



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia de Alimentos
Departamento de Engenharia de Alimentos

DESACIDIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Letícia Andrade de Sá
Engenheira de Alimentos

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
Orientador

Profa. Dra. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues
Co-orientadora

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção de título de Mestre em Engenharia de Alimentos

Campinas – SP
Fevereiro, 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

Sa11d Sá, Letícia Andrade de
Desacidificação de óleo de soja por extração líquido-líquido /
Letícia Andrade de Sá. – Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Antonio José de Almeida Meirelles
Co-orientador: Christianne Elisabete da Costa Rodrigues
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Desacidificação. 2. Extração líquido-líquido. 3. Óleo de
soja. 4. Ácidos graxos livres. I. Meirelles, Antonio José de
Almeida. II. Rodrigues, Christianne Elisabete da Costa. III.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
de Alimentos. IV. Título.

(ckn/fea)

Título em inglês: Deacidification of soybean oil by liquid-liquid extraction
Palavras-chave em inglês (Keywords): Deacidification, Liquid-liquid extraction,
Soybean oil, Free fatty acids

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Antonio José de Almeida Meirelles

Cintia Bernardo Gonçalves

Jane Sélia dos Reis Coimbra

Rosiane Lopes da Cunha

Programa de Pós-Graduação: Programa em Engenharia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
(Orientador)

Profa. Dra. Cintia Bernardo Gonçalves
(Membro Titular)

Profa. Dra. Jane Sélia dos Reis Coimbra
(Membro Titular)

Profa. Dra. Rosiane Lopes da Cunha
(Membro Titular)

*“Se as coisas são inatingíveis... ora!
Não é motivo para não querê-las.
Que tristes os caminhos, se não fora
a mágica presença das estrelas.”
(Mário Quintana)*

A DEUS, pela proteção.

Aos meus pais, Wilson e Nilva, pelo amor incondicional e apoio irrestrito.

Às minhas irmãs, Vanessa e Patrícia, pela amizade e força constante.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles, com quem tive o privilégio de aprender e desenvolver este trabalho. Agradeço-lhe pela orientação, amizade, sugestões e reflexões sugeridas neste período, que foram de extrema importância para minha formação científica. Minha gratidão.

À Profa. Dra. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues, pela generosidade, apoio, amizade, paciência, por todo aprendizado que me proporcionou e pelas grandes contribuições ao meu trabalho.

Aos membros da banca examinadora, pelas correções, sugestões e por aceitarem o convite de participar da etapa final deste trabalho.

Ao Dr. Renato Grimaldi, pela disposição em ajudar, pelo apoio e pelas informações e sugestões dadas.

Ao Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista, pelas orientações e amizade.

À Bárbara Jordão, técnica do laboratório, que tanto me ajudou em meus experimentos, obrigada pelo apoio fundamental.

À Elaine Peixoto, aluna de graduação da FEA, por ceder os dados de seu trabalho de iniciação científica, os quais foram valiosos para este trabalho.

Ao amigo Marcelo Lanza, pelo apoio e por me “socorrer” diversas vezes na operação do equipamento, com quem pude sempre contar.

Às amigas Camila e Losiane, pela grande amizade, companhia agradável no dia-a-dia, pelas conversas, conselhos e problemas divididos e ajuda nos momentos difíceis.

Aos amigos do ExTrAE, pelo convívio agradável, risadas, amizade e descontração.

Às amigas que dividiram comigo o mesmo teto em Campinas, em especial à Rosana Goldbeck, pela amizade, companheirismo e todas as ajudas.

Ao Eduardo Jacob Lopes, pela boa vontade em ajudar e explicar.

À todas as amizades feitas ao longo desse período.

À Capes pela concessão da bolsa de estudos e pelo apoio financeiro.

Este trabalho, enfim, só foi possível graças à participação e integração de muitas pessoas, de forma direta e indireta. Àquelas que não foram citadas, fica o igual reconhecimento de suas colaborações.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABELAS	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
NOMENCLATURA	xii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. ÓLEOS VEGETAIS	4
2.1.1. Óleo de Soja	5
2.2. REFINO DE ÓLEOS VEGETAIS	7
2.2.1. Refino Químico	8
2.2.2. Refino Físico	9
2.2.3. Refino com Solvente	9
2.3. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO (ELL)	10
2.3.1. Histórico da ELL aplicada à desacidificação de óleos	11
2.3.2. Equipamentos de Extração	14
2.3.2.1. <i>Coluna de Discos Rotativos (RDC)</i>	15
2.3.3. Transferência de Massa	17
3. OBJETIVOS	19
4. MATERIAL E MÉTODOS	21
4.1. MATERIAL	21
4.1.1. Matérias-primas e Reagentes	21
4.1.2. Equipamentos	21
4.2. MÉTODOS	22
4.2.1. Caracterização das matérias-primas	22
4.2.2. Preparo dos sistemas-modelo	23
4.2.3. Planejamento Experimental	23
4.2.4. Avaliação do processo de ELL	25
4.2.4.1. <i>Análise de acidez</i>	25
4.2.4.2. <i>Análise do teor de solvente</i>	26
4.2.4.3. <i>Análise do teor de água</i>	26
4.2.4.4. <i>Análise do teor de óleo</i>	27
4.2.5. A PRDC utilizada	27
4.2.5.1. <i>Operação do Equipamento</i>	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	32

5.2. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DESACIDIFICAÇÃO EM PRDC _____	35
5.2.1. Sistemas-modelo _____	35
5.2.1.1. <i>Testes Preliminares</i> _____	35
5.2.1.2. <i>Comportamento dinâmico da coluna de extração</i> _____	36
5.2.1.3. <i>Análise tecnológica do processo de extração</i> _____	38
5.2.1.4. <i>Avaliação do Balanço de Massa</i> _____	40
5.2.1.5. <i>Transferência de Acidez Livre e Perda de Óleo Neutro</i> _____	42
5.2.1.6. <i>Resultados do Planejamento Experimental</i> _____	48
5.2.1.7. <i>Arraste Mecânico</i> _____	55
5.2.1.8. <i>Determinação do Coeficiente Global Volumétrico de Transferência de Massa</i> _____	57
5.2.2. Óleo de soja degomado _____	68
6. CONCLUSÕES _____	81
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS _____	83
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____	84
ANEXOS _____	89

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Composição média do óleo bruto e refinado de soja _____	4
Tabela 2.2. Composição média de ácidos graxos presentes no óleo de soja _____	6
Tabela 4.1. Matriz do planejamento codificado para realização dos experimentos de desacidificação de óleo de soja em PRDC _____	24
Tabela 4.2. Descrição dos códigos apresentados no planejamento experimental	25
Tabela 5.1. Caracterização em ácidos graxos livres do óleo de soja refinado (Liza) _____	32
Tabela 5.2. Caracterização em ácidos graxos livres do óleo de soja degomado (Cargill) _____	33
Tabela 5.3. Caracterização em ácidos graxos livres do ácido linoléico comercial (Fluka) _____	34
Tabela 5.4. Massas molares médias obtidas a partir dos resultados da cromatografia gasosa (Tabelas 5.2 e 5.3) _____	35
Tabela 5.5. Frações mássicas de ácido na corrente de refinado em base livre de solvente (w''_2) _____	39
Tabela 5.6. Erros de balanço de massa dos ácidos graxos (E_{BMA}) e do balanço de massa global (E_{BMG}) _____	41
Tabela 5.7. Transferência de acidez livre (T_2) e perda de óleo neutro (L_1). _____	44
Tabela 5.8. Coeficientes do modelo estimados por regressão para a transferência de acidez _____	48
Tabela 5.9. Coeficientes do modelo estimados por regressão para a perda de óleo neutro _____	49
Tabela 5.10. Análise de variância para o ajuste do modelo para a transferência de acidez _____	50
Tabela 5.11. Análise de variância para o ajuste do modelo para a perda de óleo neutro _____	50
Tabela 5.12. Arraste da fase leve (%) e fase pesada (%) _____	55

Tabela 5.13. Coeficientes do modelo estimados por regressão para a porcentagem de extrato no refinado _____	56
Tabela 5.14. Coeficientes do modelo estimados por regressão para a porcentagem de refinado no extrato _____	57
Tabela 5.15. Coeficientes globais volumétricos de transferência de massa _____	62
Tabela 5.16. Coeficientes do modelo estimados por regressão para o coeficiente global volumétrico de transferência de massa _____	63
Tabela 5.17. Análise de variância para o ajuste do modelo para o coeficiente global volumétrico de transferência de massa _____	64
Tabela 5.18. Efeito da composição do óleo no coeficiente de TM _____	67
Tabela 5.19. Acidez, acidez em base livre de solvente, transferência de acidez, perda de óleo neutro e o coeficiente global volumétrico de transferência de massa para a 1ª desacidificação do óleo de soja degomado _____	70
Tabela 5.20. Comparação dos resultados obtidos para o experimento com óleo degomado e para o experimento com óleo refinado acidificado artificialmente _____	71
Tabela 5.21. Acidez, acidez em base livre de solvente, transferência de acidez, perda de óleo neutro e coeficiente global volumétrico de transferência de massa para a 2ª desacidificação do óleo de soja degomado _____	72
Tabela 5.22. Caracterização em ácidos graxos livres do óleo de soja degomado (Cargill), do refinado da 1ª desacidificação e do refinado da 2ª desacidificação _____	76
Tabela 5.23. Análises físico-químicas de cor, índice de iodo calculado, índice de peróxido, índice de saponificação calculado _____	77
Tabela 5.24. Análise de fósforo _____	78
Tabela 5.25. Arraste mecânico para experimento com óleo degomado _____	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Reação entre glicerol e ácidos graxos	5
Figura 4.1. Esquema da coluna de discos rotativos perfurados (PRDC)	29
Figura 5.1. Ensaio realizado com óleo de soja com 2% de acidez livre utilizando etanol azeotrópico (~ 6% de água em massa) e velocidade de rotação dos discos perfurados de 100 rpm	37
Figura 5.2. Sistema óleo de soja (1) / ácido linoléico (2) / etanol anidro (3) a 50°C ± 0,1°C (Peixoto, 2005)	45
Figura 5.3. Sistema óleo de soja (1) / ácido linoléico (2) / etanol 20% (3+4) a 50°C ± 0,1°C (Peixoto, 2005)	45
Figura 5.4. Superfície de resposta (a) e diagrama de contorno (b) para a variável transferência de acidez expressa como função da velocidade de rotação (rpm) e teor de água no solvente (% em massa)	51
Figura 5.5. Superfície de resposta (a) e diagrama de contorno (b) para a variável perda de óleo neutro expressa como função da velocidade de rotação (rpm) e teor de água no solvente (% em massa)	52
Figura 5.6. Diagramas de distribuição do ácido linoléico em base livre de ácido, a 50°C	60
Figura 5.7. Superfície de resposta (a) e diagrama de contorno (b) para o coeficiente global volumétrico de transferência de massa	65
Figura 5.8. Primeira desacidificação realizada com óleo de soja degomado (2,35% de acidez livre) utilizando etanol com 10% de água em massa e velocidade de rotação dos discos perfurados de 150 rpm	69
Figura 5.9. Segunda desacidificação realizada com refinado acumulado da primeira desacidificação utilizando etanol com 10% de água em massa e velocidade de rotação dos discos perfurados de 150 rpm	72
Figura 5.10. PRDC durante o experimento de desacidificação de óleo de soja degomado	74

NOMENCLATURA

α	área de transferência de massa por volume da zona de extração [m^2/m^3]
AGL	ácidos graxos livres
E	extrato
E_{BMA}	erro no balanço de massa de ácido
E_{BMG}	erro no balanço de massa global
ELL	extração líquido-líquido
F	alimentação
K_{R}	coeficiente global de transferência de massa [$\text{kg}_{\text{ác}}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot (\text{kg}_{\text{ác}}/\text{kg}_{\text{fase oleosa}}))$]
KF	reagente Karl Fischer
MM	massa molar (g/mol)
NaOH	hidróxido de sódio
PRDC	coluna de discos rotativos perfurados
R	refinado
R'	vazão mássica da fase dispersa em base livre de ácidos graxos [kg/s]
RDC	coluna de discos rotativos
S	solvente
TM	transferência de massa
V	volume da zona de extração [m^3]
V_{c}	vazão mássica da fase contínua [kg/s]
V_{d}	vazão mássica da fase dispersa [kg/s]
w	fração mássica [kg/kg]
w'	fração mássica em base livre de soluto
$\Delta w'$	média logarítmica das frações mássicas
Y_{T2}	variável resposta transferência de acidez
Y_{L1}	variável resposta perda de óleo neutro

$Y_{kr,a}$ variável resposta coeficiente global volumétrico de transferência de massa

Subscritos

- 1 óleo de soja
- 2 ácido linoléico comercial
- 3 etanol
- 4 água
- ' base livre de ácidos graxos
- " base livre de solvente

RESUMO

O processo de desacidificação do óleo de soja por extração líquido-líquido (ELL) foi estudado em uma coluna de discos rotativos perfurados (PRDC), operada de modo contínuo e contra-corrente. Foram estudados sistemas-modelo formados por óleo de soja refinado com adição artificial de aproximadamente 2% de ácido linoléico comercial.

Até o momento, os estudos de desacidificação de óleos vegetais por ELL realizados no Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio (ExTrAE) haviam sido feitos com óleos que apresentavam teores mais altos de acidez (3 a 8%). O diferencial deste trabalho está no fato de o óleo de soja bruto apresentar baixa acidez (cerca de 2%). Outro diferencial foi a utilização de temperatura superior (50 °C) à ambiente e teor mais elevado de água no solvente, permitindo diminuir a perda de óleo neutro sem uma diminuição significativa da capacidade de o solvente extrair os ácidos graxos livres.

Os experimentos foram analisados por metodologia de superfície de resposta, que permitiu avaliar a influência do teor de água no etanol (0 a 12% em massa) e da velocidade de rotação dos discos (50 a 150 rpm) na transferência de acidez e na perda de óleo neutro.

Os resultados experimentais mostraram que é possível obter um óleo refinado com teor de acidez abaixo do exigido pela legislação (< 0,3%) quando se utiliza etanol anidro. Entretanto, para se atingir este objetivo utilizando altos teores de água no solvente, deve-se aumentar a altura da região de extração da coluna para transferir maior quantidade de ácidos graxos livres e para que a perda de óleo neutro seja no máximo 3%, inferior ao valor das perdas relatadas na literatura para o refino químico.

ABSTRACT

The deacidification process of soybean oil by continuous liquid-liquid extraction (LLE) was evaluated in a perforated rotating discs contactor column (PRDC). It were studied model-systems formed by refined soybean oil with artificial addition of approximately 2% of commercial linoleic acid.

Until the moment, the studies of vegetable oils deacidification by LLE accomplished in the Laboratory of Extraction, Applied Thermodynamic and Equilibrium (ExTrAE) had been carried out with oils that presented higher acidity (3 to 8%). The differential of this work is in the fact that the crude soybean oil has low acidity level. Another differential was the use of a temperature (50 °C) higher than the environment and higher water contents in the solvent, allowing to reduce the loss of neutral oil without a significant reduction of the capacity of the solvent to extract the free fatty acids.

The experiments were analyzed by response surface methodology, that allowed to evaluate the influence of the water in the ethanol (0 to 12% in mass) and the rotating speed of the discs (50 to 150 rpm) in the acidity transfer and on the loss of neutral oil.

The experimental results showed that it is possible to obtain a refined oil with low acidity, below the required by legislation (< 0.3%) when anhydrous ethanol is used. However to reach this objective using high contents of water in the solvent, the height of the extraction region of the column must be increased to transfer greater to amount of free fatty acids and so that the loss of neutral oil is low (maximum 3%), less than the value of losses related in literature for the chemical refining.

1. INTRODUÇÃO

O óleo de soja é um dos óleos vegetais mais importantes produzido no mundo devido a sua alta qualidade e baixo preço. Características agronômicas favoráveis (a soja não apresenta grandes exigências, podendo ser cultivada em todos os tipos de solo, desde que apresentem fertilidade média e não sejam muito ácidos ou mal drenados), retorno razoável ao produtor e ao processador, proteína de alta qualidade (no grão) fazem com que os produtos da soja, incluindo o óleo, mantenham sua predominância nos mercados interno e mundial (Hui, 1996).

Ao ser extraído da semente, o óleo de soja pode apresentar substâncias indesejáveis ao consumo humano, tais como ácidos graxos livres, ceras e gomas. Para atingir o grau comestível, o óleo de soja deve passar por um processo de refino, que possibilite a obtenção de um óleo com qualidade e aparência desejáveis, sem perda de características funcionais e sensoriais (Hartman e Esteves, 1982).

A desacidificação de óleos é importante não somente para a aceitação do consumidor, para o prolongamento da estabilidade oxidativa do óleo, mas também pelo fato da perda de óleo neutro nesta etapa ter um impacto econômico máximo na produção.

Industrialmente, o método mais comumente utilizado para desacidificação do óleo de soja é o refino químico. Consiste na aplicação de hidróxido de sódio para neutralização dos AGL na etapa de desacidificação do óleo. A adição de uma solução alcalina ao óleo bruto ocasiona uma série de reações, tais como a formação de sabão, degradação da cor, entre outras (O'Brien, 1998).

O refino físico consiste na remoção dos ácidos graxos livres (AGL) por dessorção sob vácuo com injeção direta de vapor d'água. O método se baseia na diferença considerável entre os pontos de ebulição dos ácidos graxos livres e dos triacilgliceróis à pressão de operação, facilitando a remoção dos ácidos graxos (Hartman, 1971). Este tipo de refino não apresenta as desvantagens do refino químico, tais como a grande perda de óleo neutro na "borra" e o grande consumo de água na lavagem. Mas não é aplicável a todos os óleos, pois para alguns as

condições extremas de operação (altas temperaturas e baixas pressões), têm um impacto negativo na qualidade do produto final (Antoniassi *et al.*, 1998).

Óleos com grande teor de fosfatídeos, tais como o óleo de soja, não devem ser purificados por este método. A decomposição térmica desses compostos origina um material de cor escura dificilmente removível, prejudicando a aparência e o sabor do produto final. Além disso, o grau de desacidificação alcançado não é sempre satisfatório (Maza *et al.*, 1992; Antoniassi *et al.*, 1998).

Além dos processos industriais, a extração líquido-líquido (ELL) oferece uma alternativa interessante de desacidificação quando o conteúdo de AGL é relativamente alto, ou quando, as altas temperaturas de desodorização são inaceitáveis. A principal vantagem deste tipo de processo, quando comparado ao refino alcalino, reside na redução de perdas de óleo neutro. Para a extração de AGL do óleo, os solventes preferidos são álcoois de cadeia curta, nos quais, uma baixa solubilidade dos triacilgliceróis no solvente, pode ser ajustada pela adição de água (Hamm, 1992).

De acordo com Hamm (1983), a desacidificação por ELL requer investimento na planta e o custo operacional pode ser alto, devido aos custos com energia para recuperação do solvente. No entanto, o processo pode ser viável com a redução de perdas de óleo neutro.

No refino químico, durante a etapa de neutralização dos AGL com soda cáustica, uma quantidade considerável de óleo neutro é saponificada e arrastada com a formação de sabão. Este óleo quando recuperado é utilizado como subproduto e representa prejuízo para o processo de refino. A perda de óleo neutro nesta etapa depende primeiramente da quantidade e tipo de impurezas (gommas, ceras) no óleo. A perda de óleo neutro no refino do óleo de soja é raramente inferior a 3 vezes o conteúdo de ácidos graxos, mesmo quando o óleo está relativamente livre de impurezas, para um processo em batelada. A perda de óleo neutro para o refino (batelada) de óleos vegetais de baixa acidez, como o óleo de soja (2% de acidez) por exemplo, é de 5 a 10 vezes maior que o conteúdo de ácidos graxos (Hui, 1996).

O objetivo deste trabalho foi o estudo da desacidificação do óleo de soja por extração líquido-líquido em uma coluna de discos rotativos perfurados (PRDC). Foram estudados sistemas modelo formados por óleo de soja refinado com adição artificial de ácido linoléico comercial. O desempenho da desacidificação foi analisado a partir da influência da velocidade de rotação dos discos perfurados e do teor de água no solvente, no sentido de visualizar o impacto destas variáveis de processo na perda de óleo neutro e na transferência de acidez.

Até o momento, os estudos de desacidificação de óleos vegetais por ELL realizados no Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio (ExTrAE) se concentraram em óleos com altos teores de acidez tais como, milho (4%), farelo de arroz (8%), palma (4%) e algodão (3%). O diferencial deste trabalho está no fato de o óleo a ser processado, óleo de soja, apresentar baixa acidez inicial. Outro diferencial foi a utilização de temperatura superior à ambiente e teor mais elevado de água no solvente, permitindo diminuir a perda de óleo neutro sem uma diminuição significativa da capacidade de o solvente extrair os ácidos graxos livres.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais são substâncias líquidas de origem vegetal, insolúveis em água, e que consistem predominantemente de ésteres glicéricos de ácidos graxos, ou triacilgliceróis, possuindo ainda pigmentos, esteróis, tocoferóis, fosfatídeos e proteínas em menor quantidade (Lawson, 1985).

No caso do óleo de soja, a Tabela 2.1 apresenta a faixa de composições típicas do óleo bruto e refinado para alguns destes componentes (Hui, 1996).

Tabela 2.1. Composição média do óleo bruto e refinado de soja.

Componente	Óleo Bruto	Óleo Refinado
Triglicerídeos (%)	95 – 97	> 99
Fosfatídeos (%)	1,5 – 2,5	0,003 – 0,045
Material insaponificável (%)	1,6	0,3
Esteróis (%)	0,33	0,13
Tocoferóis	0,15 – 0,21	0,11 – 0,18
Hidrocarboneto (escualeno) (%)	0,014	0,01
Ácidos graxos livres (%)	0,3 – 0,7	< 0,05
<i>Restos de metais</i>		
Ferro (ppm)	1,3	0,1 – 0,3
Cobre (ppm)	0,03 – 0,05	0,02 – 0,06

Estruturalmente, um triacilglicerol é o produto da condensação de uma molécula de glicerol com três moléculas de ácidos graxos, gerando três moléculas

de água e uma molécula de triacilglicerol, conforme a Figura 2.1. Qualquer ácido graxo não esterificado é dito ácido graxo livre (Lawson, 1985).

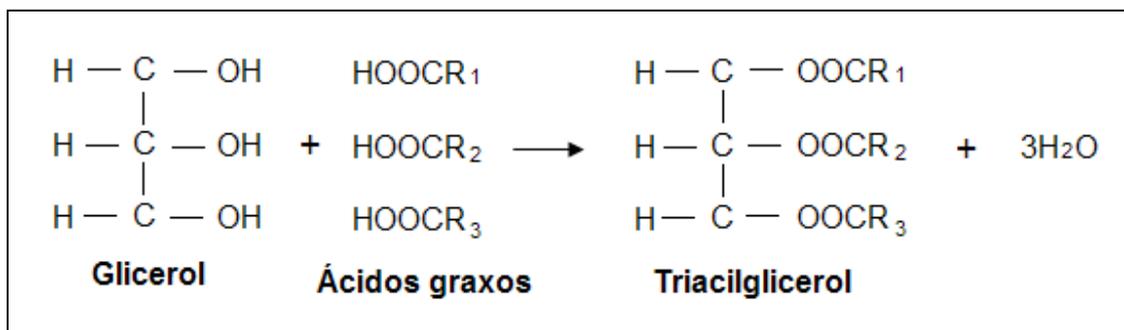


Figura 2.1. Reação entre glicerol e ácidos graxos.

Fisicamente, óleos e gorduras diferem no fato de gorduras encontrarem-se sólidas à temperatura ambiente, enquanto que os óleos encontram-se líquidos. As diferentes propriedades são, em sua maioria, determinadas pela composição em ácidos graxos e pela extensão da saturação ou insaturação presente. Estes aspectos são identificados pelo comprimento da cadeia carbônica e pelo número e posição das duplas ligações (O'Brien, 1998).

