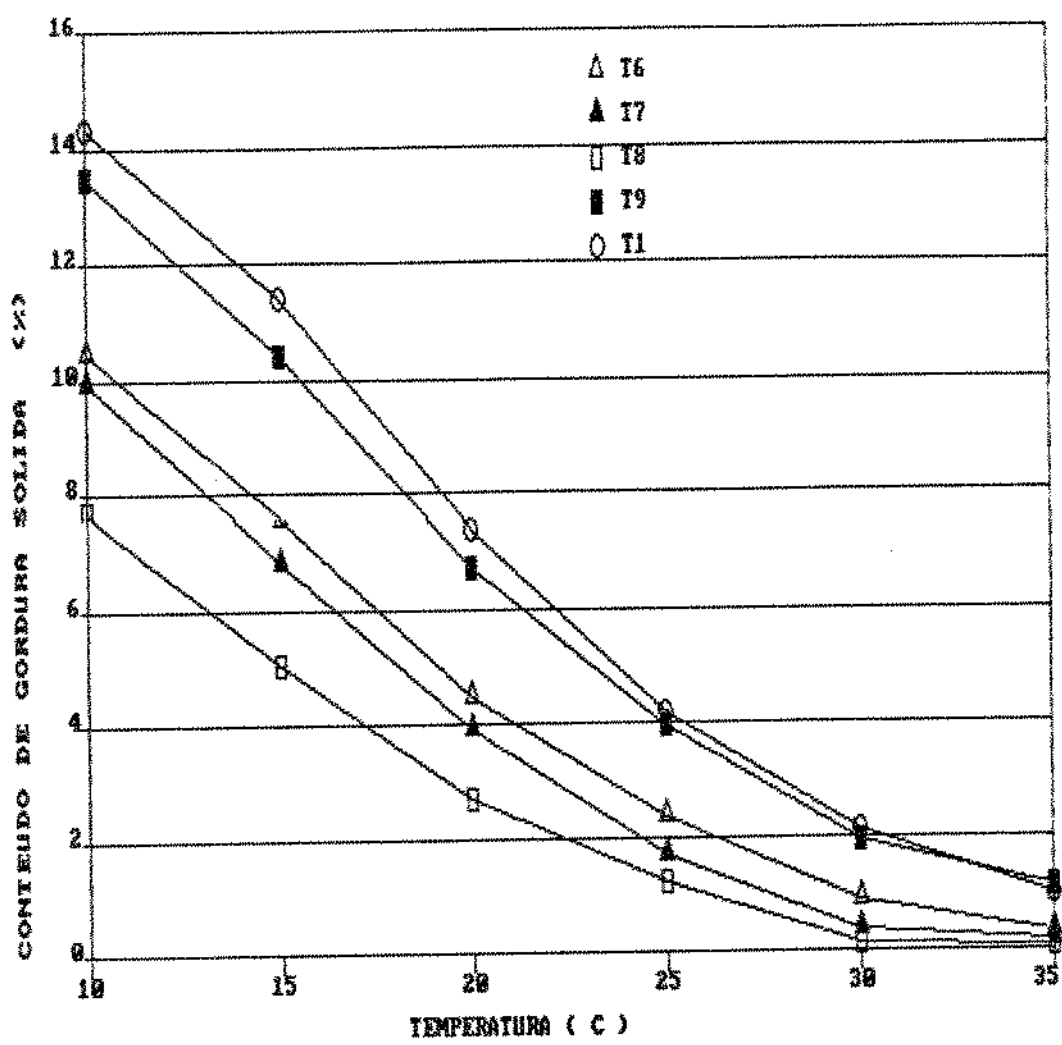


Figura 21. Conteudo de gordura solida a diversas temperaturas dos produtos hidrogenados com catalisador F nos testes T1 e T6 a T9

4.2.8 ISOMERIZAÇÃO

Os isômeros trans com duplas isoladas e conjugadas são indicações da isomerização geométrica e posicional ocorrida durante a hidrogenação.

Avaliando-se a influência das condições de processo nesses parâmetros de isomerização e na seletividade, verifica-se que o aumento de temperatura de reação levou a um aumento de todos os parâmetros indicadores da isomerização, citados acima e ainda da seletividade, como seria esperado.

Enquanto que, a redução na concentração de catalisador levou a um aumento de seletividade, nos valores de Si e de conjugados e com redução nos isômeros do C18:2 com duplas isoladas quantificados pela cromatografia, assim, a isomerização seguiu em paralelo com a seletividade.

