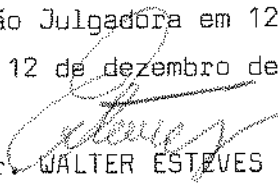


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

**DESACIDIFICAÇÃO DE ÓLEO DE MILHO COM ETANOL EM
COLUNA DE DISCOS ROTATIVOS (RDC)**

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por ROSEMAR ANTONIASSI e aprovada pela Comissão Julgadora em 12.12.96. Campinas, 12 de dezembro de 1996


Prof. Dr. WALTER ESTEVES
Presidente da Banca

Rosemar Antoniassi
Mestre em Tecnologia de Alimentos

Prof. Dr. Walter Esteves
Orientador

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
Co-orientador

Trabalho apresentado à Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP para obtenção do título de Doutor em Tecnologia de Alimentos.

Campinas, SP, dezembro de 1996



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

An88d

Antoniassi, Rosemar

Desacidificação de óleo de milho com etanol em coluna de discos rotativos (RDC) / Rosemar Antoniassi. -- Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientador : Walter Esteves

Co-orientador : Antonio José de Almeida Meirelles.

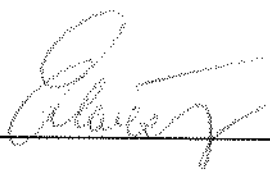
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Óleo de milho. 2. Refinação. 3. Extração líquido-líquido.

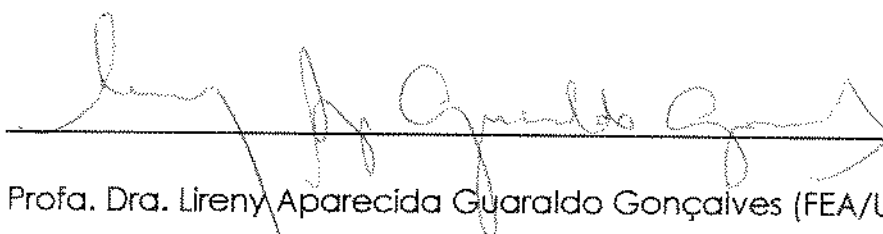
I. Esteves, Walter. II. Meirelles, Antonio José de Almeida.

III Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.Título..

Banca Examinadora



Prof. Dr. Walter Esteves (FEA/UNICAMP)



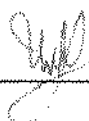
Profa. Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves (FEA/UNICAMP)



Profa. Dra. Jane Sélia dos Reis Coimbra (DTA/UFV)



Prof. Dr. Leopold Hartman (CTAA/EMBRAPA)



Prof. Dr. Urgel de Almeida Lima (ESALQ/USP)

Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi (FEQ/UNICAMP)

Prof. Dr. Roberto Hermínio Moretti (FEA/UNICAMP)

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Walter Esteves pela orientação, pelos valiosos ensinamentos e amizade desde o mestrado.

Ao Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles pela co-orientação e valiosos conhecimentos transferidos e pela compreensão e paciência.

Aos Profs. Drs. Lireny A. G. Gonçalves, Walter Esteves e Daniel Barrera-Arellano, responsáveis pelo Laboratório de Tecnologia de Óleos e Gorduras/DTA, onde foi realizada a maior parte do trabalho experimental da Tese.

Aos Profs. Drs. Maria Angela Meirelles e Antonio José de Almeida Meirelles, responsáveis pelo Laboratório de Separações Físicas, onde foi realizada a parte experimental da extração líquido-líquido.

A banca examinadora pelas correções e valiosas sugestões apresentadas.

Ao Dr. Ronoel Luiz de Oliveira Godoy, que me acompanhou na EMBRAPA, durante a fase de redação da Tese e me ensinou a valorizar o meu trabalho.

Aos Drs. Janice Ribeiro Lima e Edson Watanabe pela revisão e correção do texto, pelas sugestões apresentadas e paciência.

Ao Dr. Homero Ferracini Gumerato pela orientação na análise estatística.

Ao Dr. Gil Serra, que realizou os contatos necessários para a doação do álcool, pela gentileza .

A Refinadora de Óleos Brasil, de São Caetano do Sul, pelo financiamento da parte experimental do refino e pelas amostras de óleo bruto.

A Refinações de Milho Brasil, de Mogi Guaçu, que forneceu lote de óleo de milho bruto.

A Usina Ester de Cosmópolis pela doação de 200 litros de álcool hidratado.

A ABIMILHO e ao Sr. Jairo Dalaqua que gentilmente cederam os dados estatísticos de produção de milho.

A EMBRAPA/CTAA pela permissão e facilidades concedidas para conclusão do curso de Doutorado, em especial aos Drs. Hilda da Rosa Rodrigues, Marília Regini Nutti e Luiz Fernando Vieira.

A Capes que concedeu bolsa de Doutorado.

A Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP pela oportunidade da realização do Curso de pós-graduação.

Aos técnicos Rosana, Roseli e Renato do Laboratório de Óleos e Ari do Laboratório de Separações Físicas.

A todos os meus amigos da UNICAMP e da EMBRAPA pelo carinho e amizade.

A minha família pelo apoio, compreensão e carinho.