2.1.1. Óleo de Soja

O óleo de soja é obtido dos grãos da soja, *Glycina maxima*, que cresce em diversos países do mundo. Este grão é uma das “*commodities*” mais produzidas e comercializadas no mundo. É conhecido por conter quantidades elevadas de proteína e de óleo, além de diversos fitoquímicos. O consumo de soja foi associado à redução do risco de osteoporose, de doenças cardiovasculares e de câncer, incluindo os cânceres de mama, próstata e cólon. A indicação de que a soja está associada à prevenção desta variedade de doenças conduziu a diversos estudos que focalizam os compostos funcionais presentes nesta leguminosa (Adlercreutz, 1999).

O óleo de soja é um dos óleos vegetais mais importantes produzido no mundo devido a sua alta qualidade e baixo preço. Características agrônômicas

favoráveis, retorno razoável ao produtor e ao processador, grão com proteína de alta qualidade fazem com que o óleo de soja mantenha sua predominância nos mercados interno e mundial (Hui, 1996).

O óleo de soja é altamente poliinsaturado. A Tabela 2.2 apresenta a composição média em ácidos graxos presentes neste óleo (O'Brien, 1998).

Tabela 2.2. Composição média de ácidos graxos presentes no óleo de soja.

Ácido Graxos	Conteúdo (%)
Mirístico (C-14:0)	0,1
Palmítico (C-16:0)	10,5
Palmitoléico (C-16:1)	0,1
Margárico (C-17:0)	0,1
Esteárico (C-18:0)	4,0
Oléico (C-18:1)	23,3
Linoléico (C-18:2)	53,7
Linolênico (C-18:3)	7,6
Araquídico (C-20:0)	0,3
Behênico (C-22:0)	0,3

Pode-se observar na Tabela 2.2 que o ácido linoléico representa mais de 50% dos ácidos graxos constituintes das moléculas de triacilgliceróis. Com base nesta observação, optou-se por preparar sistemas modelo compostos por óleo de soja refinado adicionando-se artificialmente ácido linoléico comercial.

Com o objetivo de transformar os óleos brutos em óleos vegetais comestíveis, estes devem ser submetidos a processos de refino. Os processos de refino apresentam-se como um conjunto de operações unitárias que objetivam a

remoção das impurezas presentes no óleo bruto, levando a uma melhoria da aparência, odor e sabor do produto final (Hartman e Esteves, 1982).

2.2. REFINO DE ÓLEOS VEGETAIS

O processo de refino de óleos vegetais brutos envolve, de maneira geral, as etapas de degomagem, branqueamento, desacidificação e desodorização. A remoção dos ácidos graxos livres (desacidificação) é a etapa mais importante do processo de refino, pois o rendimento de óleo neutro nesta etapa apresenta um efeito significativo no custo do processo (Hamm, 1983).

O refino deve resultar em um produto que se apresente atrativo, com sabor neutro, resistente à oxidação, que se adapte aos seus usos recomendados e livre de quaisquer substâncias tóxicas ou indesejáveis além de assegurar a presença de uma variedade de componentes desejáveis no óleo refinado. Ademais, apesar da complexa química dos óleos, o processo de refino deve proteger o óleo resultante de reações secundárias que possam produzir componentes indesejáveis (Denise, 1996).

Durante o processo de refino, o teor de ácidos graxos livres deve ser reduzido a um nível aceitável recomendado pela legislação em vigor. Ácidos graxos livres ocorrem naturalmente em óleos brutos e seu teor pode se elevar no armazenamento ou manipulação. Alguns óleos brutos apresentam teores de ácidos graxos livres mais elevados, devido à hidrólise enzimática ou má-condições durante transporte e/ou armazenamento dos grãos. O conteúdo de AGL é um bom indicador da qualidade do óleo bruto, bem como do óleo refinado (O'Brien, 1998).

Nem todas as impurezas dos óleos brutos são indesejáveis. Os tocoferóis têm papel importante na proteção do óleo em relação à oxidação. Por esse motivo, os tocoferóis são constituintes altamente desejáveis nos óleos vegetais. Portanto, o objetivo do refino é o de remover as impurezas prejudiciais (indesejáveis) com o menor dano possível aos constituintes benéficos e com perda mínima de óleo neutro durante o processo (O'Brien, 1998).

Os ácidos graxos livres podem ser eliminados tanto quimicamente (neutralização cáustica) quanto fisicamente (remoção por vapor). É o passo mais crítico do refino e também o de maior custo, devido às perdas (Denise, 1996).

O refino químico pode remover de 10 a 20% dos tocoferóis presentes no óleo. Esta remoção é provavelmente ocasionada pela formação de sabão. A remoção por refino físico depende da severidade do tratamento com relação ao tempo, temperatura e fluxo de vapor. Condições drásticas já mostraram de 30 a 60% de redução de tocoferol em óleos vegetais (O'Brien, 1998).

2.2.1. Refino Químico

Industrialmente, o método mais comumente utilizado para desacidificação é o refino químico. Consiste na aplicação de soda cáustica para neutralização na etapa de desacidificação do óleo. A adição de uma solução alcalina ao óleo bruto ocasiona uma série de reações químicas e efeitos físicos (O'Brien, 1998).

O processo convencional de refino químico visa a remoção de impurezas, que consistem principalmente em ácidos graxos livres, juntamente com quantidades de fosfolípidios e pigmentos (Young *et al.*, 1994). Completa-se a desacidificação pela adição de álcali ao óleo, formando-se sabões, os quais são insolúveis no óleo na temperatura de operação (cerca de 90°C). Os sabões são posteriormente removidos do óleo neutro por separação mecânica. Visto que o álcali mais comumente utilizado para desacidificação é a soda cáustica, o processo é largamente conhecido como desacidificação cáustica.

No refino químico há uma perda significativa de óleo devido à hidrólise de óleo neutro pela soda. Além disso, a perda de óleo neutro ocorre na forma ocluída, dentro dos sabões. Os sabões podem reter cerca de 50% de seu peso de óleo neutro, reduzindo assim o rendimento/produção global de produto refinado (Gingras, 2000).

Apesar de ter uma série de desvantagens, o refino químico ainda é seguido comercialmente por várias indústrias por causa da boa redução de AGL ao nível

desejado. O refino químico reduz os AGL a um nível aceitável – abaixo de 0,03% – dependendo das características do óleo vegetal (Hodgson, 1996).

Este processo é aplicável a óleos com um moderado teor de ácidos graxos livres. Para óleos com acidez elevada, o refino químico não é econômico devido às perdas causadas pela saponificação do óleo neutro e pelo arraste mecânico de óleo neutro nas emulsões. A quantidade de sabões formada, assim como o custo de tratamento deste resíduo também são fatores a serem considerados (Hartman, 1971).

2.2.2. Refino Físico

O refino físico não apresenta as desvantagens do refino químico, tais como a grande perda de óleo neutro na “borra” e o grande consumo de água na lavagem (Denise, 1996).

Consiste na remoção dos AGL por dessorção sob vácuo com injeção direta de vapor d'água. O método se baseia na diferença considerável entre os pontos de ebulição dos ácidos graxos livres e dos triacilgliceróis à pressão e temperatura de operação, facilitando a remoção dos ácidos graxos com uma insignificante perda de óleo (Hartman, 1971).

Óleos com grande teor de fosfatídeos, tais como o óleo de soja, não devem ser purificados por este método. A decomposição térmica desses compostos origina um material de cor escura dificilmente removível, prejudicando a aparência e o sabor do produto final. Além disso, o grau de desacidificação alcançado não é sempre satisfatório (Maza *et al.*, 1992; Antoniassi *et al.*, 1998).

2.2.3. Refino com Solvente

A desacidificação de óleos vegetais por solvente baseia-se na extração seletiva dos ácidos graxos livres presentes nos óleos com álcoois ou outros

solventes que apresentem uma maior afinidade com os ácidos graxos livres que com os triacilgliceróis (Hui, 1996).

A extração por solvente ou extração líquido-líquido (ELL) oferece uma alternativa para a desacidificação de óleos com conteúdo de ácidos graxos livres relativamente elevado e quando a temperatura aplicada no refino físico (220-270°C) é inaceitável. A razão das vantagens potenciais da extração é baseada no fato de que perdas do óleo neutro na fase extrato em um processo de extração devem ser consideravelmente menores que perdas de óleo neutro no refino químico (Hamm, 1983).

2.3. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO (ELL)

A extração líquido-líquido, também denominada extração por solvente, é o processo de separação dos componentes de uma solução, que depende da distribuição desigual desses componentes, em dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis. A solução líquida é colocada em contato íntimo com solvente apropriado, capaz de extrair um ou mais componentes (Antoniassi, 1996).

Em qualquer operação a solução que sofre extração é chamada alimentação e o líquido com o qual a alimentação entra em contato é o solvente. A exigência mínima para extração é o contato íntimo entre os líquidos imiscíveis ou parcialmente imiscíveis, para que ocorra transferência de massa dos constituintes de um líquido para outro, seguido da separação física das duas fases formadas. A solução residual da alimentação pobre em soluto é o refinado. A solução rica em solvente, contendo o soluto ou solutos extraídos, é o extrato (Treybal, 1980).

A extração líquido-líquido, por ser um método de separação que exige a introdução de uma nova substância (solvente), raramente trabalha como uma única operação, sendo geralmente associada à destilação/evaporação para recuperação/purificação do solvente do extrato e/ou do refinado. Por isso é empregada nos casos em que um método direto se apresenta anti-econômico ou impraticável, como nos casos em que os componentes são pouco solúveis, têm

baixa volatilidade relativa, são sensíveis à temperatura, têm pontos de ebulição próximos ou quando o componente desejado é pouco volátil e está presente em pequena quantidade na solução (Cusack *et al.*, 1991a).

Nas indústrias de alimentos e farmacêutica, a ELL pode ser utilizada na recuperação de vitaminas, na separação da cafeína, penicilina, aromas e fragrâncias, na lavagem de óleo neutro com água para remover sabões, no fracionamento de lecitina, no fracionamento de óleos com solvente e na remoção de glicerol da borra de neutralização com salmoura (Trujillo-Quijano, 1994).

Na literatura científica estão reportados diversos trabalhos recentes que mostram a aplicabilidade da técnica de purificação por extração líquido-líquido em sistemas de interesse para a engenharia de alimentos.

Tambourgi e colaboradores (1999) estudaram a extração das proteínas citocromo b5, protease e ascórbico oxirredutase utilizando o sistema bifásico polietilenoglicol (PEG) e fosfato de potássio, em uma coluna de discos rotativos perfurados.

Porto *et al.* (2000) e Sarubbo *et al.* (2003) estudaram a purificação de proteína de soro bovino utilizando coluna de discos rotativos perfurados. Sarubbo e colaboradores (2003) estudaram o mecanismo de transferência de massa em um sistema aquoso bifásico composto de polietilenoglicol (PEG) e polissacarídeo (goma de cajueiro).

Chumpitaz (2002), em sua tese de doutorado, estudou a separação de proteínas de soro de queijo em sistema aquoso bifásico em uma coluna de discos rotativos à temperatura ambiente (25°C). Os experimentos de transferência de massa foram feitos utilizando um sistema PEG-sal sob várias condições de trabalho (relação entre as vazões de entrada e velocidades de rotação).

2.3.1. Histórico da ELL aplicada à desacidificação de óleos

Já existem antecedentes da utilização da ELL no processamento de óleos e gorduras. Uma das aplicações mais importantes é a extração de sabões de óleo

neutro. Na manufatura de sabões, a ELL tem importante aplicação na extração de glicerol da pasta de sabão (Hamm, 1992).

No caso específico da desacidificação de óleos, de acordo com Thomopoulos (1971), a técnica está baseada na diferença de solubilidade dos AGL e dos acilgliceróis neutros no solvente. A desacidificação de óleos vegetais pode ser realizada com diversos solventes seletivos como acetona, furfural, acetato de etila, propanol, isopropanol, butanol, metanol, etil-metil-cetona, etanol.

Apelblat e colaboradores (1996) reportaram dados de equilíbrio de fases de sistemas compostos por óleo de soja e óleo de jojoba acidificados artificialmente com ácido oléico utilizando diversos solventes (formamida, n-metilformamida, n-dimetilformamida, n-dimetilsulfoxida, 1,2-butanodiol e 2-butano-1,4-diol) à temperatura de 25°C.

Segundo o trabalho reportado por Apelblat *et al.* (1996), os solventes que se mostraram mais seletivos foram o n-metilformamida e 1,2-butanodiol.

Apesar das considerações feitas por estes autores (Apelblat *et al.*, 1996), Thomopoulos (1971) e diversos outros autores (Sreenivasan e Viswanath, 1973; Shah e Venkatesan, 1989) apontaram que os melhores resultados com respeito a coeficiente de partição de ácidos graxos livres e seletividade foram obtidos com álcoois de cadeia curta.

De maneira geral os álcoois de cadeia curta têm sido os solventes preferencialmente usados para extrair os ácidos graxos presentes nos óleos vegetais em temperaturas próximas à ambiente, pois nestas condições são pouco miscíveis no óleo e têm razoável capacidade de extração. Monnerat (1994) determinou dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas do tipo triacilgliceróis / ácidos graxos / álcoois de cadeia curta (metanol, etanol, isopropanol). A autora observou ser o etanol hidratado o solvente mais adequado para ser aplicado no processo de desacidificação de óleos vegetais.

Além disso, devido à grande diferença de pressão de vapor entre esses álcoois e os óleos, o solvente pode ser facilmente recuperado e eliminado através de evaporação (Hamm, 1992), destilação ou dessorção (Pina e Meirelles, 2000).

A escolha dos solventes para a extração dos AGL é governada pela diferença de polaridade entre os ácidos graxos (contendo uma extremidade polar) e os triacilgliceróis (apolares). Um solvente polar é capaz de produzir extratos contendo baixas concentrações de triacilgliceróis. A adição de água ao solvente reduz sua capacidade de extração de triacilgliceróis, mas, em menor extensão, também reduz sua capacidade de extração de ácidos graxos (Norris, 1964).

A adição de água pode otimizar a seletividade, mas reduz a capacidade do solvente de extrair AGL (Hamm, 1983). A presença da água aumenta a região de separação, diminuindo as perdas de óleo neutro carregado pelo solvente, mas também diminui o coeficiente de distribuição e, portanto, a capacidade do solvente de extrair os ácidos graxos livres (Rigamonti & Duzzi, 1951).

Estudos sobre desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido vêm sendo realizados com êxito no Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio (ExTrAE) da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) da UNICAMP. Dados de equilíbrio líquido-líquido para vários tipos de óleos vegetais foram reportados pelo grupo de pesquisa, sempre utilizando álcoois de cadeia curta como solvente: milho e canola (Batista *et al.*, 1999a; Batista *et al.*, 1999b), milho e palma (Gonçalves *et al.*, 2002; Gonçalves & Meirelles, 2004), farelo de arroz (Rodrigues *et al.*, 2003; 2004), macadâmia e castanha do Brasil (Rodrigues *et al.*, 2005a), algodão (Rodrigues *et al.*, 2005b), alho, semente de uva e gergelim (Rodrigues *et al.*, 2006a).

De maneira geral, os trabalhos publicados pelo grupo mostram que a adição de água ao solvente diminui a perda de óleo neutro para a fase alcoólica e aumenta a seletividade do solvente (Batista *et al.*, 1999a; Gonçalves *et al.*, 2002; Gonçalves e Meirelles, 2004; Rodrigues *et al.*, 2003, 2004, 2005a,b, 2006a).

Em trabalhos publicados por Rodrigues *et al.* (2003, 2004, 2006b), para sistemas contendo óleo de farelo de arroz + ácidos graxos + solvente, pôde-se verificar, o impacto do processo de extração por solvente sobre os compostos minoritários (vitamina E e γ -orizanol) presentes no óleo de farelo de arroz. Os autores concluíram que este processo alternativo de desacidificação permite a conservação de grande parte destes antioxidantes no óleo desacidificado.

Estudos de desacidificação em equipamento contínuo foram realizados por Trujillo-Quijano (1994) com óleo de palma utilizando etanol hidratado numa coluna empacotada.

Antoniassi (1996) estudou a desacidificação de óleo de milho bruto em PRDC. Pina (2001) estudou a viabilidade da desacidificação de óleo de milho em RDC e PRDC, avaliando os coeficientes de transferência de massa.

Gonçalves (2004) verificou que a desacidificação total de óleo de palma branqueado foi possível com mínima perda de carotenóides.

Na desacidificação do óleo de farelo de arroz degomado e bruto em PRDC, observou-se a influência do teor de fósforo na eficiência da extração bem como as perdas de óleo neutro e de compostos minoritários (vitamina E e γ -orizanol) (Rodrigues, 2004).

Batista *et al.* (1999a) simularam a desacidificação do óleo de canola utilizando etanol anidro como solvente. Batista (2002) otimizou o processo de desacidificação do óleo de milho por simulação utilizando metodologia de superfície de resposta.

A simulação do processo de desacidificação do óleo de farelo de arroz foi realizada por Rodrigues (2004), apresentando 1% de desvio em relação aos dados experimentais.

2.3.2. Equipamentos de Extração

No processo de ELL, as duas fases, alimentação e solvente, devem ser colocadas em contato íntimo com um alto grau de turbulência, garantindo altas taxas de transferência de massa. Desta forma, um equipamento de extração deve apresentar as funções de colocar os líquidos em contato, criar gotas da fase dispersa, a fim de fornecer área interfacial para a transferência de massa, e separar os líquidos ao final da extração (Rodrigues, 2004).

Existem equipamentos industriais disponíveis para a extração com solvente, que utilizam um estágio de contato em uma unidade e os equipamentos contínuos. Nestes extratores, o escoamento em contracorrente é obtido através da diferença

de densidade dos líquidos, com a entrada do líquido leve pelo fundo e do pesado pelo topo da coluna (Coimbra, 1991).

Os extratores por estágio consistem em unidades discretas, nas quais as fases são colocadas em contato, misturadas, separadas e mandadas para a próxima unidade, sendo que o equilíbrio ou uma aproximação deste é alcançado em cada estágio. Os extratores diferenciais fornecem contato contínuo e transferência de massa ao longo de todo o comprimento do aparelho, sendo que o equilíbrio não é estabelecido em nenhum ponto do caminho e as fases são separadas somente no final (Cusack e Fremeaux, 1991b).

Como exemplos de equipamentos contínuos de contato líquido-líquido, podem ser citados as colunas spray, de recheio, de pratos perfurados, os extratores centrífugos e as colunas com agitação mecânica. Para sistemas com elevadas tensões interfaciais, estas últimas são as mais indicadas, pois melhoram a dispersão, gerando maiores taxas de transferência de massa (Coimbra, 1991).

Numerosas versões de colunas agitadas têm sido desenvolvidas. As principais são: coluna Scheibel, coluna Oldshue-Rushton, coluna de discos rotativos (RDC), coluna de discos rotativos assimétricos (ARDC), entre outras (Cusack e Fremeaux, 1991b).

2.3.2.1. Coluna de Discos Rotativos (RDC)

A versão original da RDC (Rotating Disc Contactor) foi inicialmente desenvolvida por Royal Dutch/Shell Group, em Amsterdam, durante o período de 1948-1952 (Kosters, 1983).

A RDC pertence à classe das torres agitadas, nas quais a dispersão necessária para produzir uma transferência de massa elevada é obtida pelo fornecimento de energia mecânica ao sistema. A agitação produz um tipo de circulação muito complexa. Há escoamento dos líquidos devido à diferença de densidade, ao fluxo radial (causado pela força centrífuga próxima ao eixo do motor) e à força centrípeta dos líquidos na vizinhança da parede da coluna. O grau de turbulência e o tamanho das gotas são ditados principalmente pela velocidade

de rotação dos discos. A RDC original consiste em um cilindro vertical, com um eixo central onde estão conectados os discos sem perfurações. Na parede estão instalados anéis internos, que atuam como chicanas (Coimbra, 1991).

Este tipo de coluna foi estudado por um grande número de universidades e institutos de pesquisas com o objetivo de definir a capacidade e a eficiência com base nas propriedades físicas e na geometria da RDC (Kosters, 1983).

Apesar de a RDC ser um equipamento bastante versátil, algumas limitações às suas aplicações devem ser notadas (Kosters, 1983):

- quando o número de estágios de equilíbrio é pequeno (dois ou três) é mais barato usar misturadores-decantadores, na maioria dos casos;
- para sistemas com tensão interfacial muito baixa e pequena diferença de densidade entre as fases, a agitação na RDC pode ser muito intensa, levando assim a emulsões estáveis e/ou baixa capacidade operacional do equipamento. Em tais casos, outros extratores devem ser considerados;
- o tempo de residência para os líquidos na RDC pode ser alto, especialmente quando um grande número de estágios de equilíbrio é necessário. Se um ou mais fluidos do processo não são completamente estáveis na temperatura de extração, pode ocorrer alta degradação. Em tal caso, deve-se selecionar um extrator com curto tempo de residência.

Uma versão modificada da coluna de discos rotativos, com discos perfurados, vem sendo utilizada em pesquisas na área de desacidificação de óleos no ExTrAE-FEA-UNICAMP. A coluna de discos rotativos perfurados (PRDC) consiste de um cilindro vertical equipado com discos perfurados presos a um eixo central ligado a um motor de velocidade variável, visando promover dispersão e o contato entre as fases. A alimentação é introduzida perpendicular à direção de escoamento. Para reduzir o efeito do movimento dos líquidos e garantir a separação das fases, duas zonas mortas, uma abaixo e outra acima da região de extração, fazem parte do equipamento. A retirada de amostras da fase refinado é feita no compartimento inferior, e a da fase extrato na saída desta corrente no topo da coluna de extração (Pina, 2001).

Neste trabalho, os experimentos foram realizados em uma coluna de discos rotativos perfurados (PRDC), utilizando sistemas-modelo formados por óleo de soja refinado com adição artificial de ácido linoléico comercial.

2.3.3. Transferência de Massa

A transferência de massa de um soluto entre dois líquidos imiscíveis é um método importante da separação, com numerosas aplicações industriais, embora sua fenomenologia seja muito complexa (Apreotesei Lisa *et al.*, 2003).

Para esclarecer os aspectos difíceis de transferência de massa na extração líquido-líquido, numerosos mecanismos e modelos foram propostos. Baseados em teoria, pesquisadores tentam explicar os aspectos específicos da extração líquido-líquido e desenvolver equações para os coeficientes de transferência de massa, tomadas como uma medida da intensidade de transferência de massa. Os modelos mais usados se baseiam nas teorias do filme e penetração, e consideraram que o equilíbrio está estabelecido na interface, de modo que a resistência interfacial seja insignificante (Tudose e Apreotesei, 2001).

Outros aspectos dizem respeito a diversos problemas explicados incompletamente envolvidos em transferência de massa entre dois líquidos, tais como o valor individual do coeficiente de transferência de massa, o sentido da transferência de massa e os efeitos dos valores dos coeficientes de partição no desempenho do processo, localização da resistência da transferência de massa (na massa líquida, perto ou na interface) (Lisa *et al.*, 2003).

Na transferência do soluto da alimentação para o solvente, cada uma das duas fases exibe sua própria resistência, ao passo que a resistência na interface é desprezível em comparação a estas. Os equipamentos de extração tentam maximizar a área interfacial e minimizar a espessura do filme. A área interfacial é principalmente controlada pelo tamanho de gota. É desejável criar gotas pequenas e distribuí-las uniformemente por toda fase contínua. As taxas de transferência de

massa entre as duas fases também são influenciadas por parâmetros como temperatura, viscosidade e turbulência (Cusack et al., 1991b).

Sabe-se bem que o comportamento da gota da fase dispersa em equipamentos de extração tem uma forte influência nos desempenhos de transferência de massa. É, e será continuamente, uma chave para o projeto e *scaling up* de colunas da extração (Tang et al., 2004).

Para avaliar os desempenhos da transferência de massa em uma coluna de extração, o modelo da difusão ou o modelo do “backflow” foram as primeiras escolhas devido à sua simplicidade. Nestes modelos, a suposição mais importante é que o tamanho da gota é uniforme. De fato, a distribuição de gotas de tamanho desigual conduz ao desvio dos coeficientes de transferência de massa do “ideal” (Tang et al., 2004).

Em uma emulsão instável, depois de cessar a agitação, a mistura se estabelece e coalesce rapidamente em duas fases líquidas a não ser que a viscosidade seja alta. A aparência é de uma interface definida entre as fases (primeira quebra) e é geralmente bastante rápida, mas uma das fases, usualmente a que está em maior quantidade, pode ficar turva por uma dispersão da outra fase. Esta “névoa” irá eventualmente se assentar e deixar a fase límpida (segunda quebra), mas isto pode levar um tempo considerável. A primeira quebra de uma emulsão instável é geralmente muito rápida, de forma que o término da agitação da mistura permite que a mesma ocorra.