O aumento do fluxo de hidrogênio, não foi condição suficiente para aumentar a atividade, mas aumentou a seletividade e teor de conjugados e reduzindo os valores de Si.

A redução na agitação promoveu redução de seletividade e dos isômeros do C18:2 e um aumento de conjugados, e ainda, sem alterar os valores de Si e dos picos não identificados.

Mudanças nos reatores podem levar a resultados diferentes aos esperados pela literatura, como o ocorrido com CHOI et alii (1984), onde a seletividade aumentava com o aumento de grau de agitação.

A disponibilidade de hidrogênio reduziu-se a um nível tão baixo, levando à grande isomerização que pode ser comprovada pelo alto conteúdo de conjugados gerados.

Como a conjugação não é uma característica dos catalisadores de níquel, provavelmente, após a formação dos mesmos, o níquel não possuía habilidade para hidrogenar seletivamente esses sistemas conjugados, levando a baixa atividade e as discrepâncias dos resultados obtidos, com o esperado pela literatura.

5. CONCLUSÕES

- Atividade, seletividade e isomerização dependeram do catalisador utilizado, das condições de processo empregadas e do índice de iodo atingido na hidrogenação.
- A atividade aumentou com elevação de temperatura e concentração de catalisador, enquanto que a seletividade aumentou com temperatura, fluxo de hidrogênio e grau de agitação, bem como, com a redução na concentração de catalisador.
- A condição de processo que proporcionou maior atividade foi: temperatura de 200 °C, concentração de catalisador de 1%, fluxo de hidrogênio de 1 litro/minuto e velocidade de agitação de 650 rpm.
- Condição de processo que levou à maior seletividade linoleica foi: temperatura de 180 °C, fluxo de hidrogênio de 2 litros/minuto, concentração de catalisador de 0,25% e nível de agitação de 650 rpm.
- As condições de trabalho utilizadas foram favoráveis à redução da isomerização específica, quando confrontamos os dados obtidos com resultados reportados de ensaios realizados sob pressão e agitação mais elevadas.
- A hidrogenação realizada à pressão ambiente foi desfavorável tanto no que tange à taxa de reação, quanto à formação de dienos e trienos conjugados.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- AHMAD, M.M.; PRIESTLEY, T.M.; WINTERBOTTOM, J.M. - Palladium-catalyzed hydrogenation of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **56**(5):571 - 577, 1979.
- ALBRIGHT, L.F. - Quantitative measure of selectivity of hydrogenation of triglycerides. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **42**(3):250 - 253, 1965.
- - Application of partial hydrogenation theory to the design of commercial reactors for hydrogenating triglyceride oils. *J. Am. Oil Chem Soc.* **50**(7):255 - 259, 1973.
- - Partial hydrogenation of triglycerides - current status and recommendations relative to the mechanism and processes. *Fette Seifen Anstrichmittel* **87**(4):140 - 146, 1985.
- ALLEN, R.R. - Principles and catalysts for hydrogenation of fats and oils. *J. Am. Oil Chem Soc.* **55**(11):792 - 795, 1978.
- - Hydrogenation. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **58**(3):166 - 169, 1981.
- AOAC - Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, Washington, 13 Ed., 1980.
- AOCS - Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, 3rd Ed., 1988, 1989.
- APPLEWHITE, T.H. - Nutritional effects of hydrogenated soya oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **58**(3):260 - 269, 1981.

BAILEY, A.E. - Melting and solidification of fats, Interscience Publishers, Inc., New York, 1950.

BEASLEY, P.F.; BIRD, A.J.; EMMEL, P.G.; SWEENEY, M.C.; VIVARELLI, S. Noble metal catalyst design and the hydrogenation of fatty substances. *La Rivista italiana delle sostanze grasse* 56(10):370 - 378, 1979.

BECKMANN, H.J. - Hydrogenation practice. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 60(2): 234A - 242A, 1983.

British Standards Methods of Analysis of Fats and Oils, 1950.

CECCHI, G., CASTANO, J. UCCIANI, E. - Catalytise par les métaux précieux en lipochémie I - hydrogation de l'huile de soja catalysée par les métaux précieux supportés. *Revue Française des Corps Gras* 26 (10):391 - 397, 1979.

CHOI, S., CHIN, Y.S.; CHANG, H.N.; RHEE, J.S. - Hydrogenation of soybean oil by nickel-silica catalysts in a rotating packed disk reactor. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63(10):1351 - 1355, 1986.