ÍNDICE GERAL

RESUMO.....	XIII
SUMMARY.....	XV
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	2
2.1 Produção de óleo de milho.....	3
2.2 Composição do óleo de milho.....	5
2.3 Refino de óleos e gorduras.....	7
2.3.1 Refino alcalino.....	9
2.3.2 Refino físico.....	10
2.3.3 Degomagem	12
2.3.3.1 Fosfatídios hidratáveis e não hidratáveis.....	13
2.3.3.2 Fatores que afetam a formação de fosfatídios não hidratáveis.....	15
2.3.3.3 Degomagem com água.....	15
2.3.3.4 Degomagem com ácido.....	16
2.3.3.5 Degomagem seca.....	18
2.3.3.6 Processos especiais de degomagem.....	18
2.3.3.7 Degomagem enzimática.....	20
2.3.4 Branqueamento.....	20
2.3.5 Winterização.....	22
2.3.6 Desodorização/destilação.....	24
2.3.7 Refino de óleo de milho.....	24
2.4 Processos alternativos na área de óleos e gorduras.....	27
2.4.1 Processos alternativos na extração de óleos e gorduras.....	28
2.4.2 Processos alternativos no refino de óleos e gorduras.....	29
2.5 Processo de extração líquido-líquido na indústria de alimentos e farmacêutica.....	30
2.5.1 Extração em fase líquida.....	31
2.5.2 Seleção de solventes para extração líquido-líquido.....	32
2.5.3 Equipamentos para contato líquido-líquido.....	33
2.6 Desacidificação de óleos por extração líquido-líquido.....	25
2.6.1 Diagramas de equilíbrio para óleo-ácidos graxos livres- solvente.....	36

2.6.2 Desacidificação de óleos pelo processo descontínuo.....	38
2.6.3 Desacidificação de óleos pelo processo contínuo.....	39
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	45
3.1 Material.....	45
3.1.1 Matéria-prima.....	45
3.1.1.1 Óleo de milho bruto.....	45
3.1.2 Insumos de processo.....	45
3.1.2.1 Insumos para a extração líquido-líquido.....	45
3.1.2.2 Insumos para o pré-tratamento do óleo de milho bruto.	45
3.1.3 Reagentes.....	46
3.1.4 Equipamentos.....	46
3.1.4.1 Coluna de discos rotativos (RDC).....	46
3.1.4.2 Unidades de refino.....	47
3.1.4.3 Instrumentação analítica.....	52
3.2 Métodos.....	52
3.2.1 Extração líquido-líquido.....	52
3.2.1.1 Desacidificação por processo contínuo em coluna de discos rotativos (RDC).....	52
3.2.1.2 Determinação de dados de equilíbrio para o sistema óleo de milho - etanol - ácidos graxos livres.....	53
3.2.1.3 Operação da coluna de extração líquido-líquido.....	54
3.2.2 Técnicas de refino.....	54
3.2.2.1 Degomagem.....	55
3.2.2.2 Branqueamento.....	57
3.2.2.3 Winterização.....	60
3.2.2.4 Neutralização alcalina.....	60
3.2.2.5 Desodorização/destilação.....	60
3.2.3 Determinações químicas.....	60
3.2.3.1 Composição do extrato após evaporação do álcool.....	60
3.2.3.2 Composição em ácidos graxos do óleo de milho.....	61
3.2.3.3 Determinação do conteúdo de diglicerídios.....	61
3.2.3.4 Metodologia analítica de monitoramento de processo.	62
3.2.4 Métodos de cálculo.....	63
3.2.4.1 Cálculo de eficiência da coluna.....	63
3.2.4.2 Cálculo de erro experimental.....	65
3.2.4.3 Cálculo de transferência de diglicerídios.....	66

3.2.4.4 Cálculo de perdas de triglicerídios.....	66
3.2.4.5 Rendimento em óleo.....	67
3.2.4.6 Análise estatística dos resultados do processo contínuo de desacidificação por solvente.....	67
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	68
4.1 Composição do óleo de milho bruto.....	68
4.2 Pré-tratamento do óleo de milho bruto.....	71
4.2.1 Degomagem.....	73
4.2.1.1 Degomagem com água à temperatura de 70°C.....	74
4.2.1.2 Degomagem úmida com ácido fosfórico.....	75
4.2.1.3 Degomagem seca seguida de branqueamento.....	77
4.2.1.4 Degomagem úmida em diversas temperaturas.....	81
4.2.1.5 Degomagem com agente ácido, neutro e alcalino..	87
4.2.1.6 Degomagem pelo processo de degomagem total modificado.....	89
4.2.2 Branqueamento.....	93
4.2.2.1 Branqueamento dos óleos degomados por degomagem total.....	93
4.2.2.2 Branqueamento dos óleos degomados com agente ácido, neutro e alcalino.....	97
4.2.2.3 Branqueamento dos óleos degomados com água.....	99
4.3 Refino químico e físico de óleo de milho.....	105
4.4 Desacidificação de óleo de milho por extração líquido-líquido.....	118
4.4.1 Pré-processamento de óleo de milho bruto para extração líquido-líquido.....	118
4.4.2 Determinação de dados de equilíbrio.....	121
4.4.2.1 Determinação da composição do extrato alcoólico por cromatografia de TLC FID.....	130
4.4.3 Desacidificação de óleo de milho com etanol em coluna de discos rotativos.....	135
4.4.3.1 Condições operacionais do RDC.....	135
4.4.3.2 Determinação do tempo de operação da coluna.....	137
4.4.3.3 Comparação entre diversas matérias-primas na alimentação.....	137
4.4.3.4 Efeito da velocidade de agitação na desacidificação no RDC.....	143

4.4.3.5 Efeito do aumento de acidez do óleo na desacidificação no RDC.....	155
4.4.3.6 Variação da carga total.....	163
4.4.3.7 Desacidificação no RDC com área livre de escoamento dos discos de 4%.....	165
4.4.3.8 Análise estatística dos resultados.....	168
4.4.3.9 Considerações sobre o desempenho do RDC no processo de desacidificação de óleo de milho com etanol.....	171
5. CONCLUSÕES.....	175
6. REFERÊNCIAS DA LITERATURA.....	178