No entanto, em operação contínua de vários estágios, é geralmente difícil que a segunda quebra ocorra completamente, já que o tempo de residência das fases em cada estágio, e por vezes mesmo nas regiões de separação nas extremidades do equipamento, não é longo o suficiente para permitir uma completa separação de fases (Treybal, 1980).

3. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi investigar a desacidificação do óleo de soja por extração líquido-líquido em uma coluna de discos rotativos perfurados.

Os objetivos específicos estão listados abaixo:

- Investigar a influência do teor de água no solvente sobre a perda de óleo neutro e transferência de acidez;
- Investigar a influência da velocidade de rotação dos discos perfurados sobre a perda de óleo neutro e transferência de acidez;
- Estimar coeficientes globais de transferência de massa na desacidificação de óleo de soja por extração com solvente;
- Testar a viabilidade do processo de desacidificação por extração líquido-líquido em óleo de soja semi-processado e avaliar o impacto deste processo em alguns índices de qualidade do produto.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. MATERIAL

4.1.1. Matérias-primas e Reagentes

- Óleo de soja refinado comercial (Liza)
- Óleo de soja degomado (Cargill)
- Ácido linoléico comercial (Fluka)
- Etanol hidratado neutro (Usina Ester)
- Etanol hidratado 95% P.A. (Ecibra)
- Etanol absoluto P.A. (Merck, min 99,5%)
- Éter etílico P.A. (Ecibra)
- Hidróxido de sódio (Merck)
- Fenolftaleína (Synth)
- Reagente Karl Fischer isento de piridina (Merck)
- Clorofórmio P.A. (Merck)
- Metanol P.A. (Merck)

4.1.2. Equipamentos

- Coluna de discos rotativos perfurados (Suprilab-FGG)
- Balança analítica eletrônica (Adam – modelo AAA 250L)
- Balança semi-analítica (Marte – modelo AS5500C)
- Banho termostático analógico (Cole Parmer – modelo 12101-05)
- Banho termostático digital (Cole Parmer – modelo 12101-15)
- Banho termostático digital (Tecnal – modelo TE 184)
- Bombas peristálticas digitais (Cole Parmer – modelo 7523-40)
- Bomba peristáltica (Cole Parmer – modelo 7553-60)
- Agitador mecânico (Fisaton)
- Tacômetro digital (Ametek – modelo 1726)
- Centrífuga (Jouan – modelo BR4i)

- Tubos de centrífuga de polipropileno – 15 mL (Corning)
- Agitador de tubos (Phoenix – modelo AP-56)
- Termômetro padrão com precisão 0,1°C (Incoterm)
- Termômetros digitais -50°C/+150°C (Alla France – modelo 910.0150E)
- Estufa com circulação e renovação de ar (Marconi – modelo MA 035)
- Bureta automática (Metrohm – modelo Dosimat 715)
- Agitador magnético sem aquecimento (Pemem, modelo AMA 18)
- Titulador Karl Fischer (Metrohm – modelo 701 KF Titrino)
- Cromatógrafo gasoso capilar (CGC Agilent – 6850 Series GC System)

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Caracterização das matérias-primas

Com a intenção de caracterizar o óleo de soja refinado comercial (Liza), o óleo de soja degomado (Cargill), os refinados provenientes da desacidificação por ELL utilizando óleo de soja degomado e o ácido linoléico comercial (Fluka), foram realizadas análises por cromatografia gasosa de ésteres metílicos de ácidos graxos para cada matéria-prima. Nesta análise foi utilizado um cromatógrafo gasoso capilar - CGC Agilent 6850 Series GC System provido de detector FID (Flame Ionization Detector), sob as seguintes condições experimentais:

Coluna capilar: DB-23 Agilent (50% cynopropyl/methylposiloxane), dimensões: 60 m, diâmetro interno: 0,25 mm, 0,25 µm filme; Condições de operação: fluxo da coluna = 1,00 mL/min; velocidade linear = 24 cm/seg; temperatura do detector: 280 °C; temperatura do injetor: 250 °C; temperatura do forno: 110 °C (5min), 110 – 215 °C (5 °C/min), 215 °C (24 minutos); gás de arraste: hélio; volume injetado: 1,0 µL.

As análises cromatográficas foram realizadas no Laboratório de Óleos e Gorduras da FEA/UNICAMP. As amostras foram preparadas na forma de metil-ésteres de ácidos graxos, com base no método oficial Ce 1c-89 (95) (composição em ácidos graxos por cromatografia gasosa) da AOCS (2005).

A identificação dos ácidos graxos pode ser obtida comparando-se os tempos de retenção dos componentes da amostra com os padrões de ésteres de ácidos graxos.

A análise de ésteres metílicos de ácidos graxos foi realizada a fim de avaliar o impacto do processo de desacidificação sobre a composição dos óleos utilizados.

As análises de cor Lovibond (Cc 13b-45 (00), AOCS, 2005), índice de iodo calculado (Cd 1c-85 (97), AOCS, 2005), índice de peróxido (Cd 8b-90 (03), AOCS, 2005), índice de saponificação calculado (Cd 3a-94 (97), AOCS, 2005) e fósforo (Ca 12-55 (97), AOCS, 2005), às quais as amostras provenientes dos ensaios com óleo de soja degomado foram submetidas, também foram realizadas no Laboratório de Óleos e Gorduras da FEA/UNICAMP.

4.2.2. Preparo dos sistemas-modelo

Para a realização dos experimentos, o óleo de soja refinado comercial foi acidificado artificialmente com ácido linoléico comercial, com acidez ajustada em torno de 2% em massa. Este valor foi adotado pelo fato de 2% de acidez ser considerada a pior situação na indústria de óleos para o refino de um óleo de soja bruto. Segundo a ANVISA (2006), o teor máximo de acidez permitido no óleo bruto deve ser de 2%.

4.2.3. Planejamento Experimental

Os experimentos com os sistemas-modelo foram realizados a partir de um planejamento composto central 2^2 , considerando os pontos axiais e com 3 repetições no ponto central (Box *et al.*, 1978; Khuri & Cornell, 1987). Considerou-se como variáveis a velocidade de rotação dos discos perfurados e o teor de água no solvente. A temperatura do processo foi mantida fixa (50°C) bem como a acidez em torno de 2% (sistemas modelo com óleo de soja refinado + 2% de ácido linoléico comercial).

A temperatura de 50 °C foi definida com base nos seguintes critérios: pretendia-se investigar o efeito do aumento do teor de água no solvente com a intenção de reduzir a perda de óleo neutro. Para evitar que este aumento do teor de água prejudicasse significativamente a capacidade de extração da acidez livre, optou-se por realizar o processo a uma temperatura mais elevada. Por outro lado, o uso de uma temperatura superior a 50 °C ampliaria os riscos e custos associados à evaporação do solvente, já que o processo foi realizado à pressão ambiente.

Os resultados foram analisados com o auxílio do *software* Statistica (Statsoft, v.5.5) o qual permite analisar os resultados por superfície de resposta.

A proposta do presente trabalho foi de realizar experimentos com velocidades de rotação variando de 50 a 150 rpm e o teor de água no solvente variando de 0 a 12%. A Tabela 4.1 apresenta a matriz do planejamento codificado e a Tabela 4.2 a descrição dos códigos apresentados no planejamento experimental.

Tabela 4.1. Matriz do planejamento codificado para realização dos experimentos de desacidificação de óleo de soja em PRDC

Ensaio	Velocidade de rotação (rpm) (X₁)	Teor de água solvente (% em massa)(X₂)
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	-1,41	0
6	+1,41	0
7	0	-1,41
8	0	+1,41
9	0	0
10	0	0
11	0	0

Tabela 4.2. Descrição dos códigos apresentados no planejamento experimental

Ensaio	Velocidade de rotação (rpm) (X_1)	Teor de água solvente (% em massa)(X_2)
-1,41	50	0
-1	64,5	1,75
0	100	6
+1	135,5	10,25
+1,41	150	12

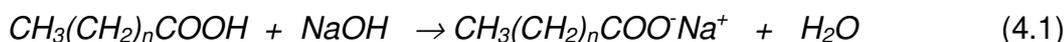
4.2.4. Avaliação do processo de ELL

As amostras provenientes da coluna de discos rotativos perfurados durante sua operação de desacidificação por extração líquido-líquido, fases extrato e refinado, foram analisadas conforme as metodologias descritas a seguir.

4.2.4.1. Análise de acidez

Para determinar a concentração de ácidos graxos livres realizou-se titulação com hidróxido de sódio (NaOH), segundo o método oficial IUPAC (2001).

A equação 4.1, apresentada a seguir, representa genericamente a reação que ocorre durante o processo de titulação:



A porcentagem mássica de ácidos graxos livres foi determinada de acordo com a equação 4.2:

$$100(w_2) = \frac{V_{NaOH} \times N_{NaOH} \times MM_{ácido}}{m_{amostra} \times 10} \times 100 \quad (4.2)$$

em que:

V_{NaOH} = volume de hidróxido de sódio gasto (mL)

N_{NaOH} = normalidade do hidróxido de sódio padronizado (N)

$MM_{\text{ácido}}$ = massa molar média do ácido graxo (g/mol)

m_{amostra} = massa de amostra (g)

4.2.4.2. Análise do teor de solvente

A concentração de solvente (etanol+água), nas fases extrato e refinado, foi determinada por evaporação em estufa com convecção e renovação de ar a 60 °C por 24 horas (até peso constante). As amostras foram colocadas em placas de petri, e as análises foram realizadas em triplicata. A quantidade de solvente (etanol+água) presente em cada amostra analisada foi considerada como sendo a diferença de massa antes e depois da evaporação.

A porcentagem de solvente em cada fase foi determinada pela seguinte equação:

$$100(w_3 + w_4) = \frac{(m_{\text{inicial}} - m_{\text{final}})}{m_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (4.3)$$

em que:

m_{inicial} = massa inicial (g)

m_{final} = massa final (g)

4.2.4.3. Análise do teor de água

A concentração de água nos sistemas contendo etanol hidratado foi determinada através de titulação pelo método oficial Ca 2e 84 (98) (Karl Fischer) da A.O.C.S. (2005). As amostras da fase refinado e extrato foram tituladas com reagente de Karl Fischer utilizando-se como solvente metanol + clorofórmio, na

proporção 4:1 em volume. As análises foram realizadas em triplicata para cada amostra.

A porcentagem mássica de água em cada amostra foi determinada, através da seguinte equação:

$$100(w_4) = \frac{(V_{\text{KarlFischer}} \times T_{\text{KarlFischer}})}{m_{\text{amostra}}} \times 100 \quad (4.4)$$

em que:

$V_{\text{Karl Fischer}}$ = volume do reagente Karl Fischer utilizado (mL)

$T_{\text{Karl Fischer}}$ = título do reagente Karl Fischer (mg/mL)

m_{amostra} = massa de amostra (mg)

4.2.4.4. Análise do teor de óleo

A porcentagem de óleo foi determinada, por diferença, nas fases refinado e extrato, com base nas concentrações de ácidos graxos livres, de solvente e de água previamente determinadas:

$$100(w_1) = 100 - 100(w_2) - 100(w_3 + w_4) \quad (4.5)$$

4.2.5. A PRDC utilizada

Para os experimentos deste trabalho empregou-se uma coluna de discos rotativos perfurados (PRDC), que é uma versão modificada da coluna de discos rotativos (RDC) original. Tais modificações consistem em perfurações nos discos rotativos e na ausência dos anéis (chicanas). Para que a área livre de escoamento nos discos seja de 20%, os discos rotativos perfurados devem ter diâmetros um pouco maiores que os diâmetros dos discos rotativos da versão original, devido à retirada das chicanas.

Experimentos realizados por Pina (2001) mostraram a viabilidade da desacidificação de óleos vegetais por extração com solvente e demonstraram que uma PRDC, como a descrita acima, se caracteriza como a mais apropriada para esta função. Foi verificado em tais experimentos que a coluna de discos rotativos perfurados apresenta maior capacidade de redução de ácidos graxos livres quando comparada a RDC original e a uma coluna de discos rotativos perfurados com a presença de chicanas.

Nos experimentos realizados por Gonçalves (2004) houve a necessidade de se introduzir um encamisamento na coluna, devido à necessidade de se trabalhar com o óleo de palma líquido (sem cristalizar) e por este motivo teve-se que aquecer o banho termostático a 45 °C.

Reipert (2005), em seus experimentos com óleo de algodão, introduziu uma parte adicional (20 cm) na coluna, na qual foi introduzido recheio de vidro (8 cm) para possibilitar uma melhor separação de fases na interface.

A PRDC utilizada neste trabalho foi construída em vidro, encamisada, e apresenta regiões nas quais é possível o controle de temperatura. Apresenta ainda uma região de recheio de vidro (pequenos cilindros) na região inferior, para facilitar a coalescência das gotas da fase dispersa.

Um esquema da coluna de discos rotativos perfurados (PRDC) usada para realização deste trabalho está apresentado na Figura 4.1.

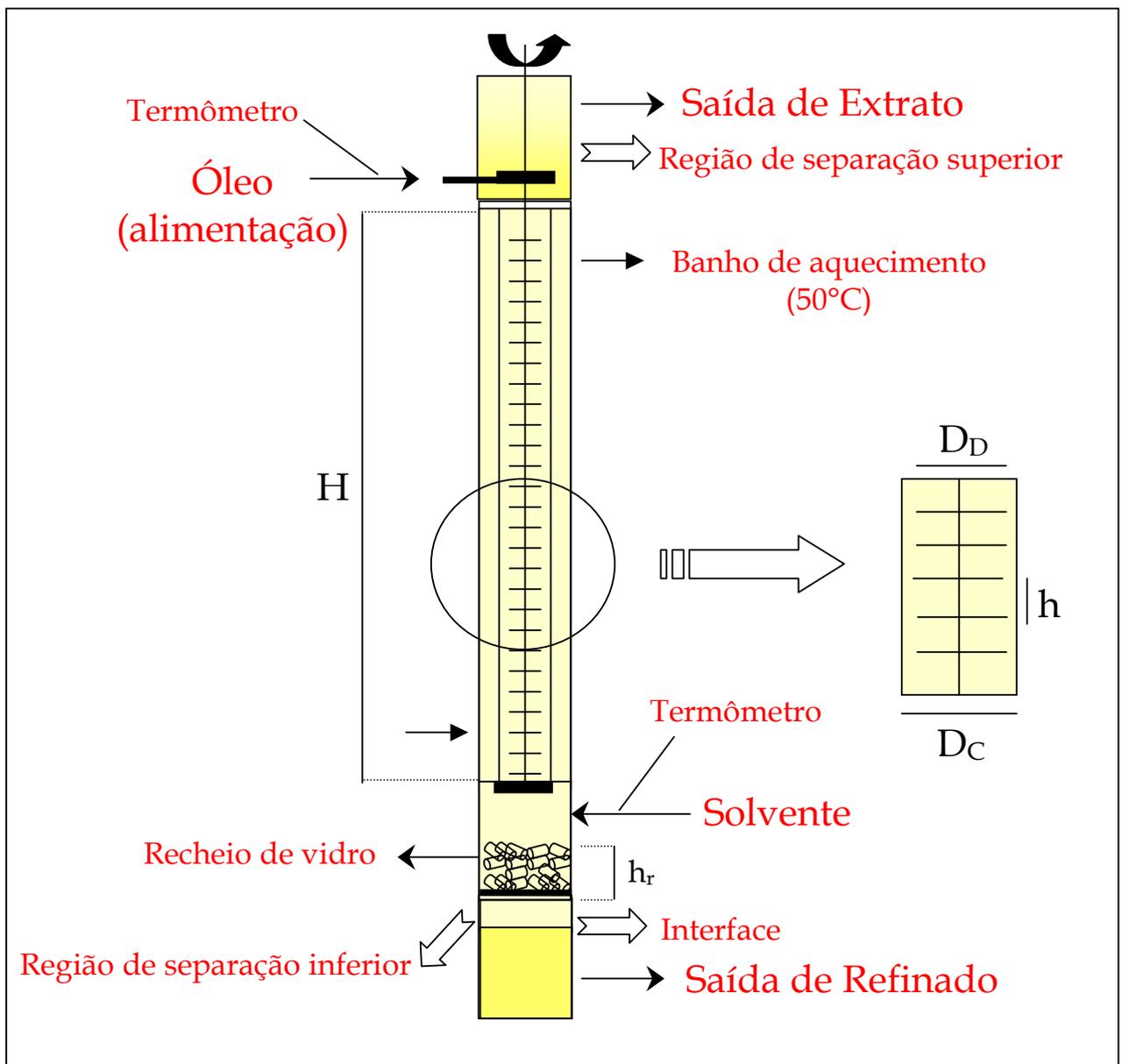


Figura 4.1. Esquema da coluna de discos rotativos perfurados (PRDC).

A coluna apresenta 5 cm de diâmetro interno (D_C), 150 cm de altura, sendo 100 cm de altura de zona de extração (H), e altura da região de recheio de vidro de 8 cm (h_r). Os discos perfurados (com 4,7 cm de diâmetro, e furos de 3 mm de diâmetro, apresentando uma área livre de escoamento de 20 %) foram espaçados a uma distância (h) constante de 2,5 cm na coluna. Existem no total 33 discos

perfurados, que estão presos a um eixo central ligado a um motor de velocidade variável, visando promover dispersão e contato entre as fases. A temperatura no banho de aquecimento foi mantida constante, a 50 °C.

4.2.5.1. Operação do Equipamento

Pela região inferior da coluna, foi adicionado o solvente (etanol+água), caracterizando a fase contínua da extração. A vazão da fase contínua foi mantida constante em um valor pré-estabelecido (vazão nominal da bomba de 40 mL/min), bem como sua temperatura foi mantida em torno de 50 °C. O agitador entrou em funcionamento sofrendo um ajuste da velocidade de rotação (conforme planejamento experimental), com o auxílio de um tacômetro digital, até que a velocidade se encontrasse na condição desejada. A fase dispersa (óleo vegetal) foi, então, introduzida no topo da coluna e sua vazão também foi mantida constante em um determinado valor (vazão nominal da bomba de 30 mL/min) e sua temperatura também foi mantida constante a 50 °C. Ambas as fases foram introduzidas no equipamento por meio de bombas peristálticas.

Trabalhos anteriores com óleos de milho (Pina, 2001), palma (Gonçalves, 2004), farelo de arroz (Rodrigues, 2004) e algodão (Reipert, 2005), realizados com versões pouco diferentes do mesmo equipamento, indicaram que essas vazões eram adequadas para o bom funcionamento do mesmo. Os valores nominais das bombas foram também escolhidos de modo que se introduzisse uma quantidade maior de solvente em relação ao óleo, visto que estudos anteriores mostraram que a razão da fase contínua pela fase dispersa, num valor de aproximadamente 1,27, seria ideal (Batista, 2002; Rodrigues, 2004).

Batista (2002) concluiu, via simulação computacional, que uma relação solvente/óleo ácido igual a 1,27 era a melhor opção para atingir o nível requerido de acidez no produto final com uma perda mínima de óleo neutro e com um equipamento de tamanho economicamente viável (número de estágios igual a 10).

A coluna permaneceu em operação por cerca de 4 horas, sendo que após a primeira hora iniciou-se a retirada de amostras da fase refinado (fase rica em óleo)

no compartimento inferior da coluna e da fase extrato (fase rica em etanol contendo os ácidos graxos livres) no topo do equipamento.

Amostras das fases refinado e extrato foram retiradas a cada 30 minutos. Após a decorrência da primeira hora de experimento, eram também coletados os refinados e extratos acumulados ao longo do experimento.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As composições em ácidos graxos livres dos óleos de soja refinado e degomado, e do ácido linoléico comercial estão apresentadas nas Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3, respectivamente.

Tabela 5.1. Caracterização em ácidos graxos livres do óleo de soja refinado (Liza)

Ácido Graxo	<i>MM</i> ^a (g/mol)	% mássica	% molar	
Mirístico	C 14:0 ^b	228,38	0,08	0,10
Palmítico	C 16:0	256,43	10,78	11,71
Palmitoléico	C 16:1	254,42	0,09	0,10
Margárico	C 17:0	270,46	0,09	0,10
Esteárico	C 18:0	284,49	3,94	3,86
Oléico	C 18:1	282,47	24,69	24,35
Linoléico	C 18:2	280,45	52,55	52,20
Linolênico	C 18:3	278,44	6,50	6,50
Araquídico	C 20:0	312,54	0,40	0,36
Gadoléico	C 20:1	310,52	0,21	0,19
Behênico	C 22:0	340,59	0,48	0,39
Lignocérico	C 24:0	368,65	0,18	0,13

^a *MM* = massa molar;

^b Cx:y, x é o número de carbonos e y é o número de duplas ligações.

Tabela 5.2. Caracterização em ácidos graxos livres do óleo de soja degomado (Cargill)

Ácido Graxo		<i>MM</i> ^a (g/mol)	% mássica	% molar
Mirístico	C 14:0 ^b	228,38	0,08	0,10
Palmítico	C 16:0	256,43	11,15	12,10
Palmitoléico	C 16:1	254,42	0,09	0,10
Margárico	C 17:0	270,46	0,09	0,10
Margaroléico	C 17:1	268,44	0,05	0,05
Estearico	C 18:0	284,49	3,66	3,58
Oléico	C 18:1	282,47	23,61	23,27
Linoléico	C 18:2	280,45	53,36	52,96
Linolênico	C 18:3	278,44	6,77	6,77
Araquídico	C 20:0	312,54	0,36	0,32
Gadoléico	C 20:1	310,52	0,20	0,18
Behênico	C 22:0	340,59	0,44	0,36
Lignocérico	C 24:0	368,65	0,15	0,11

^a *MM* = massa molar;

^b Cx:y, x é o número de carbonos e y é o número de duplas ligações.

Tabela 5.3. Caracterização em ácidos graxos livres do ácido linoléico comercial (Fluka)

Ácido Graxo		<i>MM</i> ^a (g/mol)	% mássica	% molar
Caprílico	C 8:0 ^b	144,22	0,05	0,10
Láurico	C 12:0	200,32	0,16	0,23
Mirístico	C 14:0	228,38	0,14	0,17
Palmítico	C 16:0	256,43	4,62	5,03
Palmitoléico	C 16:1	254,42	0,09	0,10
Esteárico	C 18:0	284,49	1,72	1,69
Oléico	C 18:1	282,47	24,12	23,87
Linoléico	C 18:2	280,45	68,49	68,27
Linolênico	C 18:3	278,44	0,13	0,13
Gadoléico	C 20:1	310,52	0,26	0,23
Behênico	C 22:0	340,59	0,23	0,19

^a *MM* = massa molar;

^b Cx:y, x é o número de carbonos e y é o número de duplas ligações.

A partir de uma média ponderada dos resultados obtidos na caracterização do óleo degomado e do ácido linoléico comercial foi possível determinar a massa molar média da acidez livre, necessária para realizar os cálculos de titulação.

A acidez livre do óleo de soja degomado foi considerada como tendo a mesma distribuição em ácidos graxos que a composição deste óleo em ácidos graxos livres.

As massas molares médias dos ácidos graxos constituintes do óleo degomado e do ácido linoléico comercial encontram-se na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Massas molares médias obtidas a partir dos resultados da cromatografia gasosa (Tabelas 5.2 e 5.3)

Produto analisado	MM média (g/mol)
Acidez livre do óleo de soja degomado	278,40
Ácido linoléico comercial	279,54

Nos cálculos referentes à determinação da acidez dos sistemas-modelo de óleo de soja refinado e ácido linoléico comercial, empregou-se a massa molar do ácido linoléico comercial. Já no caso da acidez do óleo degomado, empregou-se a massa molar média dos ácidos graxos presentes nesse óleo.

5.2. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DESACIDIFICAÇÃO EM PRDC

5.2.1. Sistemas-modelo

5.2.1.1. Testes Preliminares

Inicialmente foram realizados experimentos utilizando-se altos teores de água no solvente para estabelecer os limites de água que seriam utilizados no planejamento experimental. Foram realizados experimentos com teores de água de 30% e 18%, em massa. Entretanto, para ambos os experimentos, houve a formação de uma dispersão relativamente estável, que apresentava dificuldades de ser separada nas condições de escoamento estipuladas para os experimentos, fato que levou a coluna à inundação.