CHRISTIE, W.W. - Gas chromatography and lipids. The Oily Press, Ayr, Scotland, 1989, pg. 86 e 86.

Codex Alimentarius for edible fats and oils, Codex Alimentarius Commission, Joint FAO/WHO Food Standards programme, CAC/Vol. XI - Ed. 1, Rome, 1982, pg. 3.

COENEN, J.W.E. - *J. Oil Technol. Assoc. India*, July - Dec., 16 - 18, 1969.

- - Hydrogenation of edible oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 53(6): 382 - 389, 1976.
- - Selectivity in fat hydrogenation. *La rivista italiana delle sostanze grasse* 58(9):445 - 452, 1981.
- & BOERMA, H. - Adsorption of reactantes on catalyst in the hydrogenation of fats. *Fette Seifen Anstrichmittel* 70(1):8 - 13, 1968.
- CONACHER, H.B.S.; IYENGAR, J.R.; BEARE - ROGERS, J.L. - Gas liquid chromatographic determination of trans unsaturation in fats and oils on packed columns: preliminary studies. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 60(4):899 - 903, 1977.
- & ----- - Gas liquid chromatographic determination of trans unsaturation in fats and oils on packed columns: effect of positional isomers. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 61(3):702 - 708, 1978.
- DAFLER, J.R. - Nickel crystallite size and net activity of hydrogenation catalysts. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 54(1):17 - 23, 1977.
- DGF - (Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft) **Deutsche Einheitsmethoden**; zur Untersuchung von fetten, fettprodukten und verwandten stoffen, Stuttgart, 1984.
- DITTMAR, K.E.J.; HECHERS, H.; MELCHER, F.W. - Gas chromatographic analysis of trans isomeric fatty acids on packed columns (SILAR 10C, SILAR 9CP, SF 2340, OV 275) and glass capillary coated with SF 2340. *Fette Seifen Anstrichmittel* 80(8):297 - 303, 1978.

- DRAGUEZ DE HAULT, E. & DEMOULIN, A. - Partial hydrogenation of polyunsaturated fatty materials. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61(2):195 - 200, 1984.
- DROZDOWSKI, B. & ZAJAC, M. - Effect of concentration of some nickel catalyst poisons in oils on the course of hydrogenation. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 54(12):595 - 599, 1977.
- & ----- - Kinetics of nickel catalyst poisoning. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 57(5):149 - 153, 1980.
- DUTTON, J.H.; LANCASTER C.R.; EVANS, C.D. COWAN, J.C. - The flavor problem of SBO. VIII. Linolenic acid. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 28(3): 115- 118, 1951.
- EL SHATTORY, Y., de MAN, L.; de MAN, J.M. - Evaluation of hydrogenation catalyst activity. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 57(12):402 - 404, 1980.
- ENGELHARD. Comparative test results on soybean oil hydrogenated with Nysel DM3, Nysosel 222 e Nysosel 325, (Catálogo), Netherlands, 1990.
- ERICKSON, D.R. - Soybean oil: update on number one. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 60(2):303A - 308A, 1983.
- ESTEVEZ, W.; BARRERA-ARELLANO, D.; MORETTI, R.B. - Influencia del processo de refinacion en la calidad del aceite de soya final. Trabalho apresentado no I Congresso latinoamericano sobre procesamiento de aceites y grasas. AOCB - Seccion latino americana, Guarujá, SP, 1989.

- EVANS, C.D.; MOSER, H.A.; McCONNELL, D.G.; COWAN, J.C.; CARTTER, J.L.;
COLLINS, F.I. - J. Am. Oil Chem. Soc. 42(8):736 - 740, 1965.
- FEDELI, E. - Stabilizzazione dell'olio di soia mediante idrogenazione
selettiva. La rivista italiana delle sostanze grasse 56(11):413 -
415, 1979.
- FORMD, M.W. - Physical properties of fats and fatty acids. In: SWERN,
D. Bailey's industrial oil and fats products., 4 ed., New York,
Wiley Interscience Publ., 1979, Vol. 1, pg. 217.
- FRANKEL, E.N. - Homogeneous hydrogenation of unsaturated fats.
Applications and implications. Revue française des corps gras 24(5):
241 - 248, 1977.
- - Volatile lipid oxidation products. Prog. Lipid Res. 22, 1 -
33, 1983.
- GARIBAY, I.M. - Practical features in soybean oil hydrogenation. J.
Am. Oil Chem. Soc. 58(3):201 - 203, 1981.
- GRAY, J.I. & RUSSELL, L.F. - Hydrogenation catalysts - their effect on
selectivity. J. Am. Oil Chem. Soc. 56(1):36 - 44, 1979.
- HARALDSSON, G. - Selective hydrogenation and subsequent fractionation
of oil. La rivista italiana delle sostanze grasse 58(10):491 - 495,
1981.
- HARSHAW Chemie Bv. - Partial hydrogenation of soybean with Nysel DM3
and its consequent winterization (Catalogo), Netherlands, 1989a.