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 01	Produção brasileira e mundial de óleos e gorduras no período de outubro de 1993 a setembro de 1994 (1000 Toneladas).....	4
Tabela 02	Produção mundial de óleo de milho bruto no período de outubro de 1993 a setembro de 1994 (1000 Toneladas).....	5
Tabela 03	Composição em ácidos graxos e esteróis (%) de óleo de milho	6
Tabela 04	Taxa relativa de hidratação de diferentes fosfolípidios à temperatura de 80°C e concentração de 1% no óleo de soja...	14
Tabela 05	Perdas teóricas para o refino de óleo de milho.....	26
Tabela 06	Características de óleo de milho fisicamente refinado.....	27
Tabela 07	Propriedades físicas de diversos álcoois.....	29
Tabela 08	Balanco de massa para a desacidificação de óleo com metanol.....	40
Tabela 09	Características da coluna empacotada utilizada na desacidificação contínua de óleo de oliva.....	42
Tabela 10	Desacidificação contínua de óleo de oliva com álcool 96°GL..	43
Tabela 11	Desacidificação contínua de óleo de palma com etanol.....	45
Tabela 12	Teores de ácidos graxos livres, diglicerídeos, fósforo e cor Lovibond de diversos lotes de óleo de milho bruto recebidos....	69
Tabela 13	Composição em ácidos graxos (%) por cromatografia gasosa de óleo de milho dos lotes XI a XIV.....	72
Tabela 14	Composição em ácidos graxos (%) por cromatografia gasosa de óleo de milho bruto dos lotes XV a XVIII.....	72
Tabela 15	Resultados da degomagem de óleo de milho bruto com água à temperatura de 70°C com 30 minutos de contato.....	75
Tabela 16	Resultados da degomagem úmida com ácido fosfórico à temperatura de 70°C com 2% de água, seguida de lavagem, secagem e branqueamento.....	76
Tabela 17	Resultados da degomagem seca seguida de branqueamento.....	78
Tabela 18	Resultados da degomagem seca com ácido cítrico e láctico seguida de branqueamento em diferentes condições.....	80
Tabela 19	Resultados da degomagem de óleo de milho bruto com água em diversas temperaturas.....	82

Tabela 20	Resultados da degomagem de óleo de milho bruto com ácido cítrico e 2% de água em diversas temperaturas, por 30 minutos, em escala de laboratório.....	86
Tabela 21	Resultados da degomagem do óleo de milho bruto com diferentes agentes de degomagem e 2% de água a 30°C, em escala de laboratório.....	88
Tabela 22	Resultados do processo de degomagem total do óleo de milho bruto com 2% de água a 30°C, em escala de laboratório.....	92
Tabela 23	Teores de fósforo e cor Lovibond dos óleos branqueados a 100°C por 30 minutos, a partir do óleo degomado pelo processo de degomagem total com ácido fosfórico.....	94
Tabela 24	Resultados do branqueamento dos óleos degomados pelo processo de degomagem total com ácidos cítrico e láctico.....	96
Tabela 25	Resultados do branqueamento a 100°C dos óleos degomados com agente ácido, neutro e alcalino.....	98
Tabela 26	Resultados do testes com sílica seguidos de branqueamento dos óleos degomados com água.....	100
Tabela 27	Resultados do testes com sílica seguidos de branqueamento (100°C por 30 minutos) dos óleos degomados com água.....	103
Tabela 28	Condições da degomagem de óleo de milho bruto em planta piloto.....	106
Tabela 29	Teores de fósforo (ppm) dos óleos processados em planta piloto.....	109
Tabela 30	Condições do branqueamento do óleo de milho degomado planta piloto.....	110
Tabela 31	Cor Lovibond (célula de 5 1/4") de diversos óleos processados em planta piloto.....	111
Tabela 32	Condições da winterização do óleo de milho branqueado em planta piloto.....	112
Tabela 33	Condições da desodorização/destilação do óleo de milho em planta piloto.....	114
Tabela 34	Teores de ácidos graxos livres expresso em ácido oleico (%p/p) dos diversos óleos processados em planta piloto.....	116
Tabela 35	Características dos óleos degomados e branqueados para a desacidificação com etanol.....	119

Tabela 36	Resultados do equilíbrio entre óleo de milho branqueado com acidez de 1,04% e etanol anidro e hidratado à temperatura de 30°C.....	122
Tabela 37	Resultados do equilíbrio entre óleo de milho branqueado com acidez de 4,01% e etanol anidro e hidratado à temperatura de 30°C.....	123
Tabela 38	Resultados do equilíbrio entre óleo de milho branqueado com acidez de 4,30% e etanol anidro e hidratado à temperatura de 40°C.....	124
Tabela 39	Resultados do equilíbrio entre óleo de milho branqueado com acidez de 3,60% e etanol anidro e hidratado a 30°C.....	126
Tabela 40	Resultados da extração líquido-líquido em coluna de discos rotativos com 20% de área livre de escoamento, utilizando-se diversas matérias primas numa relação alimentação/solvente de 0,5/1.....	140
Tabela 41	Extração líquido-líquido de óleo de milho branqueado e álcool hidratado em coluna de discos rotativos com 20% de área livre de escoamento e relação alimentação/solvente de 1/1.....	145
Tabela 42	Extração líquido-líquido de óleo de milho branqueado e etanol hidratado em coluna de discos rotativos de 20% de área livre de escoamento em relação alimentação/solvente de 0,5/1.....	147
Tabela 43	Extração líquido-líquido de óleo de milho branqueado e etanol hidratado em coluna de discos rotativos de 20% de área livre de escoamento na relação alimentação/solvente de 3/1.....	154
Tabela 44	Extração líquido-líquido de óleo de milho branqueado com 0,96 a 1,00% de AGL e etanol hidratado em coluna de discos rotativos de 20% de área livre de escoamento.....	157
Tabela 45	Extração líquido-líquido de óleo de milho branqueado com acidez de 4,09 a 5,25% e álcool hidratado em coluna de discos rotativos de 20% de área livre de escoamento.....	158