Com o passar do tempo, essa inundação ocupou partes diferentes da coluna. Em algumas regiões da região de extração a fase dispersa (óleo) passou a ser caracterizada como fase contínua, sendo que o etanol, adicionado pela região inferior do equipamento, se dispersava pelo óleo na forma de gotas. Visivelmente, houve uma inversão de fases dispersa e contínua nestas partes do equipamento. Estes experimentos foram interrompidos.

A provável causa deste comportamento está relacionada à combinação da menor diferença de densidade entre as fases, provocada pelo aumento do teor de água no solvente, e das restrições ao escoamento contra-corrente das fases, provocadas pelo maior diâmetro dos discos da coluna RDC com discos perfurados e sem chicanas (anéis).

Comportamento semelhante foi obtido para todos os experimentos realizados com teores acima de 12% de água, ocorrendo inundação da coluna após certo período de operação do equipamento. Como não se pretendia alterar aspectos construtivos do equipamento, este fato impossibilitou a realização dos experimentos de desacidificação com solventes contendo maiores teores de água.

5.2.1.2. Comportamento dinâmico da coluna de extração

A título de ilustração, um experimento referente às condições de ponto central do planejamento foi utilizado para descrever o desempenho do equipamento de extração. Inicialmente, mediam-se as vazões de entrada do etanol e do óleo. Ligava-se a rotação dos discos com a velocidade ajustada na condição desejada. Quando a primeira gota de óleo entrava em contato com o etanol no interior da coluna, iniciava-se a contagem do tempo. Depois de uma hora de experimento, começava-se a coletar o refinado e extrato acumulados ao longo de todo experimento, por um período de 240 minutos. Após a primeira hora, iniciava-se, também, a retirada de amostras pontuais das fases extrato e refinado, e as mesmas eram subsequentemente retiradas de meia em meia hora. Ao final do experimento, mediam-se as vazões finais de entrada do etanol e do óleo.

Havia o controle das vazões pontuais de entrada (alimentação e solvente) no início e fim do experimento. Controlavam-se as vazões de saída dos acumulados e também as vazões pontuais de saída (refinado e extrato) a cada intervalo de meia hora. Entretanto, esses valores oscilavam bastante, visto que a regulagem de saída do refinado era realizada por uma bomba, cujo controle era manual.

O controle manual da bomba de refinado era realizado com o objetivo de manter a interface, na região de separação inferior da coluna, em um nível pré-definido. Sendo assim, foi observado que as vazões das amostras de refinado e extrato acumuladas ao longo do experimento, foram mais estáveis que as vazões das amostras pontuais. Por este motivo, para todos os cálculos, optou-se por utilizar as vazões dos acumulados e as concentrações médias a partir do tempo em que cada experimento alcançou o regime permanente.

A Figura 5.1 apresenta a evolução com o tempo da acidez das correntes de refinado e extrato referentes ao experimento realizado com óleo de soja refinado acidificado com 2% de ácido linoléico comercial e etanol azeotrópico como solvente.

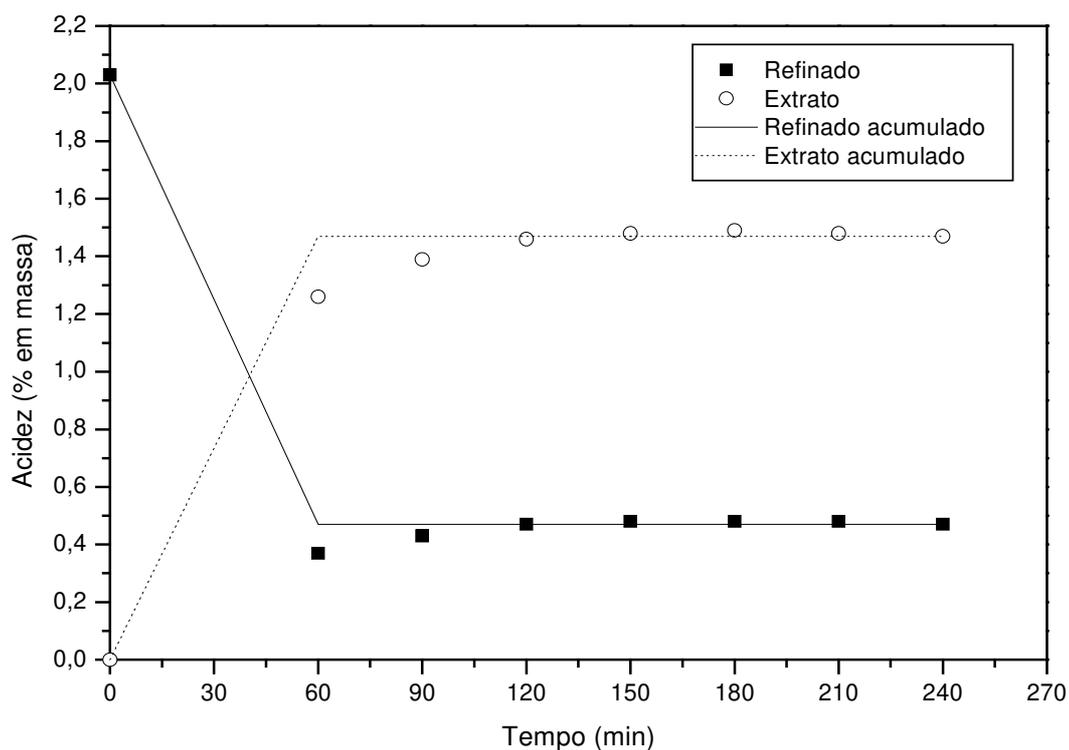


Figura 5.1. Ensaio realizado com óleo de soja com 2% de acidez livre utilizando etanol azeotrópico (~ 6% de água em massa) e velocidade de rotação dos discos perfurados de 100 rpm.

Através da Figura 5.1 nota-se, pelos valores de concentração das amostras de refinado e extrato pontuais e refinado e extrato acumulados, que o equipamento teve um desempenho bem estável, operando em regime permanente após 120 minutos.

Entretanto, nem todos os experimentos entraram em regime permanente após os 120 minutos. Alguns necessitaram de um maior intervalo de tempo, 150 minutos, outros só atingiram o regime permanente a partir de 180 minutos. As variáveis velocidade de rotação dos discos e o teor de água no solvente, concomitantemente, podem ter ocasionado essa diferença de comportamento, ocasionando diferentes intervalos de tempo para entrar em regime permanente.

Os resultados de todos os experimentos encontram-se no Anexo A. Na Tabela A.1, o tempo em que cada experimento atingiu o regime permanente encontra-se em negrito.

5.2.1.3. Análise tecnológica do processo de extração

Sabendo-se que a Anvisa (2006) estabelece o valor de 0,3% de acidez no óleo de soja refinado como o teor máximo recomendado para o consumo humano, frações mássicas de até 0,003 na corrente de refinado permitiriam caracterizar a extração líquido-líquido como método adequado para a etapa de desacidificação do óleo.

Nos experimentos de desacidificação realizados na PRDC, a corrente de refinado foi analisada como sendo o possível óleo neutro. Nesta corrente, também estão presentes certas quantidades de solvente (etanol e água), os quais devem ser removidos posteriormente, por um processo de destilação, por exemplo. Por este motivo, deve-se levar em consideração as frações mássicas de ácido em base livre de solvente (w''_2), para se conhecer qual o real valor de acidez presente no óleo final (equação 5.1).

$$w''_2 = \frac{w_2}{1 - w_{3+4}} \quad (5.1)$$

onde, w_2 = fração mássica de ácido

w_{3+4} = fração mássica de solvente

A Tabela 5.5 apresenta os valores obtidos de fração mássica de ácido em base livre de solvente para os experimentos na PRDC. Os resultados apresentados referem-se às amostras de saída da corrente de refinado acumuladas durante o período em que o experimento transcorreu em regime permanente.

Tabela 5.5. Frações mássicas de ácido na corrente de refinado em base livre de solvente (w''_2)

Ensaio	Velocidade de rotação (rpm)	Teor de água no solvente (%)	w''_2
1	64,5	1,75	0,0042
2	135,5	1,75	0,0044
3	64,5	10,25	0,0081
4	135,5	10,25	0,0068
5	50	6	0,0053
6	150	6	0,0041
7	100	0	0,0026
8	100	12	0,0083
9	100	6	0,0063
10	100	6	0,0055
11	100	6	0,0044

A condição de operação de 100 rpm para a variável velocidade de rotação dos discos e 0% de água no solvente foi a única em que se atingiu o valor de fração mássica de ácido permitido (menor que 0,0030). Para teores de água inferiores a 6%, os valores de acidez obtidos foram os melhores.

Deve-se enfatizar que a obtenção de valores de acidez no refinado inferiores a 0,3% podem ser atingidos, mesmo no caso de solventes com maiores teores de água, se um equipamento com maior zona de extração for utilizado ou se a corrente de refinado obtida for submetida à uma nova extração.

5.2.1.4. Avaliação do Balanço de Massa

Com o conhecimento das vazões e das concentrações do soluto, foram realizados cálculos de balanço de massa para verificação da qualidade dos resultados experimentais, uma vez que não deveria ocorrer uma grande variação da massa global e da massa do soluto entre as entradas e saídas do equipamento. As variações detectadas no balanço de massa são indicativas de erros experimentais de análise e de erros de processo, como desvios do regime permanente na operação do equipamento.

Com o intuito de se obter uma boa visualização da transferência de massa do ácido durante o processo de desacidificação, realizou-se um balanço de massa apenas para este componente. Desta forma, o erro de balanço de massa dos ácidos graxos (E_{BMA}) foi calculado a partir da equação 5.2.

$$E_{BMA} (\%) = \frac{|w_{F,2} \times F - (w_{E,2} \times E + w_{R,2} \times R)|}{w_{F,2} \times F} \times 100 \quad (5.2)$$

Em que:

$w_{F,2}$ = fração mássica de ácido no óleo (alimentação)

F = vazão mássica de óleo (alimentação)

$w_{E,2}$ = fração mássica de ácido no extrato (saída)

E = vazão mássica de extrato (saída)

$w_{R,2}$ = fração mássica de ácido no refinado (saída)

R = vazão mássica de refinado (saída)

Na equação 5.2, não é necessária a inclusão do termo de entrada de solvente, pelo fato de não existir ácido graxo no etanol e, portanto, o termo correspondente à corrente de solvente é nulo.

Conforme dito anteriormente, optou-se por utilizar as vazões mássicas dos acumulados (refinado e extrato) e as concentrações médias a partir do tempo em

que cada experimento entrou em regime permanente, visto que estes valores eram os mais representativos da operação do equipamento contínuo em regime.

O balanço de massa global permite uma visão geral do processo em relação às massas de entrada e saída, não especificando os componentes, ou seja, são consideradas apenas a massa total que entra na coluna de extração (alimentação e solvente) e a massa total que sai da mesma (correntes de refinado e extrato). O erro do balanço de massa global (E_{BMG}) foi calculado pela equação 5.3.

$$E_{BMG} (\%) = \frac{|(F + S) - (E + R)|}{F + S} \times 100 \quad (5.3)$$

A Tabela 5.6 mostra os resultados dos erros de balanço de massa dos ácidos graxos (E_{BMA}) e do balanço de massa global (E_{BMG}) para cada ensaio na PRDC.

Tabela 5.6. Erros de balanço de massa dos ácidos graxos (E_{BMA}) e do balanço de massa global (E_{BMG})

Ensaio	Velocidade de rotação (rpm)	Teor de água no solvente (%)	E_{BMG} (%)	E_{BMA} (%)
1	64,5	1,75	-0,43	2,99
2	135,5	1,75	6,19	2,78
3	64,5	10,25	5,87	5,75
4	135,5	10,25	3,32	4,04
5	50	6	5,28	5,62
6	150	6	3,56	1,04
7	100	0	-3,79	8,69
8	100	12	2,04	3,11
9	100	6	-4,35	-2,59
10	100	6	1,29	3,40
11	100	6	7,74	3,50

Os erros do balanço de massa expressam os erros experimentais, como os observados nas medidas de vazões das entradas e das saídas bem como nas análises para determinação da composição das correntes. No caso do balanço de massa global todos os erros dos experimentos ficaram abaixo de 10%. Em pelo menos 63% dos experimentos esses erros ainda foram abaixo de 5%.

No caso do balanço de ácidos graxos, do total de 11 ensaios, mais de 72% dos erros foram menores que 5%. Todos ficaram abaixo de 10%, que ainda é um limite de erro aceitável.

Considerando que a concentração de ácidos graxos no óleo alimentado era de 2%, a vazão de ácidos graxos era de 36 mL/h, um valor bem pequeno, a qual indica a dificuldade de se obter baixos erros de balanço de massa valorizando ainda mais os resultados obtidos.

Rodrigues (2004) reportou que 67% dos erros para o balanço de ácido na desacidificação do óleo de farelo de arroz foram acima de 5%, sendo mais de 22% dos erros acima de 10%. Reipert (2005) relatou que 54% dos erros no balanço de massa de ácidos graxos foram acima de 5% para a desacidificação do óleo de algodão, sendo que 9% desses erros foram superiores a 15%.

Os erros de balanço de massa para os demais componentes (óleo e etanol+água) encontram-se em anexo (Anexo B).

5.2.1.5. Transferência de Acidez Livre e Perda de Óleo Neutro

De um ponto de vista tecnológico, é importante discutir os resultados dos experimentos de transferência de massa em relação à quantidade total de ácidos graxos livres extraídos (T_2) e à perda de óleo neutro na corrente de extrato (L_1) (Rodrigues, 2004). As condições adequadas de extração devem proporcionar um alto índice de extração de ácidos graxos com uma baixa perda de óleo neutro.

Os valores da transferência de ácidos graxos livres foram calculados através da equação 5.4 (Pina, 2001):

$$T_2(\%) = \frac{(F \times w_{F,2}) - (R \times w_{R,2})}{F \times w_{F,2}} \times 100 \quad (5.4)$$

Em que:

F = vazão mássica total da alimentação;

R = vazão mássica total do refinado;

$w_{F,2}$ = fração mássica de ácidos graxos na alimentação;

$w_{R,2}$ = fração mássica de ácidos graxos no refinado.

Os valores de perda de óleo neutro foram calculados pela equação 5.5. Avaliou-se a quantidade de óleo neutro presente na corrente extrato em relação à quantidade total de óleo utilizado no experimento.

$$L_1(\%) = \frac{E \times w_{E,1}}{F \times w_{F,1}} \times 100 \quad (5.5)$$

Em que:

E = vazão mássica total do extrato;

F = vazão mássica total da alimentação;

$w_{E,1}$ = fração mássica de óleo neutro no extrato;

$w_{F,1}$ = fração mássica de óleo neutro na alimentação.

Na Tabela 5.7 estão apresentados as respostas T_2 e L_1 para todos os experimentos realizados a partir do planejamento experimental.

Tabela 5.7. Transferência de acidez livre (T_2) e perda de óleo neutro (L_1).

Ensaio	Velocidade de rotação (rpm)	Teor de água no solvente (%)	T_2 (%)	L_1 (%)
1	64,5	1,75	83,41	6,43
2	135,5	1,75	83,54	6,08
3	64,5	10,25	66,18	0,63
4	135,5	10,25	71,15	1,12
5	50	6	76,92	2,65
6	150	6	82,01	2,66
7	100	0	92,81	10,02
8	100	12	64,23	0,75
9	100	6	69,12	2,53
10	100	6	75,10	2,44
11	100	6	80,18	2,12

A transferência de acidez livre (T_2) foi uma resposta avaliada para o processo de desacidificação na coluna de discos rotativos perfurados. Observando-se a Tabela 5.7, percebe-se que em 27% dos experimentos a transferência foi inferior a 70%. Em um dos casos essa transferência foi superior a 90%. A maioria dos experimentos ficou na faixa de 80% de transferência de acidez. Tais valores indicam uma boa extração dos ácidos graxos livres do óleo de soja. No caso dos experimentos utilizando baixos teores de água no solvente, a transferência de acidez foi maior em relação aos demais casos. De acordo com a Tabela 5.7, o aumento da rotação para experimentos com o mesmo teor de água aumentou a transferência de acidez.

A perda de óleo neutro foi inferior a 5% para 8 dos 11 experimentos realizados, sendo ainda que dois destes apresentaram perda de óleo neutro inferior a 1%. Em apenas um experimento (ensaio 7) essa perda foi de 10%. Nota-se que para os experimentos com altos teores de água no solvente, a perda de óleo neutro foi minimizada.

Com relação ao ensaio 7, o único que atingiu o valor de fração mássica de ácido permitido (menor que 0,3%), a perda de óleo neutro foi em torno de 10%.

Isto pode ser melhor explicado pelo efeito do teor de água sobre o equilíbrio de fases do sistema. A título de ilustração, extraiu-se de Peixoto (2005), dois

diagramas de equilíbrio, sendo a Figura 5.2 com etanol anidro e a Figura 5.3 com etanol 20%.

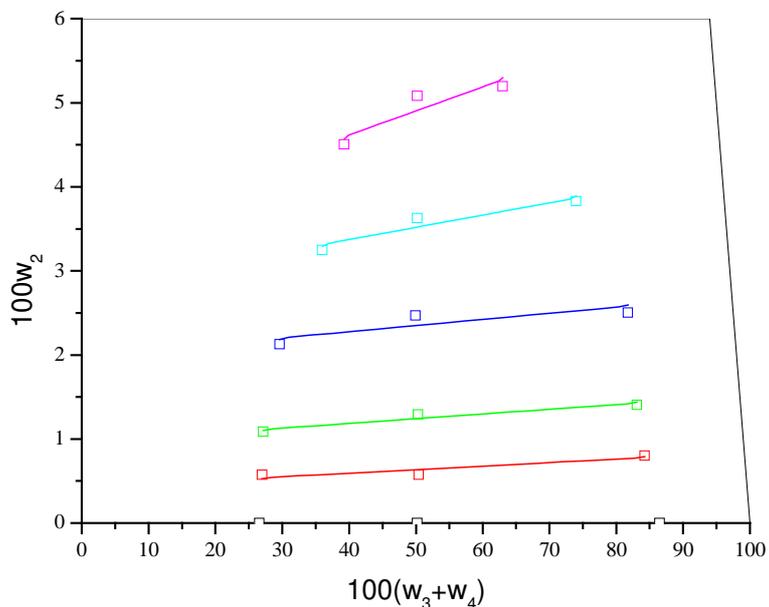


Figura 5.2. Sistema óleo de soja (1) / ácido linoléico (2) / etanol anidro (3) a $50^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$ (Peixoto, 2005)

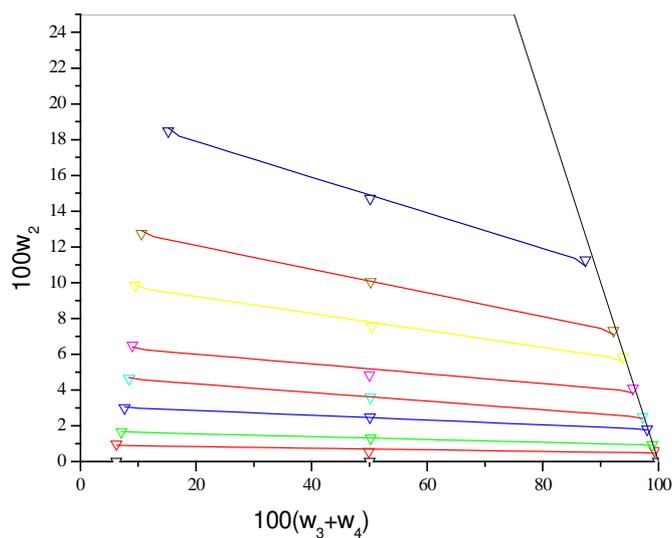


Figura 5.3. Sistema óleo de soja (1) / ácido linoléico (2) / etanol 20% (3+4) a $50^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$ (Peixoto, 2005)

Os pontos que se localizam à direita do diagrama representam as concentrações obtidas experimentalmente para os componentes da fase alcoólica, e os pontos localizados à esquerda do diagrama representam as concentrações da fase oleosa.

Através das Figuras 5.2 e 5.3, observa-se que o etanol anidro apresenta maior capacidade de extração dos ácidos graxos livres, ou seja, em equilíbrio as concentrações de ácido na fase alcoólica são maiores que as correspondentes na fase oleosa. A inversão da inclinação da *tie-line* observada na Figura 5.3 é devido ao aumento do teor de água no solvente, o que indica que quanto maior o teor de água no solvente menor é sua capacidade de extrair os ácidos graxos livres do óleo.

Entretanto, para o sistema com etanol anidro observa-se que a perda de óleo neutro é bem maior que para o etanol com 20% de água, isto é, o etanol anidro solubiliza muito óleo neutro.

Isto evidencia também que a água é extremamente importante para minimizar a perda de óleo, apesar de diminuir a capacidade de o solvente extrair os AGL.

Rodrigues (2004), em seus experimentos com óleo de farelo de arroz, utilizando como solvente o etanol azeotrópico, obteve valores acima de 70% para a transferência de acidez. A autora obteve ótimos valores para a perda de óleo neutro, na faixa de 0,80 a 3,13%.

Reipert (2005) desacidificou o óleo de algodão em PRDC utilizando também etanol azeotrópico como solvente. Em 27% dos experimentos realizados com óleo de algodão foram obtidos valores abaixo de 60% para a transferência de acidez. Os resultados da autora para a perda de óleo neutro também foram abaixo de 5%, sendo que a maioria dos experimentos ficaram na faixa de 1,5 a 1,9%.

Vale ressaltar que Rodrigues (2004) e Reipert (2005) realizaram seus experimentos à temperatura de 25°C e utilizaram etanol azeotrópico, enquanto neste trabalho os experimentos foram realizados a 50°C e com diferentes teores de água no solvente. Uma comparação direta sobre as perdas de óleo neutro (L_1) é mais adequada no caso dos ensaios 5, 6, 9, 10 e 11 realizados com etanol

azeotrópico. Nestes ensaios a perda de óleo neutro variou na faixa de 2,12 a 2,66%, um pouco acima dos valores médios mencionados nos trabalhos citados anteriormente, provavelmente em função da maior temperatura utilizada no presente caso.

Realizando-se uma comparação entre os níveis de perda de óleo neutro durante o processo de desacidificação por extração líquido-líquido e durante a etapa de neutralização dos AGL com soda cáustica, no refino químico, pode-se inferir que o processo por ELL ocasionou uma menor perda de óleo neutro quando foram utilizados altos teores de água no solvente etanólico ($\geq 6\%$ em massa).

No refino químico, com soda cáustica, uma quantidade considerável de óleo neutro é saponificada e arrastada com a formação de sabão. Este óleo quando recuperado é utilizado como subproduto e representa prejuízo para o processo de refino. A perda de óleo neutro nesta etapa depende primeiramente da quantidade e tipo de impurezas no óleo. A perda de óleo neutro no refino do óleo de soja é raramente inferior a 3 vezes o conteúdo de ácidos graxos livres, mesmo quando o óleo está relativamente livre de impurezas, para um refino em batelada. A perda de óleo neutro para o refino (batelada) de óleos vegetais de baixa acidez é de 5 a 10 vezes maior que o conteúdo de ácidos graxos livres (Hui, 1996).

Desta forma, a perda de óleo neutro na neutralização de um óleo de soja com 2% de acidez livre, similar ao óleo utilizado nos experimentos do planejamento experimental, seria raramente inferior a 6% podendo atingir valores de 10% a 20%, dependendo do nível de impurezas (gomas, por exemplo) presentes no óleo.

Na Tabela 5.5 verifica-se que a utilização de maiores teores de água no solvente ($\geq 6\%$, em massa) não permitiu obter, neste trabalho, óleo desacidificado com frações mássicas $\leq 0,0030$, como recomendado pela ANVISA (2006). Vale enfatizar que este problema poderia ser facilmente contornado projetando-se um equipamento de extração de maior altura (região de extração com maior comprimento) que empregasse etanol com maior teor de água como solvente, mas, ainda assim, garantisse acidez do óleo refinado menor que 0,3%.