----- - Nysel DM3 - Fat hydrogenation catalysts (Catálogo),
Netherlands, 1989b.

HARTMAN, L. & LAGO, R.C. - Rapid preparation of fatty acid methyl
esters from lipids. *Laboratory Practice*. 22(8):175 - 176, 1973.

-----, LAGO, R.C.; ESTEVES, W. - Determination of phosphorus in
brazilian soya bean oils by the saponification method. *Fette Seifen
Anstrichmittel*. 87(11):458 - 460, 1985.

HASTERT, R.C. - Practical aspects of hydrogenation and soybean salad
oil manufacture. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 58(3):169 - 174, 1981.

----- - The partial hydrogenation of edible oils. In: AOCs Short
course, Phoenix, Arizona, 4 - 7 May, 1988.

HDRIUTI, J. & POLANYI, M. *Trans. Faraday Soc.* 30:1164, 1934.

ILSEMANN, K. & MUKHERJEE, K.D. - Continuous hydrogenation of fats and
fatty acids at short contact times. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 55(12):892
- 896, 1978.

JOHANSSON, L.E. - Copper catalysts in the selective hydrogenation of
soybean and rapeseed oils: III The effect of pressure when using
copper chromite catalyst. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 56(12):987 - 991,
1979.

----- & LUNDIN, S.T. - Copper catalysts in the selective
hydrogenation of soybean and rapeseed oils: II The effect of a
hydrogen flow over copper chromite catalyst. *J. Am. Oil Chem Soc.*

JOHNSON, O.J. - Res. Inst. Catl. Hokpaide Univ. Paper V. Series, 1972.

KANHAI, J. - Hydrogenation of edible oils - Toxicological and nutritional implications: A review. Food Chemistry 27,191 - 201, 1988.

KORITALA, S. - Selective hydrogenation of soybean oil: VII Poisons and inhibitors for copper catalysts. J. Am. Oil Chem. Soc. 52(7):240 - 243, 1975.

-----; BUTTERFIELD, R.O.; DUTTON, H.J. - Selective hydrogenation with copper catalysts: II Kinetics. J. Am. Oil Chem. Soc. 47(8):266 - 268, 1970.

-----; FRIEDRICH, J.P.; MOUNTS, T.L. - Selective hydrogenation of soybean oil: X Ultra high pressure and low pressure. J. Am. Oil Chem. Soc. 57(1):1 - 5, 1980.

-----; MOULTON, K.J.; FRANKEL, E.N.; FRIEDRICH, J.P.; KWOLEK, W.F. - Continuous slurry hydrogenation of soybean oil with copper chromite catalyst at high pressure. J. Am. Oil Chem. Soc. 61(5):909 - 913, 1984a.

-----; -----; -----; - Continuous slurry hydrogenation of soybean oil with nickel catalysts. J. Am. Oil Chem. Soc. 61 (9):1470 - 1471, 1984b.

LIST, G.R. & MOUNTS, T.L. - Partially hydrogenated winterized soybean oil. In: ERICKSON, D.R.; PRYDE, E.H.; BREKKE, O.L.; MOUNTS, T.L.; FALB, R.A. Handbook of soy oil processing and utilization, edited

by American Soybean Association, St. Louis, MO., American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, 1980.

MARCHAND, C.M. - Positional isomers of trans octadecenoic acids in margarines. *Can. Inst. Food Sci. Tech. J.* 15(3):196 - 199, 1982.

MOULTON, K.J.; BEAL, R.E.; GRIFFIN, E.L. - Hydrogenation of soybean oil with copper catalysts containing small amounts of nickel catalysts. *J. Am. Oil Chem Soc.* 50(11):450 - 454, 1973.

----- & KWOLEK, W.F. - Continuous hydrogenation of soybean oil in a trickle bed reactor with copper catalyst. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 59(8): 333 - 337, 1982.