Tabela 46	Extração líquido-líquido de óleo de milho branqueado com acidez de 5,40 a 5,62% e álcool hidratado em coluna de discos rotativos com 20% de área livre de escoamento a uma relação alimentação/solvente de 3/1, 1/1 e 0,5/1.....	161
Tabela 47	Extração líquido-líquido de óleo de milho branqueado com acidez de 7,59 a 7,74% e etanol hidratado em coluna de discos rotativos de 20% de área livre de escoamento.....	162
Tabela 48	Extração líquido-líquido de óleo de milho branqueado e etanol em coluna de discos rotativos de 20% de área livre de escoamento variando-se a carga total na relação alimentação/solvente de 1/1.....	164
Tabela 49	Desacidificação de óleo de milho branqueado e etanol em coluna de discos rotativos com área livre de escoamento de 4%.....	167

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01	Diagrama de equilíbrio em coordenadas triangulares.....	32
Figura 02	Fluxograma do processo de desacidificação de óleos com metanol.....	41
Figura 03	Esquema de funcionamento do RDC na desacidificação de óleo de milho com etanol.....	48
Figura 04	Distribuidor da alimentação e do solvente para o RDC e interface álcool/óleo.....	49
Figura 05	Unidade de desodorização/destilação	51
Figura 06	Fluxograma do processo de degomagem total modificado para o óleo de milho bruto.....	58
Figura 07	Fluxograma do processo de tratamento com sílica antes do branqueamento.....	59
Figura 08	Coeficiente de distribuição no equilíbrio óleo de milho - etanol hidratado-ácidos graxos livres a 30°C (regressão linear).....	64
Figura 09	Degomagem de óleo de milho a diferentes temperaturas.....	83
Figura 10	Variação do conteúdo de fósforo em óleos degomados com água nas temperaturas de 30 e 70°C.....	84
Figura 11	Diagrama de distribuição para o sistema etanol - ácidos graxos livres - óleo de milho às temperaturas de 30 e 40°C.....	127
Figura 12	Diagrama de equilíbrio para óleo de milho - ácidos graxos livres - etanol hidratado e anidro (coordenadas retangulares).	129
Figura 13	Cromatograma de extrato seco por TLC FID.....	131
Figura 14	Composição do extrato do equilíbrio etanol anidro - óleo de milho por cromatografia de TLC FID	132
Figura 15	Composição do extrato do equilíbrio etanol hidratado - óleo de milho por cromatografia de TLC FID	133
Figura 16	Variação da acidez do óleo durante a desacidificação no RDC.....	138
Figura 17	Concentração do extrato e acidez do óleo refinado na desacidificação no RDC na relação óleo/solvente de 0,5/1....	149

Figura 18	Concentração do extrato e acidez do óleo refinado na desacidificação no RDC na relação óleo/solvente de 1/1.....	150
Figura 19	Desacidificação contínua de óleo de milho com etanol em coluna de discos rotativos com área livre de escoamento de 20% operando a 100 rpm.....	152
Figura 20	Desacidificação contínua de óleo de milho com etanol em coluna de discos rotativos com área livre de escoamento de 20% operando a 300 rpm.....	153
Figura 21	Influência da velocidade de agitação (rpm) do RDC eficiência.....	173

ABREVIATÖES

AGL - Ácidos graxos livres

AOCS - American Oil Chemists' Society

°Bé - graus Baumé

BM - Balanço de massa

CNNPA - Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos

GL - Gay Lussac

HTU - Altura de uma unidade de transferência

HETS - Altura equivalente de um prato teórico

IPA - Isopropanol

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

Kd - Coeficiente de distribuição

OMB - Óleo de milho bruto

O/S - Relação óleo/solvente

RDC - Extrator de discos rotativos ("Rotating disc contactor")

rpm - Rotações por minuto

TLC FID - Cromatografia de camada delgada acoplada a detector de ionização de chama

NOMENCLATURA

- AGLOi - Ácidos graxos livres no óleo inicial
- AGLOr - Ácidos graxos livres no óleo refinado
- AGLES - Ácidos graxos livres no extrato seco
- CdiES - Concentração de diglicerídios no extrato seco por TLC FID
- CdiOi - Concentração de diglicerídios no óleo inicial por TLC FID
- CtriES - Concentração de triglicerídios no extrato seco por TLC FID
- CtriOi - Concentração de triglicerídios no óleo inicial por TLC FID
- E* - Eficiência definida por TREYBAL (1981)
- E** - Fração de ácidos graxos livres transferida
- ES - Extrato obtido da fase alcooolica após a evaporação do álcool
- EtOHf - Etanol solubilizado na fase de alimentação
- EtOhr - Etanol solubilizado na fase de refinado
- Ve - Vazão de saída de extrato ($M.T^{-1}$)
- Vf - Vazão de entrada de alimentação ($M.T^{-1}$)
- Vr - Vazão de saída de refinado ($M.T^{-1}$)
- Vs - Vazão de entrada de solvente ($M.T^{-1}$)
- Xf - Fração de ácidos graxos livres na alimentação
- Xr - Fração de ácidos graxos livres no refinado
- Xr* - Fração de ácidos graxos livres no refinado no equilíbrio
- Xe - Fração de ácidos graxos livres no extrato

RESUMO

O processo contínuo de desacidificação de óleo de milho com etanol foi realizado em um extrator de discos rotativos (RDC), com 74 cm de altura total, 31 cm de altura na região de extração e 5 cm de diâmetro interno.