5.2.1.6. Resultados do Planejamento Experimental

O delineamento experimental consistiu na realização de um planejamento composto central, no qual 11 experimentos foram realizados visando avaliar a influência dos fatores velocidade de rotação (X_1) e teor de água no solvente (X_2) na perda de óleo neutro (L_1) e na transferência de acidez (T_2) no processo de desacidificação do óleo de soja por extração líquido-líquido.

Os resultados dos efeitos e interações entre os fatores velocidade de rotação dos discos e teor de água no solvente, bem como os coeficientes do modelo, estão expressos na Tabela 5.8 para a transferência de acidez e na Tabela 5.9 para a perda de óleo neutro.

Tabela 5.8. Coeficientes do modelo estimados por regressão para a transferência de acidez

Fator	Efeitos	Erro Padrão	t(2)	p	Coeficientes	Estimativas por intervalo	
						-95%	+95%
Média	74,80	3,19	23,39	0,0018	74,80	61,04	88,55
X_1 (L)	3,07	3,91	0,78	0,5148	1,53	-6,88	9,96
X_1 (Q)	3,20	4,66	0,68	0,5620	1,60	-8,42	11,62
X_2 (L)	-17,50	3,91	-4,47	0,0465	-8,75	-17,17	-0,33
X_2 (Q)	2,25	4,66	0,48	0,6759	1,12	-8,89	11,15
$X_1(L) \times X_2(L)$	2,41	5,53	0,43	0,7051	1,20	-10,70	13,12

X_1 = velocidade de rotação dos discos

X_2 = teor de água no solvente

Tabela 5.9. Coeficientes do modelo estimados por regressão para a perda de óleo neutro

Fator	Efeitos	Erro Padrão	t(2)	p	Coeficientes	Estimativas por intervalo	
						-95%	+95%
Média	2,35	0,12	18,80	0,0028	2,35	1,81	2,89
X ₁ (L)	0,03	0,15	0,23	0,8370	0,01	-0,31	0,34
X ₁ (Q)	0,06	0,18	0,36	0,7471	0,03	-0,35	0,42
X₂ (L)	-5,96	0,15	-38,92	0,0006	-2,98	-3,31	-2,65
X₂ (Q)	2,79	0,18	15,31	0,0042	1,39	1,00	1,78
X ₁ (L) × X ₂ (L)	0,41	0,21	1,92	0,1935	0,20	-0,25	0,67

X₁ = velocidade de rotação dos discos

X₂ = teor de água no solvente

A partir da análise da Tabela 5.9, observa-se que na faixa avaliada, a perda de óleo neutro do processo de desacidificação é controlada pelo fator teor de água no solvente (linear) e teor de água no solvente (quadrático), nesta ordem de importância, a um nível de confiança de 95%. Os demais fatores e interações em estudo não influenciaram significativamente ($\alpha=0,05$) a perda de óleo neutro do processo. Já a transferência de acidez é controlada apenas pelo fator teor de água no solvente (linear) (vide Tabela 5.8). Os demais fatores e interações em estudo não influenciaram significativamente ($\alpha=0,05$) a transferência de acidez do processo.

Desta forma, o modelo estatístico para a variável resposta transferência de acidez (Y_{T2}) é expresso pela equação 5.6 e para a perda de óleo neutro (Y_{L1}) pela equação 5.7.

$$Y_{T2} = 74,80 - 8,75 X_2 \quad (5.6)$$

$$Y_{L1} = 2,35 - 2,98 X_2 + 1,39 X_2^2 \quad (5.7)$$

A validade dos modelos estatísticos, representados pelas equações 5.6 e 5.7, é confirmada através da análise das Tabelas 5.10 e 5.11, as quais apresentam a análise de variância para o ajuste dos dados aos modelos quadráticos.

Tabela 5.10. Análise de variância para o ajuste do modelo para a transferência de acidez

Fonte Variação	Soma Quadrática	Graus Liberdade	Média quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado}
Regressão	655,05	5	131,01	7,00 ^a	F _{5,5} = 5,05
Resíduos	93,59	5	18,71		
Falta Ajuste	32,27	3	10,75		R ² =0,88
Erro Puro	61,32	2	30,66		
Total	748,64	10			

^a Significância estatística ($\alpha=0,05$)

F_{5,5} = 5,5

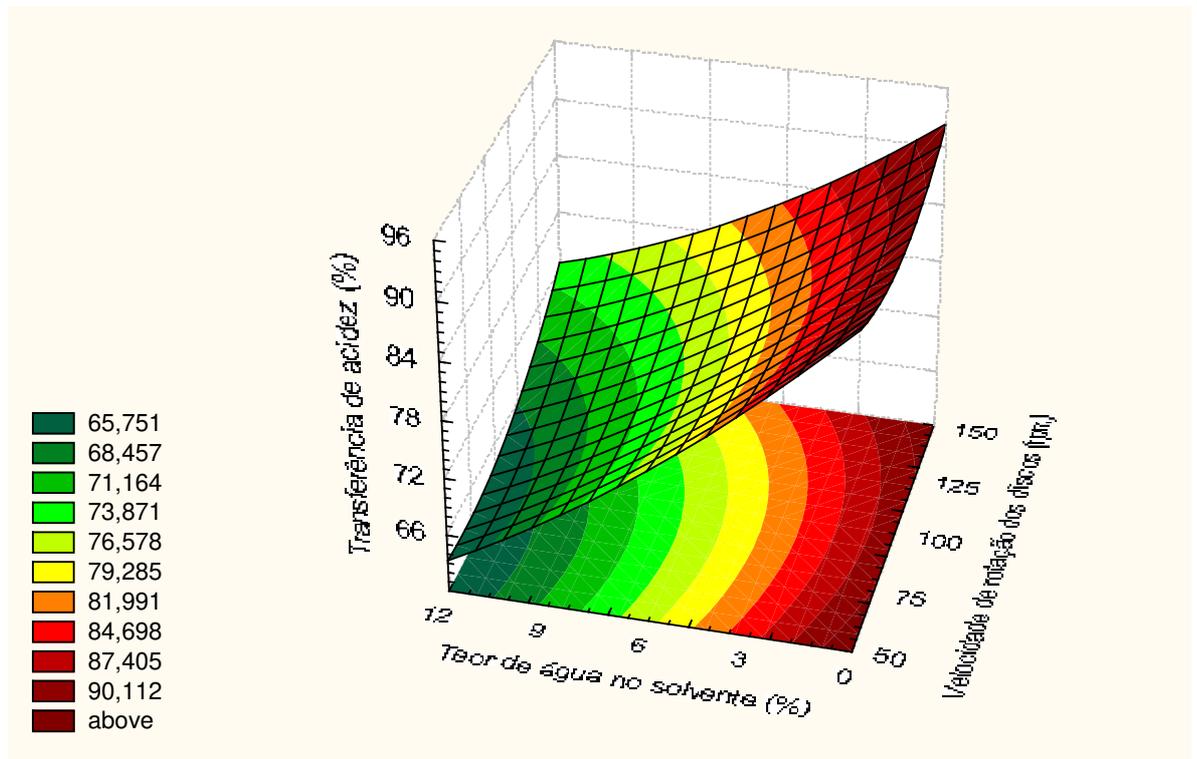
Tabela 5.11. Análise de variância para o ajuste do modelo para a perda de óleo neutro

Fonte Variação	Soma Quadrática	Graus Liberdade	Média quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado}
Regressão	83,27	5	16,65	69,37 ^a	F _{5,5} = 5,05
Resíduos	1,21	5	0,24		
Falta Ajuste	1,12	3	0,37		R ² =0,99
Erro Puro	0,09	2	0,04		
Total	84,48	10			

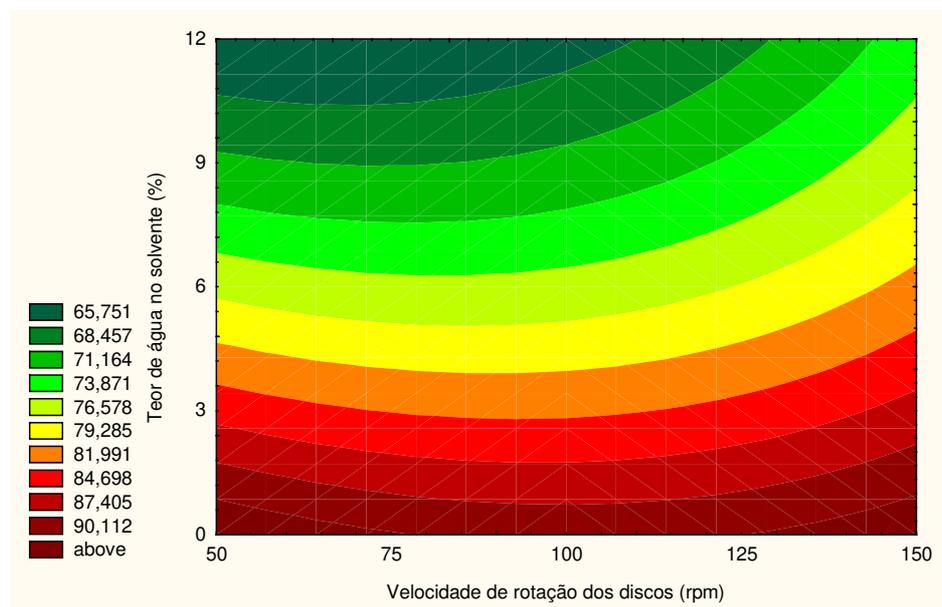
^a Significância estatística ($\alpha=0,05$)

F_{5,5} = 5,5

A Figura 5.4 apresenta a superfície de resposta (a) e o diagrama de contorno (b) para a variação da transferência de acidez em função dos fatores de estudo. A Figura 5.5 apresenta a superfície de resposta (a) e o diagrama de contorno (b) para a variação da perda de óleo neutro em função dos fatores de estudo.

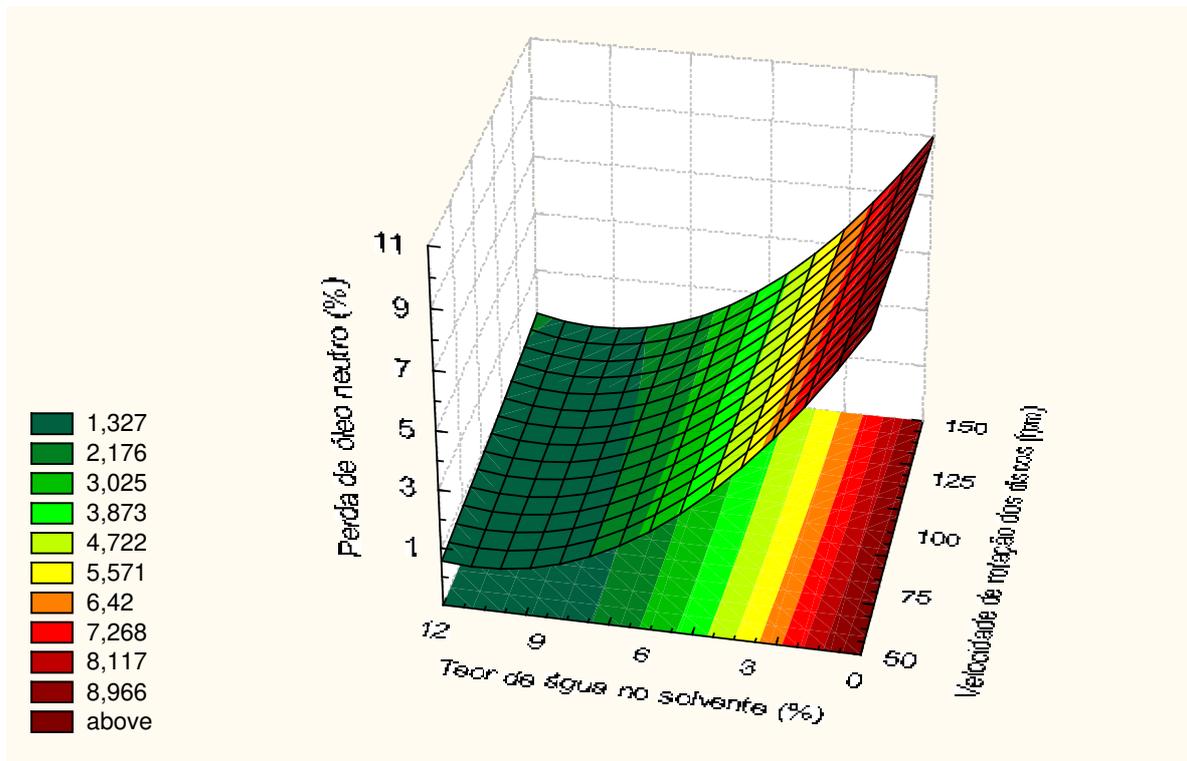


(a)

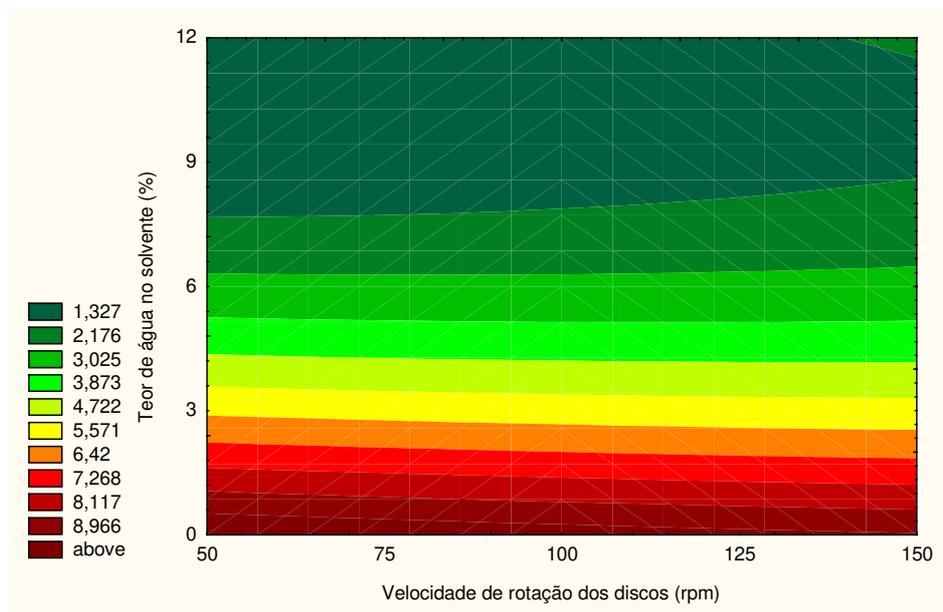


(b)

Figura 5.4. Superfície de resposta (a) e diagrama de contorno (b) para a variável transferência de acidez expressa como função da velocidade de rotação (rpm) e teor de água no solvente (% em massa).



(a)



(b)

Figura 5.5. Superfície de resposta (a) e diagrama de contorno (b) para a variável perda de óleo neutro expressa como função da velocidade de rotação (rpm) e teor de água no solvente (% em massa).

A maximização dos valores da transferência de acidez ocorre para baixos teores de água no solvente e em toda a faixa de velocidades de rotação avaliadas. Nota-se, pelo diagrama de contorno, que em baixos valores de transferência de acidez, a rotação dos discos apresenta maior influência.

A perda de óleo neutro aumenta quanto menor for o teor de água no solvente e em toda a faixa de velocidades de rotação avaliadas. Neste sentido, a minimização da perda de óleo neutro é obtida utilizando-se altos teores de água no solvente, em toda a faixa de velocidades de rotação utilizada.

Analisando-se as Figuras 5.4 e 5.5, visualmente pode-se perceber que empregando-se solventes com teores de água maiores que 8% e altas velocidades de rotação obtém-se valores razoáveis de transferência de AGL (acima de 76%) com baixos níveis de perda de óleo neutro (máximo 2%).

Trabalhos anteriores, utilizando diferentes tipos de óleos, obtiveram diferentes significâncias das variáveis. Batista (2002) investigou por simulação a relação solvente/óleo alimentado e a temperatura de processo na desacidificação do óleo de canola, para avaliação da transferência de acidez e perda de óleo neutro no processo. O autor obteve a significância das duas variáveis de processo, a 95% de confiança. O autor observou que a transferência de acidez aumentou com o aumento da relação solvente/óleo alimentado e que o aumento da temperatura prejudicou a desacidificação. Com relação à perda de óleo neutro, a mesma aumentou com o aumento da relação solvente/óleo alimentado e da temperatura.

Rodrigues (2004) avaliou o efeito da acidez do óleo e do teor de água no solvente como variáveis de processo para avaliar a transferência de acidez e perda de óleo neutro na desacidificação do óleo de farelo de arroz. Para a transferência de acidez, apenas o teor de água no solvente foi significativo no processo, a 95% de confiança. A autora observou que a transferência de acidez foi afetada com o aumento do teor de água no solvente. Já para a perda de óleo neutro, a acidez no óleo também influenciou significativamente no processo, a 95% de confiança. A autora observou também que a perda de óleo neutro foi reduzida com o aumento do teor de água no solvente.

Gonçalves (2004) estudou a influência da razão entre a fase dispersa e fase contínua e o teor de água no solvente como variáveis de processo para também avaliar a transferência de acidez e a perda de óleo neutro na desacidificação do óleo de palma. Ambas as variáveis foram significativas no processo, ao nível de 95% de confiança. A autora observou que uma menor razão entre a fase dispersa e fase contínua e menor teor de água no solvente melhoraram a transferência de acidez. Observou ainda que a perda de óleo neutro foi minimizada com o aumento do teor de água no solvente.

Reipert (2005) investigou a influência da velocidade de rotação dos discos e da razão entre a fase dispersa e fase contínua sobre a transferência de acidez e perda de óleo na desacidificação do óleo de algodão com 3% de acidez, utilizando etanol azeotrópico como solvente. As duas variáveis foram significativas no processo, a 95% de confiança. Reipert observou que o aumento da velocidade de rotação e a diminuição da razão entre a fase dispersa e fase contínua tenderam a apresentar os resultados mais satisfatórios para a transferência de acidez. Para a perda de óleo neutro, a mesma aumentou com a diminuição da razão entre a fase dispersa e fase contínua e diminuiu ligeiramente com menores velocidades de rotação.

O teor de água no solvente tem uma forte influência sobre o equilíbrio de fases do sistema óleo – ácidos graxos – solvente, reduzindo a solubilidade do óleo neutro na fase extrato e, em menor grau, pelo menos para níveis de água no solvente $\geq 6\%$, a capacidade do solvente de extrair ácidos graxos livres. Provavelmente por este motivo o fator teor de água no solvente teve um predomínio tão grande em termos de influência sobre a perda de óleo neutro e a transferência de acidez, encobrindo de alguma forma o efeito da velocidade de rotação. Deve-se notar que nos outros experimentos disponíveis na literatura o teor de água no solvente não foi modificado, enquanto no presente trabalho o efeito da relação de vazão entre as fases não foi investigado.

5.2.1.7. Arraste Mecânico

O arraste mecânico, caracterizado como o arraste de fase pesada (rica em óleo) pela fase extrato e de fase leve (rica em solvente) pela fase refinado, foi avaliado em todos os experimentos do planejamento experimental. Depois de uma hora de experimento, coletou-se, em tubos de 15 mL, amostras pontuais das fases refinado e extrato, e as mesmas eram subsequentemente retiradas de meia em meia hora. Estas amostras eram agitadas e levadas ao banho termostático, na temperatura de 50°C, temperatura igual à da região de extração do equipamento. Após certo período de tempo, media-se visualmente o volume das fases, isto é o volume de fase leve no tubo referente ao refinado e o volume de fase pesada no tubo referente ao extrato. A Tabela 5.12, apresenta os valores obtidos em cada experimento, expressos como porcentagem do volume arrastado sobre o volume total retirado como extrato ou refinado.

Tabela 5.12. Arraste da fase leve (%) e fase pesada (%)

Ensaio	Velocidade de rotação (rpm)	Teor de água no solvente (%)	% de fase leve no refinado	% de fase pesada no extrato
1	64,5	1,75	12,0	3,5
2	135,5	1,75	9,8	2,7
3	64,5	10,25	0,3	0,0
4	135,5	10,25	1,1	0,3
5	50	6	7,2	1,1
6	150	6	4,5	1,2
7	100	0	8,7	3,1
8	100	12	2,2	0,5
9	100	6	3,2	1,0
10	100	6	3,5	0,7
11	100	6	6,9	1,5

Como pode-se observar na Tabela 5.12, somente no caso do ensaio 3 o arraste mecânico foi nulo no caso da corrente de extrato e muito pequeno no caso da corrente de refinado. Neste ensaio, ao se aquecer o extrato e refinado até a temperatura da região de extração, as amostras apresentavam-se como praticamente homogêneas, indicando pouquíssimo arraste mecânico. Em todos os casos o arraste mais significativo ocorreu na corrente de refinado, com a fase leve chegando a representar até 12,0% do volume total de refinado retirado do processo (ensaio 1).

Realizou-se uma análise estatística destes resultados. Com o auxílio do *software* Statistica (Statsoft, v.5.5), os resultados dos efeitos e interações entre os fatores velocidade de rotação dos discos e teor de água no solvente, bem como os coeficientes do modelo, estão expressos na Tabela 5.13 e 5.14 para a porcentagem de fase leve no refinado e para a porcentagem de fase pesada no extrato, respectivamente.

Tabela 5.13. Coeficientes do modelo estimados por regressão para a porcentagem de extrato no refinado

Fator	Efeitos	Erro Padrão	t(2)	P	Coeficientes	Estimativas por intervalo	
						-95%	+95%
Média	4,53	1,17	3,87	0,0608	4,53	-0,51	9,58
X ₁ (L)	-1,31	1,44	-0,91	0,4584	-0,66	-3,75	2,44
X ₁ (Q)	1,41	1,72	0,82	0,4969	0,71	-2,98	4,40
X₂ (L)	-7,40	1,44	-5,15	0,0357	-3,70	-6,79	-0,61
X ₂ (Q)	0,98	1,72	0,57	0,6256	0,49	-3,20	4,18
X ₁ (L) × X ₂ (L)	1,47	2,03	0,72	0,5443	0,74	-3,63	5,10

X₁ = velocidade de rotação dos discos

X₂ = teor de água no solvente

Tabela 5.14. Coeficientes do modelo estimados por regressão para a porcentagem de refinado no extrato

Fator	Efeitos	Erro Padrão	t(2)	P	Coeficientes	Estimativas por intervalo	
						-95%	+95%
Média	1,07	0,22	4,93	0,0388	1,07	0,14	2,00
X ₁ (L)	-0,07	0,27	-0,27	0,8117	-0,04	-0,61	0,53
X ₁ (Q)	0,14	0,32	0,45	0,6945	0,07	-0,61	0,75
X₂ (L)	-2,40	0,27	-9,04	0,0120	-1,20	-1,77	-0,63
X ₂ (Q)	0,81	0,32	2,57	0,1241	0,41	-0,27	1,09
X ₁ (L) × X ₂ (L)	0,57	0,37	1,51	0,2704	0,28	-0,52	1,09

X₁ = velocidade de rotação dos discos

X₂ = teor de água no solvente

A partir da análise das Tabelas 5.13 e 5.14, observa-se que na faixa avaliada, tanto a porcentagem de fase leve no refinado e a porcentagem de fase pesada no extrato são influenciadas pelo fator teor de água no solvente (linear), a um nível de confiança de 95%. Os demais fatores e interações em estudo não influenciaram significativamente ($\alpha=0,05$) estas variáveis respostas.

Pode-se notar, também, que tanto a porcentagem de fase leve no refinado e a porcentagem de fase pesada no extrato diminuem com o aumento de água no solvente.

5.2.1.8. Determinação do Coeficiente Global Volumétrico de Transferência de Massa

Para avaliar os experimentos de desacidificação em relação à transferência de massa, estimou-se coeficientes globais de transferência de massa baseados em unidades de concentração da fase dispersa (Rodrigues, 2004). A possibilidade de cálculo de um coeficiente global aplicável a todo o equipamento requer que a

curva de equilíbrio possa ser considerada como linear, bem como que os coeficientes de transferência de massa para cada fase sejam aproximadamente constantes em todo o extrator (Treybal, 1980). Como tais aproximações são válidas para este processo, pode-se utilizar esta abordagem para uma avaliação do processo de desacidificação por ELL.