MOUNTS, T.L. - Hydrogenation Practices In: ERICKSON, D.R.; PRYDE, E.H.; BREKKE, O.L.; MOUNTS, T.L.; FALB, R.A. *Handbook of soy oil processing and utilization*. American Soybean Association, St. Louis, MO. American Oil Chemists' Society, Champaign, IL., 1980.

----- - Future trends in the selective hydrogenation of vegetable oils. *La rivista italiana delle sostanze grasse* 58(5):236 - 238, 1981a.

----- - Chemical and physical effects of processing fats and oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 58(1):51A - 54A, 1981b.

-----; WARNER, K.; LIST, G.R.; KLEIMAN, R.; FEHR, W.R.; HAMMOND, E.G.; WILCOX, J.R. - Effect of altered fatty acid composition on soybean oil stability. - *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 65(4):624 - 628, 1988.

MUKHERJEE, K.D.; KIEWITT, I.; KIEWITT, M. - Stationary catalysts for the continuous hydrogenation of fats J. Am. Oil Chem. Soc. 52(8): 282 - 288, 1975.

Oil World - World Oils and fats statistics, 1984 - 1988, prepared by Oil World - ISTA Mielke GmbH, Hamburg for the International Association of seed crushers, 1989.

OTTESEN, I. - Hydrogenation inhibiting substances in refined oils, Scandinavian Symposium of fats and oils, Grena, Denmark, 1971.

----- & JENSEN, E. - Influence of remaining phosphatides during hydrogenation of soybean oil. ISF/ADCS Congress, New York, 1980.

PATTERSON, H.B.W. - Hydrogenation of fats and oils. Applied Science Publishers, 1st Ed., London and New York, 1983.

PURI, F.S. - Correlations for trans isomer formation during partial hydrogenation of oils and fats. J. Am. Oil Chem. Soc. 55(12):865 - 869, 1978.

----- - Hydrogenation of oils and fats. J. Am. Oil Chem. Soc. 57(11):850A - 854A, 1980.

RAY, J.D. - Behaviour of hydrogenation catalysts I. Hydrogenation of soybean oil with palladium. J. Am. Oil Chem Soc. 62(8):1213 - 1217 1985.

----- & CARR, B.T. - Empirical modeling of soybean oil hydrogenation J. Am. Oil Chem. Soc. 62(8):1218 - 1222, 1985.

- RYLANDER, P.N. - Hydrogenation of natural oils with platinum metal group catalysts. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 47(12):482 - 486, 1970.
- SABATIER, P. - *Catalysis in organic chemistry*, Van Nostrand, New York, 1922.
- SCHOLFIELD, C.R. - Hydrogenation of cis 9, cis 12; cis 9, trans 12 and trans 9, trans 12 - octadecadienoates. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 49(10):583 - 585, 1972.
- ; DAVISON, V.L.; DUTTON, H.J. - Analysis for geometrical and positional isomers of fatty acids in partially hydrogenated fats. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 44:648 - 650, 1967.
- SMALLBONE, B.W. & SAHASRABUDHE, M.R. - Positional isomers of cis and trans octadecenoic acids in hydrogenated vegetable oils. *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.* 18(2):174 - 177, 1985.
- SMOUSE, T.H. - A review of soybean oil reversion flavor. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 56(11):747A - 751A, 1979.
- SNYDER, J.M.; SCHOLFIELD, C.R.; MOUNTS, T.L. - Laboratory scale continuous hydrogenation: copper catalysts. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 56(4):506 - 509, 1979.
- ; -----; -----; DUTTON, H.J. - Laboratory scale continuous hydrogenation: Effect of pressure. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 59(1):19 - 22, 1982.
- SDARES, L.M.V. & FRANCO, M.R.B. - Níveis de trans isômeros e composição de ácidos graxos de margarinas nacionais e produtos hidrogenados semelhantes. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* 10(1):57 - 71, 1990.

STINGLEY, D.V. & WROBEL, R.J. - J. Am. Oil Chem Soc. 38:201, 1961.

SZCZEPANSKA, H. & CHMIELARZ, B. - Analytical problems in the investigation of unsaturated acids conversion I Determination of the content of trans isomers. Fette Seifen Anstrichmittel 84(7):273 - 278, 1982.

----- & ----- - Analytical problems in the investigation of unsaturated acids conversion II Determination of positional isomers, conjugated unsaturated bond and composition of fatty acids. Fette Seifen Anstrichmittel 85(4):150 - 157, 1983.