As condições operacionais favoráveis ao processo de desacidificação de óleo de milho no RDC utilizado foram: etanol como fase contínua e óleo como fase dispersa, seis discos na região de extração de 20% de área livre de escoamento, carga total de 40 a 70 gramas/minuto e relação óleo/solvente de 0,5/1 e 1/1.

Devido à insolubilização dos fosfatídios no etanol, foi estudado um processo de pré-tratamento do óleo de milho bruto, envolvendo etapas de degomagem e branqueamento.

A degomagem do óleo de milho bruto foi conduzida em diversas temperaturas, com agentes de degomagem ácidos, neutros e alcalinos. Maior remoção de fósforo ocorreu na degomagem com água à temperatura de 30°C. Quando a degomagem do óleo de milho bruto foi realizada abaixo de 30°C, independente do agente de degomagem utilizado, ocorreram degomagem e winterização simultâneas.

O pré-tratamento do óleo de milho bruto com até 400 ppm de fósforo, para alimentação da coluna de discos rotativos, foi realizado através de degomagem com água à temperatura de 30°C. A seguir, o óleo degomado foi tratado com 0,1% de sílica Trysil3000, sob vácuo, às temperaturas de 70 ou 80°C, por 15 minutos, seguido de branqueamento com 1% de terra branqueadora, à temperatura de 100°C por 30 minutos.

O etanol hidratado com 5,83% de água foi selecionado como solvente para o processo contínuo, com base em sua seletividade, coeficiente de distribuição e solubilidade no óleo.

O processo de desacidificação do óleo de milho branqueado com conteúdo de ácidos graxos livres de 0,96 a 7,74% e etanol, foi estudado no RDC nas relações alimentação/solvente de 0,5/1 e 1/1, na faixa de temperatura de 24 a 32°C, variando-se a velocidade de agitação até 300 rpm.

A eficiência do processo de desacidificação, a fração de ácidos graxos livres e diglicerídeos transferida e as perdas de triglicerídeos aumentaram com a velocidade de agitação. O aumento da relação óleo/solvente reduziu as perdas de triglicerídeos e a transferência de diglicerídeos e de ácidos graxos livres.

Nas condições utilizadas, ocorreu remoção de até 80% da acidez inicial do óleo. A eficiência do processo foi de até 1,5 estágios de equilíbrio.

Os resultados obtidos possibilitaram estabelecer as condições operacionais do RDC na desacidificação de óleo milho com etanol, que se revelou um processo promissor, que se caracteriza pela alta carga processada e alta eficiência.

SUMMARY

Deacidification of corn oil with ethanol by a continuous process was conducted in a perforated rotating-disc-contactor (RDC).

Since the phosphatides are insoluble in ethanol, different pre-treatments were performed such as degumming and bleaching to reduce the phosphorus content.

Water degumming of crude corn oil was more efficient than acid degumming with citric acid, at different temperatures varying from 10 to 70°C. The degumming of high acidity corn oil was more efficient when neutral degumming agents were used. Samples of oils degummed at temperatures of 30°C and below passed the Cold Test (6 hours at 0°C), independently of the degumming agents used. Under these conditions, simultaneous degumming and dewaxing occurred. Therefore, a separate winterization is not necessary at these temperatures.

Degummed oil was treated with 0.1% Silica at 70 or 80°C for 15 minutes under vacuum and bleached with 1% of bleaching earth at 100°C for 30 minutes under vacuum. The bleached oil was used in the liquid-liquid extraction.

The experimental operating conditions used in this study were: temperature - 24 to 32°C; rotating speed - up to 300 rpm; feed/solvent ratio - 0.5/1 and 1/1; feed and solvent flow - 20 to 50 grams/min. The specification of the column was: length of 74 cm, diameter of 5 cm and extraction zone height of 31 cm, with 6 disks with free area of 20%.

Azeotropic ethanol was chosen based on its selectivity and its capacity to extract free fatty acid and diglyceride.

The free fatty acid content varied from 0.96 to 7.74% and from 0.37 to 4.68%, for bleached and refined oil, respectively. The reduction of free fatty acid and diglyceride contents depended on the feed/solvent ratio and rotation speed.

The perforated rotating disc contactor was efficient in the deacidification of bleached corn oil with a free fatty acid content of up to 7.80%.

1. INTRODUÇÃO

O óleo de milho é considerado um óleo "premium", tanto pela excelência de suas características organolépticas e nutricionais, quanto pelo seu desempenho como óleo para fritura e salada, justificando assim, o seu maior valor de mercado, em relação aos demais óleos produzidos no Brasil.

Os óleos brutos contêm impurezas como ácidos graxos livres, fosfatídios, glicerídios parciais, pigmentos, ceras, metais, micotoxinas, pesticidas, que são prejudiciais para a qualidade e estabilidade oxidativa. Tais impurezas são removidas pelos processos tradicionais de refino químico e físico.

A maior parte dos óleos comestíveis são produzidos por refino alcalino, por se tratar de um processo bastante conhecido, versátil e que pode ser aplicado a qualquer matéria-prima. Entretanto, pode ocasionar grandes perdas de óleo neutro quando se trata de óleo de alta acidez.