Nesta estimativa alguns efeitos, tais como os associados à dispersão axial no interior do equipamento, bem como a transferência de massa de outros compostos que não os AGL, não foram levados em conta, de forma que os coeficientes calculados devem ser considerados como coeficientes globais aparentes de transferência de massa. Ainda assim, os resultados obtidos podem ajudar no projeto de extratores líquido-líquido para a desacidificação de óleos comestíveis.

Na avaliação dos coeficientes de transferência de massa, os sistemas foram tratados como compostos por pseudocomponentes. No caso do presente trabalho, o ácido linoléico comercial é considerado o ácido graxo livre, o óleo de soja é considerado como um triacilglicerol equivalente, além de etanol e água. O ácido linoléico comercial foi o principal pseudocomponente que se transferiu do óleo para a fase alcoólica.

O procedimento de aproximação dos sistemas graxos por sistemas compostos por pseudocomponentes foi satisfatoriamente utilizado por Batista et al. (1999a), Gonçalves et al. (2002), Gonçalves e Meirelles (2004), Rodrigues et al. (2003, 2004, 2005a,b, 2006a) no estudo do equilíbrio de fases de diversos sistemas compostos por óleo vegetal, ácido graxo livre, etanol e água.

Ademais, Rodrigues (2004) utilizou esta abordagem também na simulação do processo de desacidificação do óleo de farelo de arroz por ELL.

Os coeficientes globais volumétricos de transferência de massa para cada experimento puderam ser calculados através da equação 5.8 (Pina, 2001):

$$R'(w_{F,2} - w_{R,2}) = K_R \times a \times V \times \Delta w_{R,2M} \quad (5.8)$$

Onde:

R^{\wedge} = vazão mássica da fase dispersa (refinado) em base livre de ácidos graxos [kg / s];

$w^{\wedge}_{F,2}$ = fração mássica de ácido graxo na alimentação em base livre de ácidos graxos;

$w^{\wedge}_{R,2}$ = fração mássica de ácido graxo no refinado em base livre de ácidos graxos;

$K_R \times a$ = coeficiente global volumétrico de transferência de massa

K_R = coeficiente global de transferência de massa [kg ácidos graxos / (m².s.(kg ácidos graxos / kg fase oleosa))];

a = área de transferência de massa por unidade de volume da região de extração [m²/m³];

V = volume da região de extração [m³];

$\Delta w^{\wedge}_{R,2M}$ = média logarítmica das diferenças de concentração nos extremos da coluna, baseada nas unidades de concentração da fase oleosa, em base livre de ácidos graxos.

O termo $\Delta w^{\wedge}_{R,2M}$ foi calculado através da relação entre as concentrações de equilíbrio obtidas por Peixoto (2005) após a elaboração da curva de equilíbrio. Os termos $w^{\wedge}_{F,2}$ e $w^{\wedge}_{R,2}$ foram obtidos a partir dos resultados experimentais.

Os dados de equilíbrio foram determinados por Peixoto (2005) em trabalho de Iniciação Científica, desenvolvido sob orientação de Meirelles e co-orientação de Rodrigues, também orientador e co-orientadora deste trabalho.

Peixoto (2005) obteve diagramas de equilíbrio para sistemas contendo óleo de soja refinado/ ácido linoléico comercial/ etanol (com diferentes teores de água), a 50°C. Os diagramas de distribuição do ácido linoléico, ou seja, a relação entre a concentração de ácido linoléico na fase oleosa e na fase alcoólica em base livre de ácido para os diferentes teores de água utilizados, estão representados na Figura 5.6.

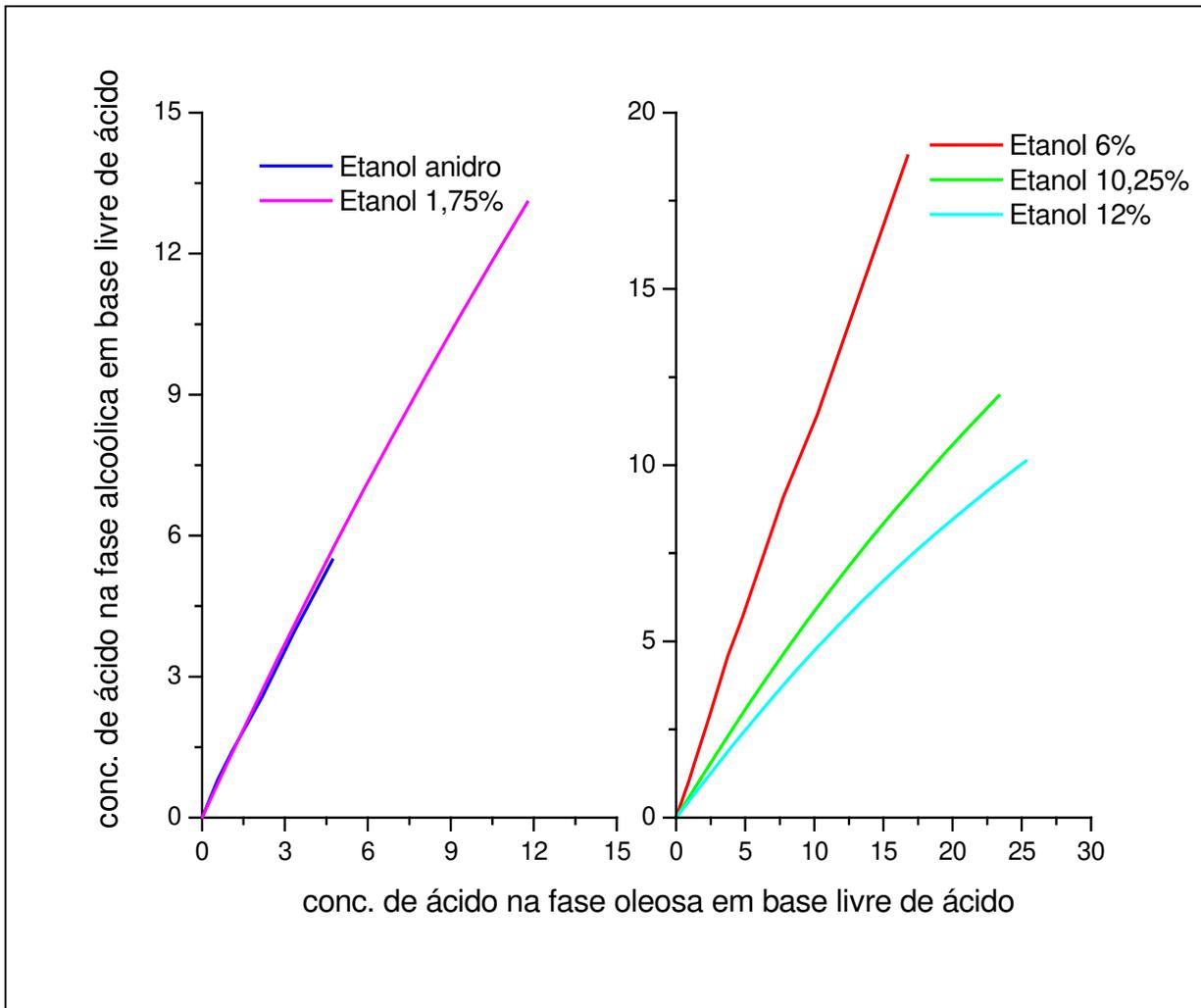


Figura 5.6. Diagramas de distribuição do ácido linoléico em base livre de ácido, a 50°C.

As curvas de equilíbrio são linhas contínuas (aproximadamente lineares) e foram obtidas por Peixoto (2005) a partir dos dados de equilíbrio para os sistemas óleo de soja/ ácido linoléico comercial/ e etanol anidro e hidratados 1,75%; 6%; 10,25% e 12% em massa, respectivamente, a 50°C.

As linhas de equilíbrio estão apresentadas nas equações 5.9 (etanol anidro), 5.10 (etanol com 1,75% de água em massa), 5.11 (etanol com 6% de água em massa), 5.12 (etanol com 10,25% de água em massa) e 5.13 (etanol com 12% de água em massa), para as quais os coeficientes de correlação foram de 0,9995; 0,9992; 0,9996; 0,9977 e 0,9966; respectivamente.

$$w'_{E,2} = 1,1486 w'_{R,2} \quad (\text{etanol anidro}) \quad (5.9)$$

$$w'_{E,2} = 1,1133 w'_{R,2} \quad (\text{etanol com 1,75\% de água em massa}) \quad (5.10)$$

$$w'_{E,2} = 1,1217 w'_{R,2} \quad (\text{etanol com 6\% de água em massa}) \quad (5.11)$$

$$w'_{E,2} = 0,5140 w'_{R,2} \quad (\text{etanol com 10,25\% de água em massa}) \quad (5.12)$$

$$w'_{E,2} = 0,4020 w'_{R,2} \quad (\text{etanol com 12\% de água em massa}) \quad (5.13)$$

Os termos $w'_{E,2}$ e $w'_{R,2}$ são as frações mássicas de ácidos graxos nas fases extrato e refinado, respectivamente, em base livre de ácidos graxos, e foram calculadas a partir da equação 5.14:

$$w'_2 = \frac{w_2}{1 - w_2} \quad (5.14)$$

onde, w_2 = fração mássica de ácidos graxos.

Nota-se que o coeficiente de distribuição, ou seja, a divisão entre a fração mássica de ácido, em base livre de ácido, na fase extrato ($w'_{E,2}$) pela fração mássica de ácido, em base livre de ácido, na fase refinado ($w'_{R,2}$), diminui com o aumento do teor de água no solvente.

De fato, a presença de maior quantidade de água no solvente etanólico compromete negativamente a capacidade deste em extrair os ácidos graxos livres. Esta observação também foi realizada por diversos outros trabalhos do grupo de pesquisa no estudo do equilíbrio de fases de diversos sistemas graxos (Batista et al., 1999a,b; Gonçalves et al., 2002; Gonçalves e Meirelles, 2004; Rodrigues et al., 2003, 2004, 2005a,b, 2006a).

Os coeficientes globais volumétricos de transferência de massa calculados para cada ensaio de desacidificação do óleo de soja estão apresentados na Tabela 5.15.

Tabela 5.15. Coeficientes globais volumétricos de transferência de massa.

Ensaio	Velocidade de rotação (rpm)	Teor de água no solvente (%)	$K_R \times a \times 10^{**}$
1	64,5	1,75	8,41
2	135,5	1,75	8,58
3	64,5	10,25	3,54
4	135,5	10,25	4,62
5	50	6	5,60
6	150	6	7,83
7	100	0	11,34
8	100	12	3,92
9	100	6	7,90
10	100	6	8,11
11	100	6	7,56

** [kg ácidos graxos / (m³.s.(kg ácidos graxos / kg fase oleosa)]

Para uma melhor visualização da tendência dos resultados dos coeficientes de transferência de massa em função da velocidade de rotação dos discos e do teor de água no solvente, esta resposta foi analisada estatisticamente através do *software* Statistica (v. 5.5).

Os resultados dos efeitos e interações entre os fatores velocidade de rotação dos discos e teor de água no solvente, bem como os coeficientes do modelo estão expressos na Tabela 5.16 para o coeficiente global volumétrico de transferência de massa.

Tabela 5.16. Coeficientes do modelo estimados por regressão para o coeficiente global volumétrico de transferência de massa.

Fator	Efeitos	Erro Padrão	t(2)	p	Coeficientes	Estimativas por intervalo	
						-95%	+95%
Média	7,86	0,16	48,98	0,0004	7,86	7,17	8,55
X₁ (L)	1,10	0,20	5,60	0,0304	0,55	0,13	0,97
X₁ (Q)	-1,60	0,23	-6,79	0,0210	-0,80	-1,30	-0,29
X₂ (L)	-4,84	0,20	-24,58	0,0017	-2,42	-2,84	-2,00
X ₂ (Q)	-0,68	0,23	-2,88	0,1022	-0,34	-0,84	0,17
X ₁ (L) × X ₂ (L)	0,45	0,28	1,63	0,2447	0,23	-0,37	0,82

X₁ = velocidade de rotação dos discos

X₂ = teor de água no solvente

A partir da análise da Tabela 5.16, observa-se que na faixa avaliada, o coeficiente global volumétrico de transferência de massa é controlado pelo fator velocidade de rotação dos discos (linear e quadrático) e pelo teor de água no solvente (linear), na ordem de importância inversa, a um nível de confiança de 95%. Os demais fatores e interações em estudo não influenciaram significativamente ($\alpha=0,05$) o coeficiente global volumétrico de transferência de massa.

Desta forma, o modelo estatístico para o coeficiente global volumétrico de transferência de massa ($Y_{Kr.a}$) é expresso pela equação 5.15.

$$Y_{Kr.a} = 7,86 + 0,55 X_1 - 0,80 X_1^2 - 2,42 X_2 \quad (5.15)$$

onde:

X₁ = velocidade de rotação dos discos

X₂ = teor de água no solvente

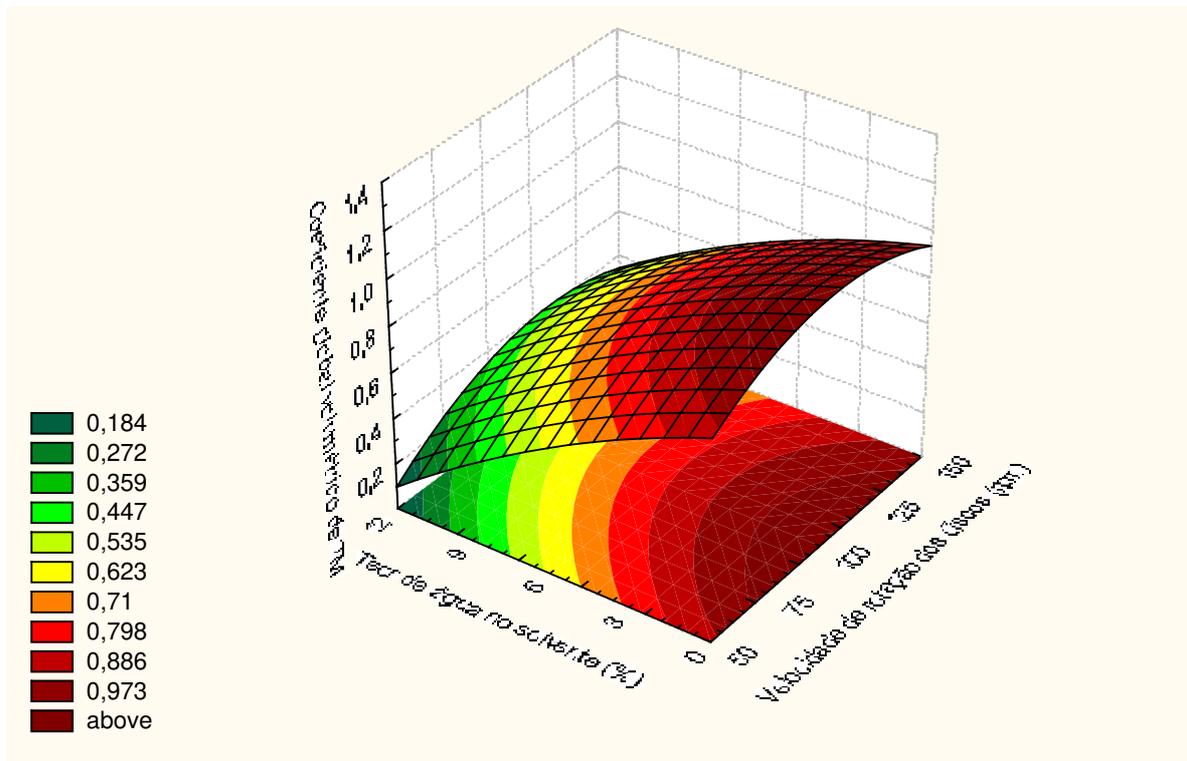
A validade do modelo estatístico, representado pela equação 5.15 é confirmada através da análise da Tabela 5.17, a qual apresenta a análise de variância para o ajuste dos dados ao modelo quadrático.

Tabela 5.17. Análise de variância para o ajuste do modelo para o coeficiente global volumétrico de transferência de massa.

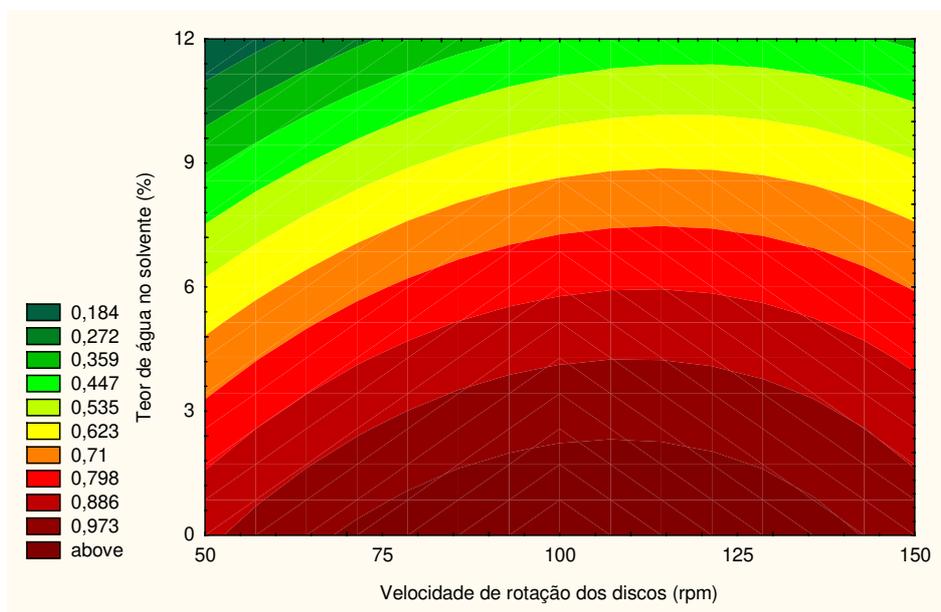
Fonte Variação	Soma Quadrática	Graus Liberdade	Média quadrática	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}
Regressão	52,93	5	10,59	21,18 ^a	$F_{5,5} = 5,05$
Resíduos	2,50	5	0,50		
Falta Ajuste	2,35	3	0,78		$R^2=0,96$
Erro Puro	0,15	2	0,08		
Total	55,43	10			

^a Significância estatística ($\alpha=0,05$)
 $F_{5,5} = 5,05$

A Figura 5.7 mostra a superfície de resposta (a) e o diagrama de contorno (b) para a variação do coeficiente global volumétrico de transferência de massa em função dos fatores de estudo.



(a)



(b)

Figura 5.7. Superfície de resposta (a) e diagrama de contorno (b) para o coeficiente global volumétrico de transferência de massa.

Observando-se o diagrama de contorno apresentado na Figura 5.7 percebe-se que o coeficiente global volumétrico de transferência de massa tende a valores mais elevados quanto menor for o teor de água no solvente aliado ao aumento da velocidade de rotação dos discos. Nota-se também que o teor de água no solvente é mais significativo na resposta do que a velocidade de rotação dos discos.

O aumento do teor de água no solvente diminui o coeficiente global de transferência de massa. Pode-se inferir que a presença de maiores quantidades de água no solvente diminui a difusividade dos ácidos graxos livres na fase contínua. Em adição, a presença de altos teores de água no solvente altera a formação da área interfacial de transferência de massa através de seu efeito sobre a tensão interfacial das fases em contato.

Em estudos anteriores, Pina (2001) apresentou coeficientes de TM variando na faixa de 0,25 a 0,43 kg ácidos graxos / (m³.s.(kg ácidos graxos / kg fase oleosa), para a desacidificação do óleo de milho na coluna PRDC. A autora observou um aumento dos valores do coeficiente volumétrico de TM com o aumento da velocidade de rotação dos discos. Rodrigues (2004) relatou coeficientes na faixa de 0,35 a 0,52 kg ácidos graxos/(m³.s.(kg ácidos graxos/kg fase oleosa), para a desacidificação do óleo de farelo de arroz na coluna PRDC. Reipert (2005) obteve coeficientes que variaram de 0,42 a 1,31 kg ácidos graxos/(m³.s.(kg ácidos graxos/kg fase oleosa), para a desacidificação do óleo de algodão, também na PRDC. A autora também observou que tais coeficientes apresentaram resultados mais elevados com o aumento da velocidade de rotação dos discos.

Neste trabalho, os coeficientes calculados situaram-se na faixa de 0,39 a 1,13 kg ácidos graxos/(m³.s.(kg ácidos graxos/kg fase oleosa). Esses coeficientes apresentam valores na mesma ordem de grandeza dos demais trabalhos, para efeitos de comparação.

A Tabela 5.18 apresenta os valores de insaturação dos ácidos graxos constituintes dos triacilgliceróis e K_R , para efeito de comparação, para os

diferentes tipos de óleos submetidos ao processo de desacidificação por ELL no ExTrAE.

Tabela 5.18. Efeito da composição do óleo no coeficiente de TM.

Tipo de óleo	Insaturação predominante	Faixa de variação de K_R^a	Temperatura de processo (°C)
Milho ^b	C 18:1	0,25 a 0,43	Ambiente
Farelo de arroz ^c	C 18:1	0,35 a 0,52	Ambiente
Algodão ^d	C 18:2	0,42 a 1,31	Ambiente
Soja ^e	C 18:2	0,39 a 1,13	50

^a kg ácidos graxos / (m³.s.(kg ácidos graxos / kg fase oleosa));

^b Pina (2001);

^c Rodrigues (2004);

^d Reipert (2005);

^e este trabalho.

Realizando-se a comparação entre diferentes tipos de óleos e seus respectivos valores de K_R , nota-se que os valores de K_R aumentam com o aumento do nível de insaturação do óleo. Este comportamento pode ser atribuído à diminuição da viscosidade do óleo em consequência do maior nível de insaturação presente no mesmo. A diminuição da viscosidade do óleo pode facilitar a difusividade do ácido graxo livre dentro da gota (fase dispersa), aumentando a transferência de massa.

Em relação ao presente trabalho, a utilização de uma temperatura de processo mais elevada (50°C) que nos trabalhos anteriores, realizados por Pina (2001), Rodrigues (2004) e Reipert (2005), corrobora o efeito da viscosidade mencionado acima. O aumento da temperatura do processo diminui a viscosidade da fase dispersa, facilitando a difusividade do AGL na fase oleosa. A temperatura mais elevada também diminui a viscosidade da fase contínua, além de diminuir a tensão interfacial, fatores que facilitam a transferência de massa dos ácidos graxos.

Outro comportamento observado através da Figura 5.5 é que o aumento da velocidade de rotação dos discos eleva o coeficiente volumétrico de TM até 100

rpm (ponto central do planejamento). Para velocidades de rotação já consideravelmente acima do ponto central este efeito se inverte. De fato as velocidades de rotação podem ter efeitos diversos sobre os mecanismos de transferência de massa. Por um lado, seu aumento eleva o nível de turbulência e reduz o tamanho das gotas da fase dispersa, ampliando o grau de mistura interna em cada fase e a área de contato entre as fases, o que é benéfico para a transferência de massa. Por outro lado, uma agitação muito intensa, dadas as propriedades físicas e vazões das fases, tende a aumentar a dispersão axial e a mistura retroativa, seja porque uma maior rotação dos discos aumenta a barreira ao escoamento contra-corrente das fases (ao ampliar a força centrífuga nas regiões próximas aos discos), seja porque, ao diminuir o tamanho das gotas de fase dispersa, a maior rotação facilita o arraste destas gotas pela fase contínua. Nestes casos a maior rotação prejudica a transferência de massa.

5.2.2. Óleo de soja degomado

Através da realização dos experimentos de desacidificação dos sistemas-modelo, com base no planejamento experimental, foi possível mapear as melhores combinações entre as variáveis teor de água no solvente e velocidade de rotação dos discos que permitissem a maximização da transferência de AGL e a minimização da perda de óleo neutro.

Com a intenção de se verificar a aplicabilidade industrial do processo em questão, foram realizados experimentos utilizando-se óleo de soja, previamente degomado pela indústria, para a desacidificação em PRDC. As condições de operação para o experimento foram velocidade de rotação dos discos de 150 rpm e teor de água no solvente de 10%, em massa.

O ensaio com óleo de soja degomado foi realizado conforme os ensaios dos sistemas-modelo, com pequenas modificações. O experimento foi realizado em duas etapas: a primeira consistiu em uma desacidificação na PRDC durante um período de 7 horas. O refinado acumulado proveniente deste experimento foi reprocessado (desacidificado novamente) numa segunda etapa, na qual foi

utilizado solvente novo. Como foi possível perceber que a maioria dos experimentos anteriores atingiu o estado de regime permanente a partir de 120 minutos, esperou-se duas horas para o início da retirada de amostras e coleta do refinado acumulado. Devido a este caracterizar-se como um experimento mais longo, as amostras foram coletadas de 50 em 50 minutos, por um período de 5 horas.

A Figura 5.8, mostra o comportamento da acidez como função do tempo na 1ª desacidificação em PRDC do óleo de soja degomado. Os resultados deste experimento encontram-se no Anexo A, Tabela A.2.

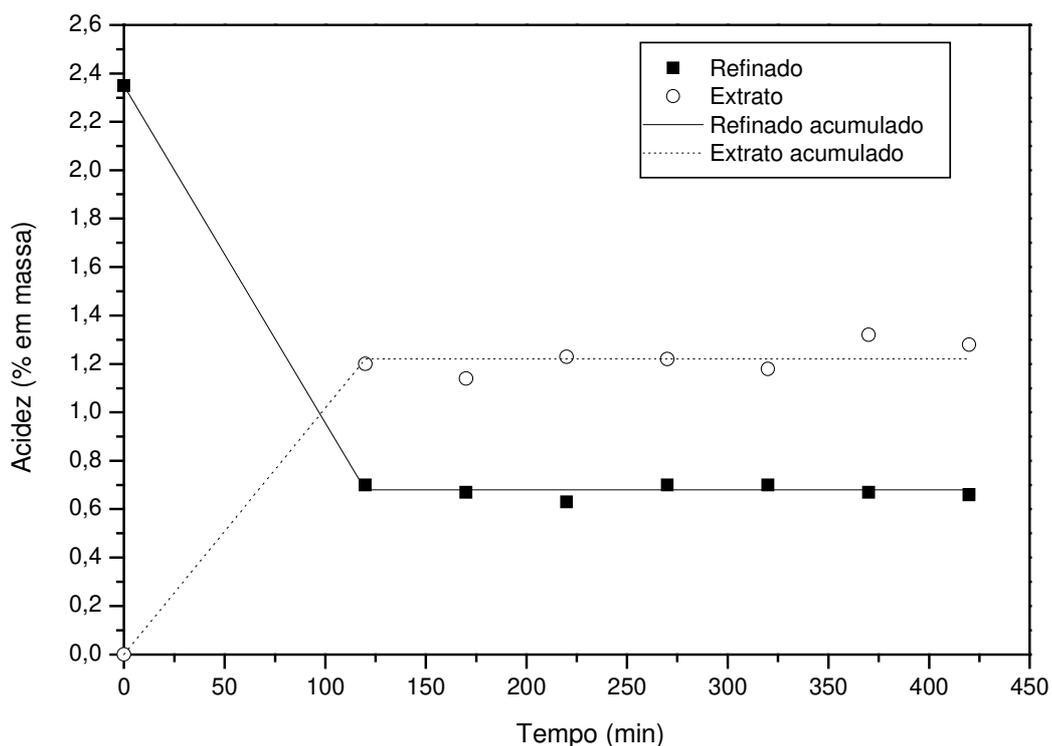


Figura 5.8. Primeira desacidificação realizada com óleo de soja degomado (2,35% de acidez livre) utilizando etanol com 10% de água em massa e velocidade de rotação dos discos perfurados de 150 rpm.

Observando a Figura 5.8, verifica-se uma boa desacidificação do óleo de soja degomado. Ficou confirmado que após duas horas de experimento, o equipamento já operava em regime permanente e permaneceu assim até o fim da retirada de amostras.

As amostras retiradas das correntes refinado e extrato foram analisadas de acordo com os métodos previamente descritos para os sistemas-modelo. Os resultados de acidez da corrente de refinado (w_2), acidez em base livre de solvente (w''_2), transferência de acidez (T_2), perda de óleo neutro na corrente extrato (L_1) e coeficiente global volumétrico de transferência de massa ($K_R \times \alpha$) estão apresentados na Tabela 5.19.

Tabela 5.19. Acidez, acidez em base livre de solvente, transferência de acidez, perda de óleo neutro e o coeficiente global volumétrico de transferência de massa para a 1ª desacidificação do óleo de soja degomado.

w_2	w''_2 (%)	T_2 (%)	L_1 (%)	$K_R \times \alpha \times 10^*$
0,0067	0,0081	71,22	2,49	4,72

* [kg ácidos graxos / (m³.s.(kg ácidos graxos / kg fase oleosa)]

Como a acidez inicial do óleo degomado utilizado na alimentação da coluna era 2,35% ($w_2 = w''_2 = 0,0235$) e foi atingida uma acidez de 0,81% (vide Tabela 5.19), é correto afirmar que a desacidificação por extração líquido-líquido utilizando etanol com alto teor de água é viável.

Como as condições de operação de 135,5 rpm e 10,25% de água no solvente do ensaio 4 (sistema-modelo) (vide Tabela 5.5) são as que mais se assemelham ao ensaio com óleo degomado, comparou-se os resultados de ambos ensaios. A Tabela 5.20 apresenta a comparação entre os dois experimentos.

Tabela 5.20. Comparação dos resultados obtidos para o experimento com óleo degomado e para o experimento com óleo refinado acidificado artificialmente.

Condições operação	w₂	w''₂	T₂ (%)	L₁ (%)	K_R × a × 10*
Óleo degomado 2,35% acidez 150 rpm etanol com 10% de água	0,0067	0,0081	71,22	2,49	4,72
Sistema-modelo 2,20% acidez 135,5 rpm etanol com 10,25% de água	0,0061	0,0068	71,15	1,12	4,62

A partir da Tabela 5.20 é possível observar que os resultados estão em boa concordância. A maior perda de óleo neutro e maior fração de acidez podem ser decorrentes do menor nível de água no solvente e maior acidez inicial do óleo degomado.

Na segunda etapa do experimento, o refinado acumulado da 1ª desacidificação foi reprocessado, sendo utilizado nesta segunda etapa como alimentação da coluna de extração. O objetivo de reprocessar o refinado da 1ª desacidificação na coluna foi o de se obter um óleo com acidez inferior a 0,3% para que, em termos de acidez, estivesse dentro do permitido pela legislação em vigor (ANVISA, 2006).

A Figura 5.9 mostra o comportamento da 2ª desacidificação na PRDC utilizando o refinado acumulado proveniente da 1ª desacidificação do óleo de soja degomado. Os resultados deste experimento encontram-se no Anexo A, Tabela A.3.

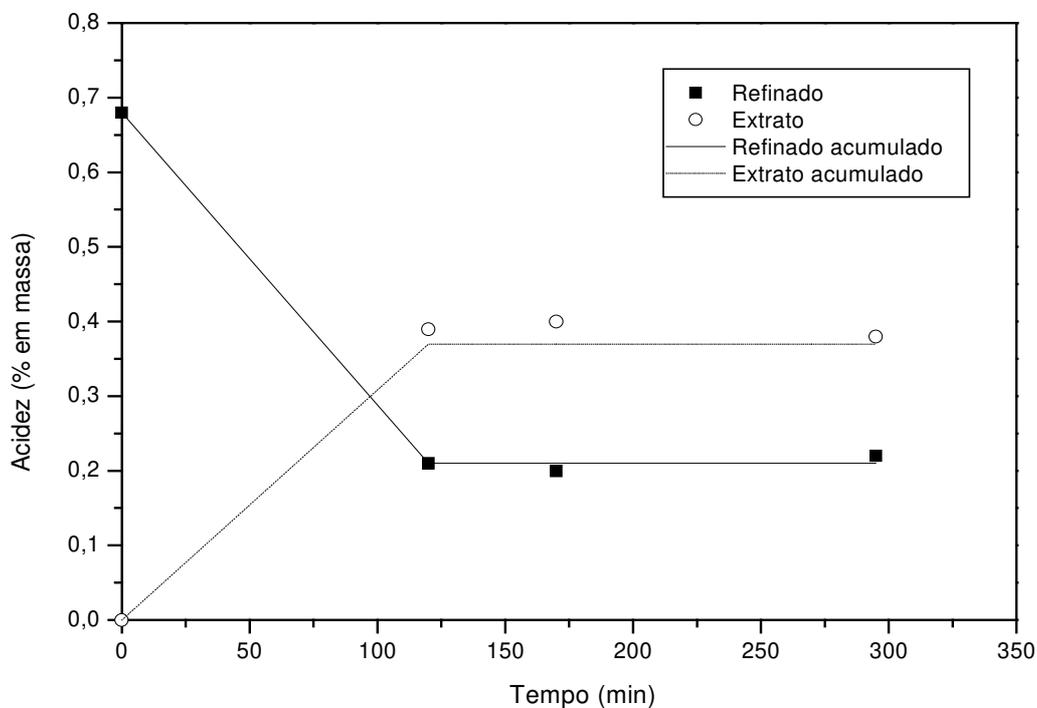


Figura 5.9. Segunda desacidificação realizada com refinado acumulado da primeira desacidificação utilizando etanol com 10% de água em massa e velocidade de rotação dos discos perfurados de 150 rpm.

Os resultados de acidez da corrente de refinado (w_2), acidez em base livre de solvente (w''_2), transferência de acidez (T_2), perda de óleo neutro na corrente extrato (L_1) e coeficiente global volumétrico de transferência de massa ($K_R \times a$) para a 2ª desacidificação estão apresentados na Tabela 5.21.

Tabela 5.21. Acidez, acidez em base livre de solvente, transferência de acidez, perda de óleo neutro e coeficiente global volumétrico de transferência de massa para a 2ª desacidificação do óleo de soja degomado.

w_2	w''_2	T_2 (%)	L_1 (%)	$K_R \times a \times 10^*$
0,0021	0,0025	73,77	1,82	8,41

Com base nos resultados apresentados na Tabela 5.21 pode-se observar que o objetivo proposto foi alcançado. Foi possível a obtenção de um óleo de soja degomado com acidez final, em base livre de solvente, de 0,25%, valor abaixo do recomendado pela legislação ($< 0,3\%$).

Com relação à perda de óleo neutro, maior quantidade de óleo foi perdida para a fase extrato pelo fato de ter sido necessário processar o óleo duas vezes na coluna, cada vez com solvente puro (novo).

Pode-se inferir que se uma coluna de extração de maior altura estivesse disponível, não seria necessário o reprocessamento do 1º refinado e, por consequência, a perda de óleo neutro não seria superior ao maior valor de perda obtido na 1ª etapa de desacidificação (cerca de 2,49%).

No refino de óleos vegetais de baixa acidez, como é o caso do óleo de soja, a perda de óleo neutro é de 3 a 10 vezes maior que o conteúdo de ácidos graxos em um processo em batelada, de acordo com Hui (1996). Desta forma, para um óleo com 2% de acidez inicial essa perda seria de 6 a 20%. Sendo assim, a perda de óleo neutro foi bem inferior no processo de extração líquido-líquido do que a perda usualmente alcançada no refino químico (batelada).

A Figura 5.10 mostra a PRDC durante o experimento de desacidificação do óleo de soja degomado com etanol hidratado a 10%.



Figura 5.10. PRDC durante o experimento de desacidificação de óleo de soja degomado.

Com o objetivo de avaliar o impacto da extração líquido-líquido na qualidade do óleo, tanto o óleo degomado bem como os refinados provenientes das duas desacidificações consecutivas sofreram diversas análises. Os materiais graxos foram caracterizados segundo a composição em ácidos graxos livres, coloração, índice de iodo calculado, índice de peróxido, índice de saponificação calculado e teor de fósforo.

As composições em ácidos graxos livres do óleo de soja degomado e dos refinados provenientes das duas desacidificações estão apresentadas na Tabela 5.22.

Tabela 5.22. Caracterização em ácidos graxos livres do óleo de soja degomado (Cargill), do refinado da 1ª desacidificação e do refinado da 2ª desacidificação.

Ácido Graxo	<i>MM</i> ^a (g/mol)	Óleo degomado		Refinado da 1ª desacidificação		Refinado da 2ª desacidificação		
		% mássica	% molar	% mássica	% molar	% mássica	% molar	
Mirístico	C 14:0 ^b	228,38	0,08	0,08	0,08	0,09	0,08	0,09
Palmítico	C 16:0	256,43	11,15	11,15	11,06	12,00	11,01	11,95
Palmitoléico	C 16:1	254,42	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,10
Margárico	C 17:0	270,46	0,09	0,09	0,09	0,10	0,09	0,09
Margaroléico	C 17:1	268,44	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Esteárico	C 18:0	284,49	3,66	3,66	3,66	3,58	3,66	3,59
Oléico	C 18:1	282,47	23,61	23,61	23,68	23,34	23,70	23,37
Linoléico	C 18:2	280,45	53,36	53,36	53,44	53,05	53,44	53,06
Linolênico	C 18:3	278,44	6,77	6,77	6,71	6,71	6,70	6,70
Araquídico	C 20:0	312,54	0,36	0,36	0,37	0,33	0,37	0,33
Gadoléico	C 20:1	310,52	0,20	0,20	0,20	0,18	0,20	0,18
Behênico	C 22:0	340,59	0,44	0,44	0,45	0,37	0,46	0,37
Lignocérico	C 24:0	368,65	0,15	0,15	0,15	0,11	0,15	0,11

^a *MM* = massa molar

^b Cx:y, x é o número de carbonos e y é o número de duplas ligações.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 5.22 pode-se perceber que não houve mudança significativa na composição em ácidos graxos após a submissão do óleo ao processo de desacidificação por extração líquido-líquido.

As análises de cor, índice de iodo calculado, índice de peróxido, índice de saponificação calculado para o óleo refinado, o óleo degomado e os refinados das duas desacidificações com óleo degomado estão apresentadas na Tabela 5.23.

A análise de fósforo está apresentada na Tabela 5.24. A este tipo de análise foram submetidas amostras de óleo de soja degomado, refinados da 1ª e 2ª etapas de desacidificação, óleo de soja refinado (utilizado nos ensaios segundo o planejamento experimental) além de amostras de emulsão oriundas dos experimentos de desacidificação seqüenciais.

A formação de pequena quantidade de emulsão ocorreu na interface da região de separação de fases situada na parte inferior do equipamento e tornou-se mais visível nas amostras da corrente de refinado retiradas ao longo do experimento e após pequeno tempo de decantação.

Vale ressaltar que todas as análises foram realizadas no Laboratório de Óleos e Gorduras da FEA/UNICAMP.

Tabela 5.23. Análises físico-químicas de cor, índice de iodo calculado, índice de peróxido, índice de saponificação calculado.

Análise	Óleo degomado	Refinado 1ª desacidificação	Refinado 2ª desacidificação	Óleo refinado
Cor Lovibond	36,7Y/7R ^a	30Y/7R	40Y/5,5R	8,3Y/0,8R
Índice de iodo	130,5	130,7	130,7	124,9
Índice de peróxido (meq O ₂ /kg)	7,7	7,4	4,1	4,4
Índice de saponificação	192,7	192,7	192,7	196,0

^a Y = componente de cor amarela

R = componente de cor vermelha

Tabela 5.24. Análise de fósforo.

Amostra	Valor (mg/kg)
Óleo de soja degomado	131,0
Refinado 1 ^a desacidificação	13,8
Refinado 2 ^a desacidificação	11,8
Óleo de soja refinado	< 1,0
Emulsão 1 ^a desacidificação	-
Emulsão 2 ^a desacidificação	212,8

A Tabela 5.23 apresenta os resultados da análise de cor das amostras de óleo segundo a metodologia Lovibond. A cor Lovibond é expressa em termos de componentes de cor amarela (Y), vermelha (R) e azul (B). Esta análise é fundamentalmente visual e depende grandemente da sensibilidade dos analistas, fatos que a caracterizam como uma análise de baixa precisão.

Apesar destas considerações, os resultados expressos na Tabela 5.23 mostram que ocorreu uma diminuição do componente de cor vermelha do óleo degomado após este ser submetido aos processos sucessivos de desacidificação em coluna.

Embora a diminuição do componente de cor vermelha tenha ocorrido, nota-se que o óleo degomado desacidificado por ELL ainda apresentou uma coloração mais escura que o óleo refinado, o que sugere que o óleo desacidificado por ELL deve ser submetido a uma etapa de branqueamento (anterior ou posterior à etapa de desacidificação).

Os resultados obtidos para o índice de peróxido, o qual expressa o nível de oxidação de compostos primários, mostram que o índice de peróxido para a

amostra desacidificada por ELL caiu a um nível semelhante ao apresentado pelo óleo refinado industrialmente (~ 4,4 meq O₂/kg).

Pode-se observar ainda na Tabela 5.23 que os índices de iodo e saponificação, calculados com base na composição das amostras em ácidos graxos, mostram que o processo de desacidificação por ELL não interferiu na composição em ácidos graxos do óleo vegetal.

Com relação ao nível de fósforo nas amostras pode-se observar na Tabela 5.24 que a quantidade de fósforo caiu bruscamente, cerca de 10 vezes, durante o processo de desacidificação por ELL. Observa-se também que, provavelmente, o fósforo concentrou-se na emulsão presente na interface óleo/solvente da região de separação inferior. De fato a presença do fósforo pode ter dificultado a separação das fases no fundo do equipamento. Esta observação pode ser corroborada com os dados de arraste mecânico de fase leve pela corrente de refinado mostrados na Tabela 5.25.

Tabela 5.25. Arraste mecânico para experimento com óleo degomado

Ensaio	Velocidade de rotação (rpm)	Teor de água no solvente (%)	% de fase leve no refinado	% de fase pesada no extrato
1 ^a desacidificação	150	10,00	10,00	0,67
2 ^a desacidificação	150	10,00	11,33	0,47
4	135,5	10,25	1,07	0,33

A Tabela 5.25 apresenta não só os dados de arraste mecânico referentes ao ensaio com óleo degomado, mas também o ensaio n° 4 do planejamento experimental com óleo de soja refinado.

Nesta Tabela pode-se observar que o percentual de arraste mecânico da fase leve pela corrente de refinado foi cerca de 10 vezes maior nos experimentos de desacidificação seqüencial do óleo de soja degomado do que para o

experimento com óleo refinado. Pode-se inferir que o arraste da fase leve pela corrente de refinado é dependente do nível de fósforo no óleo a ser alimentado na coluna. Este resultado está de acordo com resultados prévios apresentados por Rodrigues (2004) na desacidificação de óleo de arroz. Naquele trabalho a autora descreve uma dependência linear entre a quantidade de fase extrato carregada pela fase refinado e o conteúdo de fósforo em experimentos realizados com óleos de farelo de arroz refinado, degomado e bruto.

Ainda com relação à Tabela 5.25 pode-se notar que a presença do fósforo não influencia significativamente o arraste da fase pesada pela corrente de extrato.

De maneira geral, pode-se concluir que o óleo degomado foi desacidificado por ELL utilizando-se um solvente etanólico com alto teor de água, na temperatura de 50°C, com baixa perda de óleo neutro.

Pode-se afirmar também que o óleo desacidificado não sofreu alterações significativas, mantendo inalterada sua composição em AGL.

Visando a viabilização industrial da tecnologia de desacidificação por ELL pode-se sugerir que uma etapa prévia efetiva de degomagem do óleo é necessária afim de minimizar o percentual de arraste da fase leve pela corrente de refinado.

Em relação à aceitação do consumidor, as etapas subseqüentes de desodorização e branqueamento também se fazem necessárias.

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho demonstrou ser possível a desacidificação de óleo de baixa acidez inicial, como o óleo de soja, empregando a extração com solvente e atingir os requisitos de acidez exigido pela legislação. Um conjunto de conclusões específicas são apresentadas a seguir:

1. A transferência de acidez diminuiu com o aumento do teor de água no solvente e não foi alterada de forma estatisticamente significativa pela velocidade de rotação dos discos, na faixa de valores das variáveis independentes investigadas nesta dissertação (teor de água no solvente de 0 a 12% em massa, velocidade de rotação dos discos de 50 a 150 rpm).
2. A perda de óleo neutro diminuiu com o aumento do teor de água no solvente e não foi influenciada significativamente (do ponto de vista estatístico) pela velocidade de rotação dos discos.
3. Com o objetivo de minimizar a perda de óleo neutro sem afetar de forma significativa a capacidade de extração dos ácidos graxos livres, deve-se empregar solventes com alto teor de água, de 8 a 12% em massa e utilizar alta velocidade de rotação dos discos (próximas a 150 rpm).
4. O aumento do teor de água no solvente diminuiu o arraste de fase leve pela corrente de refinado bem como o arraste de fase pesada pela corrente de extrato. O arraste de fase leve pela corrente de refinado elevou-se substancialmente na presença de uma corrente de óleo rica em fosfolipídios, indicando a necessidade de uma melhor degomagem do óleo alimentado ao processo para que este problema possa ser evitado.
5. O aumento do teor de água no solvente diminuiu o coeficiente global volumétrico de transferência de massa. Este coeficiente aumentou com a

velocidade de rotação dos discos até uma faixa de valor próximo a 100 rpm, mas este comportamento tende a se inverter para valores mais altos de velocidade de rotação dos discos.

6. A desacidificação de óleo de soja industrial pré-tratado (degomado) é viável de ser realizada por extração com solvente, alcançando-se valores de acidez final abaixo da exigida pela legislação.
7. O óleo degomado desacidificado por extração com solvente atingiu o padrão exigido para um óleo de soja refinado comercial em termos de acidez, índice de iodo, índice de peróxido e índice de saponificação.
8. A composição em ácidos graxos do óleo degomado desacidificado não sofreu qualquer alteração pelo processo de extração com solvente, já que a perda de óleo neutro no processo é baixa.
9. O processo de desacidificação por extração líquido-líquido do óleo de soja fornece perdas de óleo neutro significativamente menores que os valores disponíveis na literatura para o refino químico (em batelada) deste óleo (2,5% no caso da extração com solvente contra 6 a 20% no caso de refino químico para o óleo de soja).
10. O óleo degomado desacidificado por extração com solvente não atendeu aos requisitos para um óleo de soja refinado comercial no que se refere ao teor de fosfolipídios e coloração. É desejável melhorar a degomagem prévia do óleo para que ele possa ser submetido ao processo de extração com solvente. Para se atender aos requisitos de coloração são necessárias modificações nas etapas de branqueamento e desodorização do processo de refino como um todo.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar outros tipos de equipamento como coluna de recheio, outras colunas mecanicamente agitadas.
- Investigar alterações nas etapas de degomagem, branqueamento e desodorização para que o óleo desacidificado por extração com solvente atenda aos requisitos de qualidade do mercado.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADLERCREUTZ, H. Phytoestrogens. State of the art. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, vol. 7, p. 201–207, 1999.

ANTONIASSI, R. *Desacidificação de Óleo de Milho com Etanol em Coluna de Discos Rotativos (RDC)*. 188p. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

ANTONIASSI, R.; ESTEVES, W.; MEIRELLES, A.J.A. Pretreatment of corn oil for physical refining. *JAOC*, v.75, n.10, p.1411-1415, 1998.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2006. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br>.

AOCS (AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY) Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society. 2003-2004 Methods. Additions and Revisions. 5th edition, Washington, 2005.

APELBLAT, A.; ZAHAROSKIN, T.; WISNIAK, J.; KORNGOLD, E. Extraction of Oleic Acid from Soybean Oil and Jojoba Oil – Phase Diagrams. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 73, n. 2, p. 239-244, 1996.

BATISTA, E. A. C. *Desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido: equilíbrio de fases e simulação do processo*. 148p. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

BATISTA, E., MONNERAT, S., KATO, K., STRAGEVITCH, L., MEIRELLES, A.J.A. Liquid-liquid equilibrium for systems of canola oil, oleic acid and short-chain alcohols. *J. Chem. Eng. Data*, v.44, p.1360-1364, 1999a.

BATISTA, E., MONNERAT, S., STRAGEVITCH, L., PINA, C.G., GONÇALVES, C.B., MEIRELLES, A.J.A. Prediction of Liquid-liquid equilibrium for systems of vegetable oils, fatty acids and ethanol. *J. Chem. Eng. Data*, v.44, p.1365-1369, 1999b.

BOX, G. E. P., HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. *Statistics for experimenters: an introduction to designs, data analysis and model building*. John Wiley & Sons, New York, 1978.

CHUMPITAZ, L. D. A. *Separação de proteínas de soro de queijo com sistema aquoso bifásico em uma coluna de discos rotativos*. 112p. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2002.