No Brasil, em geral, o óleo de milho bruto é submetido ao processo de neutralização direta, suprimindo-se a etapa de degomagem. Esse processo, quando aplicado a óleo de milho com 4% de ácidos graxos livres, gera 14% de perdas na centrifugação. Assim, ocorrem grandes perdas de óleo neutro e de um sub-produto potencialmente valioso. O óleo de milho produzido no Brasil pode conter até 9% de ácidos graxos livres, o que justificaria a busca de um processo alternativo de refino.

O refino físico é uma alternativa ao processo clássico, principalmente para óleos de alta acidez, resultando em menores perdas de óleo neutro, mas por outro lado, com maior consumo de energia e com a utilização de maiores quantidades de terra branqueadora, em relação ao refino alcalino. Entretanto, o refino físico também tem suas limitações, já que não pode ser aplicado a qualquer matéria-prima, podendo causar alteração indesejável da cor e redução de estabilidade oxidativa do óleo.

Como o Brasil é o segundo produtor mundial de óleo de milho, justifica-se o estudo mais aprofundado sobre as características desse óleo de milho bruto e sobre os processos de degomagem e refino, já que as informações disponíveis a esse respeito são escassas.

A área de tecnologia de óleos e gorduras segue a tendência mundial para o desenvolvimento de processos, que tendem a promover menores alterações nas matérias-primas, visando a retenção de componentes naturais, redução do consumo de energia, utilização de solventes bio-renováveis, redução de poluição ambiental, entre outros.

A desacidificação de óleos com solvente seletivo é um processo à temperatura e pressão ambientes, que pode se tornar uma alternativa viável ao refino químico e físico, tanto pela redução de perdas de óleo neutro, quanto pela redução do consumo de energia. O álcool etílico tem sido eleito como o solvente mais adequado a esse processo, com a vantagem de ser bio-renovável e disponível no Brasil.

Os trabalhos encontrados na literatura sobre desacidificação por solvente tratam do processo descontínuo. A desacidificação pelo processo contínuo foi estudada apenas em coluna empacotada com azeite de oliva e palma.

Entre os equipamentos industriais disponíveis para extração líquido-líquido, existem os extratores contínuos, nos quais o escoamento em contracorrente é obtido através da diferença de densidade dos líquidos. Para sistemas com elevadas tensões interfaciais, as colunas com agitação mecânica são as mais indicadas, pois melhoram a dispersão, gerando maiores taxas de transferência de massa.

A utilização da extração líquido-líquido em colunas de discos rotativos (RDC) como etapa de desacidificação de óleo de milho com etanol, revela-se uma alternativa interessante e inédita, que alia um processo contínuo e bastante versátil a uma matéria-prima de propriedades físicas muito específicas e de valiosas características.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Apesar da grande produção mundial de milho, o óleo representa apenas 3,1 a 5,7% do peso do grão, que é cultivado pelo amido e pela proteína, que representam, respectivamente, de 61 a 78% e de 6 a 12% do grão, enquanto que os lipídios estão concentrados no gérmen (STRECKER et alii, 1990).

A área média plantada no Brasil, nas safras de milho de 1993 a 1996, foi de 13.240 mil hectares, com produção média anual de 31.134 mil toneladas e produtividade de 2.352 Kg/ha. No cômputo geral da produção brasileira de grãos, que é de aproximadamente 81 milhões de toneladas, o milho participa com 38% (ABIMILHO, 1996).

2.1 PRODUÇÃO DE ÓLEO DE MILHO

O óleo de milho representa menos de 2% da produção mundial de óleos e gorduras (Tabela 01), sendo o Brasil o segundo país produtor e responsável por 6,5% desse total (Tabela 02). Enquanto que, a produção brasileira de óleo de milho equivale a 2,5% da sua produção total de óleos e gorduras (OIL WORLD ANNUAL, 1995).

Apesar da sua pequena produção mundial, o óleo de milho adquiriu grande importância devido à sua excelente qualidade e estabilidade oxidativa. Nos Estados Unidos, 30 a 35% do óleo de milho é utilizado em margarinas, 50% destinado para salada e fritura e o restante para maioneses, molhos e como veículo para produtos farmacêuticos (LEIBOVITZ & RUCKENSTEIN, 1983; ORTHOEFER & SINRAM, 1987; STRECKER et alii, 1990).

O óleo de milho é um sub-produto das indústrias de amido de milho, nas quais o grão é desgerminado pelo processo de moagem úmida e nesse caso, o gérmen pode conter de 44 a 50% de óleo, em base seca. Nas indústrias de farinha de milho que processam por moagem seca, o conteúdo de óleo no gérmen pode variar de 10 a 24%, em base seca. O gérmen proveniente da moagem úmida pode sofrer pré-prensagem, enquanto que aquele da moagem seca é submetido

à extração por solvente. O gérmen, antes da extração, é condicionado de 90 a 95°C, com alta umidade. A combinação de temperaturas elevadas e tempo prolongado no condicionamento e na desintegração do gérmen, resultam em efeito negativo na qualidade do óleo (LEIBOVITZ & RUCKENSTEIN, 1983; STRECKER et alii, 1990).