COIMBRA, J. S. R. *Análise da Eficiência de Extração em Colunas de Discos Rotativos na Purificação do Ácido Láctico*. 135p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.

CUSACK, R.W.; FREMEAUX, P.; GLATZ, D. A Fresh Look at Liquid-Liquid Extraction Part 1: Extraction Systems. *Chemical Engineering*, v. 98 (2), p. 66-76, 1991a.

CUSACK, R.W.; FREMEAUX, P. A Fresh Look at Liquid-Liquid Extraction Part 2: Inside the Extractor. *Chemical Engineering*, v. 98 (3), p. 132-138, 1991b.

DENISE, J. Fats Refining. In: Karleskind, A.; Wolff, J.P. *Oils & Fats Manual*. Paris: Lavoisier Publishing, cap. 10, p. 807-895, 1996.

GINGRAS, L. Refining of rice bran oil. *Inform*, vol.11, p.1196-1203, 2000.

GONÇALVES, C. B. *Equilíbrio de Fases de Sistemas Compostos por Óleos Vegetais, Ácidos Graxos e Etanol Hidratado*. 153p. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

GONÇALVES, C.B; BATISTA, E.; MEIRELLES, A.J.A. Liquid-Liquid Equilibrium Data for the System Corn Oil + Oleic Acid + Ethanol + Water at 298.15K. *J. Chem. Eng. Data*, v.47, p.416-420, 2002.

GONÇALVES, C.B; MEIRELLES, A.J.A. Liquid-Liquid Equilibrium Data for the System Palm Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 298.15K. *Fluid Phase Equilibr.*, v.221, p.139-150,2004

HAMM, W. Liquid-Liquid Extraction in the Food Industry. In: LO, T.C.; BAIRD, M. H. I.; HANSON, C. *Handbook of Solvent Extraction*. New York: John Wiley & Sons, p. 593-603, 1983.

HAMM, W. Liquid-Liquid Extraction in the Food Processing. In: Thornton, J. D. *Science and Practice of Liquid-Liquid Extractions*. Oxford: Clarendon Press, vol. 2, p.309-326, 1992.

HARTMAN, L. *Tecnologia Moderna da Indústria de Óleos Vegetais – Fundação Centro Tropical de Pesquisas e Tecnologia de Alimentos*. 330p. Campinas, 1971.

HARTMAN, L.; ESTEVES, W. *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais*. São Paulo, Secretaria de Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, 169p. Série Tecnologia Agroindustrial, 1982.

HODGSON, A. S. Refining and bleaching. In Y. H. Hui (Ed.), *Bailey's industrial oil and fat products* (5th ed., vol 4, pp.157-212). New York, USA, John Wiley & Sons, 1996).

HUI, Y.H. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 5.ed. Volume 1: Edible Oil and Fat Products: General Applications. New York: John Wiley & Sons, 1996.

IUPAC Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives. 6 th edition, part 1 (sections I and II). PAQUOT, C. editor, Pergamon Press, 2001.

KHURI, A. I.; CORNELL, J. A. *Response Surface – Design and Analysis*. Marcel Dekker ed., ASQC Quality Press, New York, 1987.

KOSTERS, W.C.G. Rotating-Disk Contactor. In: LO, T.C.; BAIRD, M. H. I.; HANSON, C. *Handbook of Solvent Extraction*. New York: John Wiley & Sons, p. 391-405, 1983.

LAWSON, H.W. *Standards for Fats and Oils*. Westport: Avi Publishing Company, 1985.

LISA, G.A.; TUDOSE, R.Z.; KADI, H. Mass transfer resistance in liquid-liquid extraction with individual phase mixing. *Chemical Engineering and Processing*, v.42, p. 909-916, 2003.

MAZA, A.; ORMSBEE, R.A.; STRCKER, L.R. Effects of Deodorization and Steam-Refining Parameters on Finished Oil Quality. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 69 (10), p. 1003-1008, 1992.

MONNERAT, S. M. *Desacidificação de Óleos Vegetais através da Extração Líquido-Líquido: Determinação de Dados de Equilíbrio*. 85p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

NORRIS, F. A. Refining and Bleaching. In: MATTIL, K. F.; NORRIS, F. A.; STIRTON, A. J.; SWERN, D. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, 719-768, 1964.

O'BRIEN, R.D. *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*. Pennsylvania: Technomic Publishing Company, 1998.

PEIXOTO, E.C.D. *Estudo do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de soja / ácido linoléico comercial / etanol hidratado, a 25 e 50°C*. Relatório de Iniciação Científica, CNPq, Agosto, 2005.

PINA, C. G. *Desempenho de uma coluna de discos rotativos na desacidificação do óleo de milho*. 115p. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2001.

PINA, C. G.; MEIRELLES, A. J. A. Deacidification of Corn Oil by Solvent Extraction in a Perforated Rotating Disc Column. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77, 553-559, 2000.

PORTO, A. L. F.; SARUBBO, L. A.; LIMA-FILHO, J. L.; AIRES-BARROS, M. R.; CABRAL, J. M. S.; TAMBOURGI, E. B. Hydrodynamics and mass transfer in aqueous two-phase protein extraction using a continuous perforated rotating disc contactor. *Bioprocess Engineering*, v. 22, n. 3, p. 215-218, 2000.

REIPERT, E.C.D. *Desacidificação de óleos de babaçu e de algodão por extração líquido-líquido*. 147p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

RIGAMONTI, R.; DUZZI, A. Sistemi ternari tra acido oléico, trioleina ed alcoli. Applicazione allá disacidazione degli oli vegetali. *La Chimica e L'Industria*, v. 33, n. 10, p. 619-623, 1951.

RODRIGUES, C. E. C. *Desacidificação do óleo de farelo de arroz por extração líquido-líquido*. 221p., Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2004.

RODRIGUES, C.E.C., ANTONIASSI, R., MEIRELLES, A.J.A. Equilibrium Data for the System Rice Bran Oil / Fatty Acids / Ethanol / Water at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, v.48, p.367-373, 2003.

RODRIGUES, C. E. C., PESSÔA FILHO, P. A., MEIRELLES, A. J. A. Phase Equilibrium for the System Rice Bran Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water + γ -oryzanol + tocopherols. *Fluid Phase Equilib.* v. 216, p. 271 – 283, 2004.

RODRIGUES, C.E.C., SILVA, F.A., MARSAIOLI JR, A., MEIRELLES, A.J.A. Deacidification of Brazil Nut and Macadamia Nut Oils by Solvent Extraction: Liquid-Liquid Equilibrium Data at 298.2K. *J. Chem. Eng. Data*, v.50, p.517-523, 2005a.

RODRIGUES, C.E.C., FILIPINI, A., MEIRELLES, A.J.A. Misc Equilibrium for Systems composed by high unsaturated Vegetable Oils + Linoleic Acid + Ethanol + Water at 298.2 K. *J. Chem. Eng. Data*, v. 51, p. 15-21, 2006a.

RODRIGUES, C.E.C., REIPERT, E.C.D., SOUZA, A.F. PESSOA FILHO, P.A., MEIRELLES, A.J.A. Equilibrium Data for Systems composed by Cottonseed Oil + Commercial Linoleic Acid + Ethanol + Water + Tocopherols at 298.2 K. *Fluid Phase Equilibria*, v.238, p. 193-203, 2005b.

RODRIGUES, C. E. C., ONOYAMA, M. M., MEIRELLES, A. J. A. Optimization of the rice bran oil deacidification by liquid-liquid extraction. *Journal of Food Engineering*, v. 73, p. 370-378, 2006b.

SARUBBO, L. A., TAMBOURGI, E. B., PORTO, A. L. F., OLIVEIRA, L. A., VIEIRA, L. F. D. F., LIMA-FILHO, J. L., CAMPOS-TAKAKI, G. M. Performance of a

perforated rotating disc contactor in the continuous extraction of a protein using the PEG – cashew-nut tree gum aqueous two-phase system. *Biochem. Eng. Journal*, 3721, p. 1-7, 2003.

SHAH, K. J.; VENKATESAN, T. K. Aqueous Isopropyl Alcohol for Extraction of Free Fatty Acids from Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 66, n. 6, p. 783-787, 1989.

SREENIVASAN, K.; VISWANATH, D. S. Refining of Cottonseed Oil using Solvents. *Indian Journal of Technology*, v. 11, p. 83-90, 1973.

TAMBOURGI, E. B., PORTO, A. L. F., SARUBBO, L. A., OLIVEIRA, L. A., VIEIRA, L. F. D. F., LIMA-FILHO, J. L. Behaviour of Proteins in Continuous Extraction with Aqueous two-phase system. IcheaP-4, The Fourth Italian Conference on Chemical and Process Engineering, Florence-Italy, 2-5 May, p.507-510, 1999.

TANG, X.; LUO, G.; WANG, J. A dynamic forward mixing model for evaluating the mass transfer performances of an extraction column. *Chemical Engineering Science*, v.59, p. 4457-4466, 2004.

THOMOPOULOS, C. Méthode de Desacidification des Huiles par Solvant Sélectif. *Revue Française des Corps Gras*, v.18, n.3, p.143-150, 1971.

TREYBAL, R.E. Mass-Transfer Operations. 3.ed. New York: Mc Graw-Hill, 784p., 1980.

TRUJILLO-QUIJANO, J. A. *Aproveitamento Integral do Óleo de Palma*. 199p. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1994.

TUDOSE, R. Z.; APREOTESEI, G. Mass transfer coefficients in liquid-liquid extraction. *Chemical Engineering and Processing*, v. 40, p. 477-485, 2001.

YOUNG, F. V. K.; POOT, C.; BIERNOTH, E.; KROG, N.; DAVIDSON, N. G. J.; GUNSTONE, F. D. Processing of fats and oils. In F. D. Gunstone, J. L. Harwood, F. B. Padley, *The lipid handbook* (2nd ed., p. 249-276). London, UK: Chapman & Hall, 1994.

ANEXOS

ANEXO A

Tabela A.1. Composição das correntes de saída referentes aos experimentos de desacidificação de óleo de soja comercial acidificado com ácido linoléico comercial em PRDC, a 50°C.

Ensaio	Tempo (min)	Fase Refinado				Fase Extrato			
		Óleo	Ácido	Etanol	Água	Óleo	Ácido	Etanol	Água
64,5 rpm 1,75% (1)	0	97,9154	2,0846	0,0000		0,0000	0,0000	100,0000	
	60	82,4797	0,2098	16,9806	0,3300	5,1239	1,1615	91,8413	1,8733
	90	79,6798	0,2206	19,7363	0,3633	5,2117	1,3829	91,3521	2,0533
	120	79,2601	0,2201	20,1532	0,3667	4,9319	1,4089	91,6925	1,9667
	150	77,6198	0,2666	21,6936	0,4200	5,7403	1,4834	90,7863	1,9900
	180	80,9785	0,3410	18,3772	0,3033	5,1680	1,4984	91,4670	1,8667
	210	81,7870	0,3203	17,5360	0,3567	5,3389	1,4742	91,2569	1,9300
	240	76,5063	0,3445	22,8559	0,2933	5,5212	1,4788	91,1100	1,8900
	acumulado	82,6109	0,3154	16,7436	0,3300	4,0854	1,4373	92,3306	2,1467
135,5 rpm 1,75% (2)	0	97,7318	2,2682	0,0000		0,0000	0,0000	100,0000	
	60	81,7482	0,1887	17,6898	0,3733	4,7704	1,2182	92,1880	1,8233
	90	87,2452	0,2049	12,2133	0,3367	5,2291	1,4633	91,4610	1,8467
	120	85,5387	0,3313	13,8099	0,3200	5,7810	1,5626	90,8330	1,8233
	150	82,4699	0,3442	16,9325	0,2533	5,4618	1,5691	91,1123	1,8567
	180	78,8813	0,3643	20,4110	0,3433	5,6049	1,6116	91,0168	1,7667
	210	78,4964	0,3775	20,7428	0,3833	4,9038	1,5228	91,7701	1,8033
	240	81,4238	0,4011	17,8451	0,3300	4,9354	1,6175	91,5971	1,8500
	acumulado	81,1971	0,3348	18,2181	0,2500	4,7491	1,5295	91,8215	1,9000
64,5 rpm 10,25% (3)	0	97,8591	2,1409	0,0000		0,0000	0,0000	100,0000	
	60	90,0120	0,7069	8,7878	0,4933	0,5936	0,9235	87,5229	10,9600
	90	90,4568	0,7520	8,4013	0,3900	0,5344	1,0388	87,4235	11,0033
	120	90,8555	0,7096	7,8517	0,5833	0,5088	1,0825	87,4053	11,0033
	150	89,4531	0,7182	9,2620	0,5667	0,6142	1,0928	87,6130	10,6800
	180	89,1589	0,7505	9,6040	0,4867	0,5162	1,0948	87,3189	11,0700
	210	89,4983	0,7430	9,2121	0,5467	0,5358	1,1024	87,1718	11,1900
	240	88,7444	0,7406	10,0083	0,5067	0,4393	1,0816	87,4725	11,0067
	acumulado	89,8749	0,7372	9,0046	0,3833	0,3624	1,0672	87,3103	11,2600

Tabela A.1. Composição das correntes de saída referentes aos experimentos de desacidificação de óleo de soja comercial acidificado com ácido linoléico comercial em PRDC, a 50°C.

Ensaio	Tempo (min)	Fase Refinado				Fase Extrato			
		Óleo	Ácido	Etanol	Água	Óleo	Ácido	Etanol	Água
135,5 rpm 10,25% (4)	0	97,7972	2,2028	0,0000	0,0000	0,0000	100,0000		
	60	91,5800	0,3751	6,6616	1,3833	0,9625	1,0356	87,4186	10,5833
	90	89,5127	0,4650	9,4489	0,5733	1,0253	1,1337	86,9610	10,8800
	120	90,4951	0,5058	7,7724	1,2267	1,0697	1,1889	87,0847	10,6567
	150	90,0710	0,5963	8,7361	0,5967	0,8559	1,2083	87,2192	10,7167
	180	90,5431	0,6061	8,3474	0,5033	0,9082	1,2294	87,1090	10,7533
	210	90,2707	0,6113	8,5980	0,5200	0,9138	1,2236	87,1793	10,6833
	240	90,5153	0,6433	8,2815	0,5600	0,9354	1,2705	87,0374	10,7567
acumulado	90,9795	0,6001	7,9570	0,4633	0,8287	1,2121	87,1659	10,7933	
50 rpm 6,00% (5)	0	97,9879	2,0121	0,0000	0,0000	0,0000	100,0000		
	60	86,0505	0,4178	12,9151	0,6167	2,1791	1,0227	90,9416	5,8567
	90	82,8098	0,4484	16,1218	0,6200	2,2492	1,1523	90,6552	5,9433
	120	84,5743	0,4490	14,4101	0,5667	2,3098	1,2235	90,3833	6,0833
	150	82,8947	0,4548	16,0005	0,6500	2,3124	1,2426	90,4017	6,0433
	180	85,7256	0,4629	13,2848	0,5267	2,2785	1,2353	90,3828	6,1033
	210	85,8903	0,4632	13,1564	0,4900	2,1293	1,2541	90,4866	6,1300
	240	85,7043	0,4497	13,4027	0,4433	2,1043	1,2168	90,4689	6,2100
acumulado	87,4596	0,4763	11,6075	0,4567	1,6454	1,1805	91,0341	6,1400	
150 rpm 6,00% (6)	0	97,8512	2,1488	0,0000	0,0000	0,0000	100,0000		
	60	87,5832	0,2149	11,5886	0,6133	1,8920	1,2020	90,7193	6,1867
	90	86,9651	0,2834	12,2149	0,5367	1,8870	1,3049	90,6781	6,1300
	120	86,7225	0,3453	12,4189	0,5133	2,2213	1,3820	90,3234	6,0733
	150	87,9233	0,3824	10,9409	0,7533	2,1912	1,3452	90,3970	6,0667
	180	85,6130	0,3466	13,5671	0,4733	2,2183	1,3776	90,3975	6,0067
	210	88,0879	0,3598	11,0023	0,5500	2,2427	1,4171	90,3101	6,0300
	240	85,5367	0,3644	13,6290	0,4700	1,8473	1,4196	90,4798	6,2533
acumulado	87,0310	0,3632	12,1491	0,4567	1,9567	1,4041	90,4759	6,1633	

Tabela A.1. Composição das correntes de saída referentes aos experimentos de desacidificação de óleo de soja comercial acidificado com ácido linoléico comercial em PRDC, a 50°C.

Ensaio	Tempo (min)	Fase Refinado				Fase Extrato			
		Óleo	Ácido	Etanol	Água	Óleo	Ácido	Etanol	Água
100 rpm 0,00% (7)	0	97,9140	2,0860	0,0000	0,0000	0,0000	100,0000		
	60	78,2330	0,2306	21,3397	0,1967	9,2591	1,4990	88,3753	0,8667
	90	78,9648	0,2484	20,5036	0,2833	8,3305	1,6422	89,2606	0,7667
	120	79,4676	0,1528	20,1929	0,1867	8,4991	1,7015	89,0827	0,7167
	150	69,2588	0,1948	30,2798	0,2667	7,4847	1,6490	90,2263	0,6400
	acumulado	58,0112	0,1842	41,3447	0,4600	7,0687	1,5948	90,5298	0,8067
100 rpm 10,25% (8)	0	97,8033	2,1967	0,0000	0,0000	0,0000	100,0000		
	60	91,4498	0,3844	7,7625	0,4033	0,3069	1,2531	87,2800	11,1600
	90	90,9448	0,3857	8,0429	0,6267	0,2061	1,4548	87,1190	11,2200
	120	91,0839	0,4137	8,0724	0,4300	0,4555	1,3719	86,8026	11,3700
	150	91,2663	0,4179	7,8691	0,4467	0,5663	1,3536	86,6868	11,3933
	180	90,7995	0,7368	8,0103	0,4533	0,6398	1,2165	86,6270	11,5167
	210	90,6760	0,7767	8,0473	0,5000	0,5978	1,2170	86,6952	11,4900
	240	90,7070	0,7618	8,0278	0,5033	0,6753	1,1494	86,7586	11,4167
acumulado	92,2879	0,7859	6,4529	0,4733	0,6607	1,1438	86,5788	11,6167	
100 rpm 6,00% (9)	0	97,9336	2,0664	0,0000	0,0000	0,0000	100,0000		
	60	82,5955	0,3883	16,3262	0,6900	2,6762	1,2304	89,9334	6,1600
	90	84,7341	0,4516	14,2611	0,5533	2,5195	1,3914	89,8690	6,2200
	120	84,9858	0,4946	13,9530	0,5667	2,4675	1,4445	89,9313	6,1567
	150	84,4732	0,5375	14,4260	0,5633	2,5442	1,4720	89,8405	6,1433
	180	85,0809	0,5658	13,9233	0,4300	2,3253	1,4745	89,9236	6,2767
	210	86,4518	0,5345	12,4670	0,5467	2,5401	1,5199	89,6167	6,3233
	240	86,1530	0,5445	12,7325	0,5700	2,2754	1,4665	90,0181	6,2400
acumulado	89,1515	0,5388	9,8997	0,4100	2,2217	1,4656	89,9827	6,3300	

Tabela A.1. Composição das correntes de saída referentes aos experimentos de desacidificação de óleo de soja comercial acidificado com ácido linoléico comercial em PRDC, a 50°C.

Ensaio	Tempo (min)	Fase Refinado				Fase Extrato			
		Óleo	Ácido	Etanol	Água	Óleo	Ácido	Etanol	Água
100 rpm 6,00% (10)	0	97,9846	2,0154	0,0000	0,0000	0,0000	100,0000		
	60	84,9780	0,3658	14,0228	0,6333	2,5873	1,2563	90,0298	6,1267
	90	86,2708	0,4278	12,7447	0,5567	2,4958	1,3876	89,8799	6,2367
	120	85,3036	0,4662	13,6235	0,6067	2,4430	1,4504	89,9433	6,1633
	150	85,3373	0,4745	13,6483	0,5400	2,3502	1,4771	89,9727	6,2000
	180	85,2164	0,4754	13,8149	0,4933	2,2949	1,4851	89,9533	6,2667
	210	85,1712	0,4759	13,9796	0,3733	2,3596	1,4748	89,8557	6,3100
	240	84,8294	0,4706	14,3434	0,3567	2,3512	1,4657	89,8797	6,3033
acumulado	86,4947	0,4660	12,6260	0,4133	2,0875	1,4632	89,8993	6,5500	
100 rpm 6,00% (11)	0	98,0114	1,9886	0,0000	0,0000	0,0000	100,0000		
	60	86,5050	0,1674	13,0075	0,3200	2,1050	0,9403	91,5047	5,4500
	90	88,9019	0,2123	10,4358	0,4500	2,2567	1,0747	91,2753	5,3933
	120	80,9516	0,3527	18,0224	0,6733	2,1140	1,1814	91,3846	5,3200
	150	83,6929	0,3758	15,5313	0,4000	1,8764	1,3149	91,3887	5,4200
	180	86,4462	0,3792	12,7146	0,4600	2,0121	1,2592	91,3220	5,4067
	210	85,2032	0,3761	13,9440	0,4767	1,8415	1,3174	91,4744	5,3667
	240	84,0865	0,3640	15,0329	0,5167	1,7855	1,3271	91,6007	5,2867
acumulado	86,4388	0,3649	12,7696	0,4267	1,5977	1,3466	91,6224	5,4333	

Tabela A.2. Composição das correntes de saída referentes aos experimentos da 1ª desacidificação do óleo de soja bruto em PRDC, a 50°C.

Ensaio	Tempo (min)	Fase Refinado				Fase Extrato			
		Óleo	Ácido	Etanol	Água	Óleo	Ácido	Etanol	Água
	0	97,6465	2,3535	0,0000		0,0000	0,0000	100,0000	
	120	86,6036	0,6963	11,8835	0,8167	1,7844	1,1978	87,3079	9,7100
	170	83,1298	0,6696	14,4239	1,7767	1,8412	1,1390	87,4031	9,6167
150 rpm	220	57,3241	0,6286	38,6873	3,3600	1,4603	1,2321	87,4809	9,8267
10,00%	270	84,3013	0,6979	14,0109	0,9900	1,8198	1,2218	87,2117	9,7467
	320	87,0146	0,6979	11,5141	0,7733	1,9415	1,1785	86,7033	10,1767
	370	76,3808	0,6742	21,0583	1,8867	1,7638	1,3169	86,6793	10,2400
	420	82,8276	0,6552	15,2572	1,2600	1,8595	1,2824	86,3948	10,4633
	acumulado	82,5418	0,6843	15,5839	1,1900	1,3381	1,2968	87,1285	10,2367

Tabela A.3. Composição das correntes de saída referentes aos experimentos da 2ª desacidificação do óleo de soja bruto em PRDC, a 50°C.

Ensaio	Tempo (min)	Fase Refinado				Fase Extrato			
		Óleo	Ácido	Etanol	Água	Óleo	Ácido	Etanol	Água
	0	99,3157	0,6843	0,0000		0,0000	0,0000	100,0000	
	120	85,1272	0,2083	13,5079	1,1567	1,1254	0,3937	88,3775	10,1033
150 rpm	170	83,7729	0,1990	14,7615	1,2667	1,2390	0,3984	88,3393	10,0233
10,00%	300	84,0765	0,2184	14,3551	1,3500	1,2424	0,3785	88,4024	9,9767
	acumulado	80,7789	0,2066	17,5212	1,4933	1,1034	0,3721	88,5745	9,9500

ANEXO B

Tabela B.1. Erros de balanço de massa para os componentes óleo e solvente (etanol + água).

Ensaio	Velocidade de rotação (rpm)	Teor de água no solvente (%)	E _{BMO} (%)	E _{BMS} (%)
1	64,5	1,75	9,53	-1,97
2	135,5	1,75	8,44	-1,89
3	64,5	10,25	8,92	3,37
4	135,5	10,25	3,29	4,60
5	50	6	9,05	3,07
6	150	6	2,03	0,26
7	100	0	31,48	-10,43
8	100	12	3,14	3,10
9	100	6	-4,69	-0,75
10	100	6	5,23	1,88
11	100	6	6,61	0,98

E_{BMO} = erro de balanço de massa para o óleo

E_{BMS} = erro de balanço de massa para o solvente