Tabela 01. Produção brasileira e mundial de óleos e gorduras no período de outubro de 1993 a setembro de 1994 (1000 Toneladas)

Óleo/Gordura	Produção			
	Mundial		Brasileira	
	1000 Toneladas	%	1000 Toneladas	%
Soja	18.177,9	20,95	3.439,0	81,17
Algodão	3.553,0	4,09	118,9	2,81
Amendoim	4.166,9	4,80	20,8	0,49
Girassol	7.461,8	8,60	11,3	0,27
Colza/canola	9.736,9	11,22	6,9	0,16
Gergelim	688,4	0,79	-	-
Milho	1.639,6	1,89	106,5	2,51
Oliva	1.854,5	2,14	-	-
Palma	13.396,3	15,44	66,0	1,56
Palmiste	1.842,9	2,12	7,0	0,16
Coco	2.795,6	3,22	1,7	0,04
Manteiga	5.738,4	6,61	65,0	1,53
Toucinho	5.562,5	6,41	186,2	4,39
Peixe	1.455,6	1,68	3,1	0,07
Sebo	7.359,1	8,48	174,5	4,12
Linhaça	601,4	0,69	6,9	0,16
Mamona	444,3	0,51	22,8	0,54
Total	86.770,0	100	4.236,5	100

Fonte: OIL WORLD ANNUAL (1995)

No Brasil, os produtos de milho obtidos pelo processo de moagem a seco são a canjica, o grits, o fubá e creme de milho, enquanto que os subprodutos são o óleo e o farelo. Apenas 12,9% do milho produzido no Brasil é dirigido para o processo de moagem industrial, onde 30% destina-se à moagem úmida, 37% para a moagem a seco e o restante é processado em pequenos moinhos. A maior parte do milho é utilizado diretamente e uma parcela representativa é perdida no campo ou no armazenamento (ABIMILHO, 1996).

Tabela 02. Produção mundial de óleo de milho bruto em diversos países, no período de outubro de 1993 a setembro de 1994 (1000 toneladas)

País	Produção de óleo de milho	
	(1000 Toneladas)	%
U.S.A.	864,6	52,73
Europa	190,4	11,61
Brasil	106,5	6,49
África do Sul	60,2	3,67
Japão	94,1	5,74
Outros	323,8	19,75
Total	1.639,6	100

Fonte: OIL WORLD ANNUAL (1995)

2.2 COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DE MILHO

A alta estabilidade oxidativa do óleo de milho deve-se à presença de antioxidantes naturais como tocoferóis, ácido ferúlico e ubiquinonas, a sua composição em ácidos graxos, pela posição 2 dos triglicerídios estar ocupada pelos ácidos graxos insaturados e pela ausência de clorofila (LEIBOVITZ & RUCKENSTEIN, 1983; ORTHOEFER & SINRAM, 1987; STRECKER et alii, 1990).

As composições em ácidos graxos e esteróis esperadas para o óleo de milho, de acordo com o Codex Alimentarius (1993) e pelas normas italianas, Norme Grassi Derivati (1988), são apresentadas na Tabela 03.

Tabela 03. Composição em ácidos graxos e esteróis (%) de óleo de milho

Composição	Norme Grassi Derivati (1988)	Codex Alimentarius (1993)
Ácido graxo		
< C14:0	ausente	< 0,3
C14:0	max 0,1	< 0,3
C16:0	10 - 15	9 - 14
C16:1	max 0,5	< 0,5
C18:0	1,5 - 3,0	0,5 - 4,0
C18:1	23 - 41	24 - 42
C18:2	39 - 63	34 - 62
C18:3	0,6 - 1,1	< 2,0
C20:0	0,2 - 0,7	< 1,0
C20:1	0,2 - 0,5	< 0,5
C22:0	max 0,2	< 0,5
Esteróis		
Colesterol	max 0,5	-
Campesterol	16 - 26	-
Estigmasterol	5,0 - 8,5	-
β Sitosterol	64 - 73	-
Δ^7 Stigmastenol	0,5 - 2,0	-

O óleo de milho bruto contém ácidos graxos livres, fosfolipídios, proteínas, mucilagens, carboidratos, micotoxinas, pesticidas, pigmentos, ceras, materiais insolúveis etc. Nos Estados Unidos, o teor de ácidos graxos livres do óleo de milho quase não varia, ficando em torno de 1,5%, exceto nos meses antes da safra, quando pode chegar a 3% (STRECKER et alii, 1990).

O óleo de milho bruto, em geral, contém 3 a 6% de ácidos graxos livres, conteúdo de fósforo de 300 a 1000 ppm e índice de iodo de 110 a 125 gramas de iodo/100 gramas de óleo. Os pigmentos são xantofilas e carotenos e as ceras são ésteres de álcool de miricila e ácido tetracosanóico. Os fosfolipídios contêm 50%

de fosfatidil inositol e o restante, constitui-se de glicerilfosfatidil colina e fitoglicolípídios (LEIBOVITZ & RUCKENSTEIN, 1983).

De acordo com CONTRERAS-GUZMÁN (1994), a cor do óleo de milho deve-se não só à presença de zeaxantina e carotenos, mas também ao desenvolvimento de reação de Maillard, devido às altas temperaturas empregadas no processamento do gérmen, que contém resíduos de proteínas e açúcares.

De acordo com WEBER (1981), que comparou a composição da lecitina de milho e soja, a fosfatidil colina e fosfatidil inositol representam, respectivamente, 43 e 21% dos fosfolipídios da lecitina de milho.

2.3 REFINO DE ÓLEOS E GORDURAS

Os óleos brutos contêm ácidos graxos livres, glicerídios parciais, fosfolipídios, tocoferóis, esteróis, açúcares, materiais oxidados, ceras, umidade, sujidades, farelo, pigmentos etc. Algumas dessas impurezas são indesejáveis porque influenciam o aspecto, o "flavor", a cor e podem ser prejudiciais para a qualidade e estabilidade oxidativa do óleo. Tais impurezas devem ser eliminadas, evitando-se perdas de óleo e tocoferóis (CARR, 1978; HARALDSSON, 1983; DIJKSTRA & Van OPSTAL, 1989).

Os ácidos graxos livres reduzem o ponto de fumaça do óleo e, juntamente com os mono e diglicerídios, emulsionam e espumam durante o processo de fritura. Os fosfatídios precipitam e escurecem o óleo devido às altas temperaturas empregadas no processo de desodorização (GARIBAY, 1981).

Os metais, principalmente ferro e cobre, atuam como pró-oxidantes do óleo, devendo ser mantidos ao nível mais baixo possível. O ferro pode causar ainda, escurecimento do óleo durante a desodorização (DIJKSTRA & Van OPSTAL, 1989).

A clorofila e seus produtos de degradação são pró-oxidantes do óleo, e ainda, outros pigmentos que conferem cor ao óleo, influenciam na sua aceitabilidade (SEGERS, 1983).

As ceras cristalizam à temperatura ambiente ou em temperaturas mais baixas, provocando turvação no óleo (LEIBOVITZ & RUCKENSTEIN, 1981).

No caso do óleo ser submetido à hidrogenação, os ácidos graxos livres, glicerídeos parciais, fosfatídeos, sabões, umidade etc, devem ser necessariamente removidos, já que são venenos de catalisador, reduzindo sua atividade e influenciando na seletividade (HASTERT, 1981).

O refino é a sequência de etapas do processamento de óleos e gorduras, no qual essas impurezas são removidas. Os processos mais utilizados industrialmente são o refino químico e o refino físico. A sequência mais comum de refino químico ocorre com a degomagem com água, seguida de neutralização alcalina, branqueamento e desodorização. Enquanto que, no refino físico, é necessária uma superdegomagem, seguida de branqueamento e desodorização/destilação (HARALDSSON, 1983).

A maior parte dos óleos comestíveis é produzido por refino alcalino, devido ao fato deste ser um processo bastante conhecido e versátil, que pode ser aplicado a qualquer matéria-prima. No entanto, o refino físico pode ser mais econômico para óleos com baixo conteúdo de gomas e alto teor de ácidos graxos livres, como os óleos de palma e láuricos. Mas, esse processo não pode ser aplicado a qualquer matéria-prima, sendo que o óleos de algodão e de peixe devem ser refinados pelo refino químico (CARR, 1978; CARLSSON & RUBINI, 1987; BALICER et alii, 1984; KIM et alii, 1985).

A degomagem remove fosfolipídios e mucilagens, enquanto que a neutralização remove ácidos graxos livres, fosfolipídios, metais, tocoferóis, clorofila e outros pigmentos. O branqueamento remove clorofilas, carotenos, fosfolipídios, peróxidos e sabões. Enquanto que a desodorização/destilação remove ácidos graxos livres, voláteis, tocoferóis, pesticidas e decompõe os peróxidos (CARR, 1978; JUNG et alii, 1989).

O refino alcalino remove 99,8% dos fosfolipídios, 90,7% de ferro, 100% de clorofila, 97,3% dos ácidos graxos livres e 31,8% dos tocoferóis do óleo de soja. A ordem decrescente de estabilidade oxidativa encontrada para o óleo de soja foi: bruto, desodorizado, degomado, refinado e branqueado (JUNG et alii, 1989).

A remoção de diglicerídeos foi comparada por PÉREZ-CAMINO et alii (1993), no refino químico e físico de óleo de oliva com 6,4 e 1,1% de ácidos graxos livres.

No refino químico ocorreu remoção de 18 a 29% do conteúdo inicial de diglicerídeos, contra valores de 7 a 9% no refino físico.

2.3.1 Refino alcalino

No processo de refino clássico, o óleo bruto é degomado para separar fosfatídeos hidratáveis e não hidratáveis. Em seguida, é neutralizado com soda cáustica para formar uma borra que é removida por centrifugação. Uma parte do óleo neutro fica ocluído na borra representando perdas de processo. O óleo neutro deve ser lavado para remover sabões, depois seco e branqueado para remover pigmentos indesejáveis, que são adsorvidos pela terra branqueadora, que então é separada por filtração. Em seguida, é desodorizado para remover compostos responsáveis pelo odor, gerando um produto desejável para consumo humano. Ocorre também redução de cor e ácidos graxos livres na desodorização (BALICER et alii, 1984; FORSTER & HARPER, 1983; KIM et alii, 1985).

A neutralização pode ser um processo contínuo ou descontínuo onde se atinge acidez final de 0,05%, ocorrendo também, redução de gomas, proteínas, pigmentos e materiais oxidados e perdas devido à saponificação e ao arraste de óleo neutro. Geralmente se utiliza soda em quantidade maior que a estequiométrica, devido à baixa qualidade do óleo. É possível precipitar parte das impurezas com adição de ácido fosfórico em concentração de 0,05 a 0,15%, sob agitação por 30 segundos, antes da adição de soda cáustica (CARR, 1978).

Os processos utilizados na neutralização são os chamados "multi mix", "long mix" e neutralização em miscela, que é aplicada principalmente para óleo de algodão após extração. O processo "multi mix" pode ser "inter mix", "short mix" e "ultra short mix", onde a diferença entre os processos é o tempo de contato.

No processo "inter mix", para óleos com alto conteúdo de fosfatídeos não hidratáveis como no óleo de soja de baixa qualidade, utiliza-se excesso de 30 a 60% de solução de NaOH de concentração de 20 a 28°Bé, por 30 segundos de contato, à temperatura de 85 a 95°C. No processo "short mix" utiliza-se 10 a 40% de excesso de soda de 12 a 20°Bé, por 3 segundos, para óleos com tendência a emulsionar. Para óleos com alta acidez, utiliza-se o "ultra short mix", onde ácido e

soda são adicionados diretamente na centrifugação, com 10 a 30% de excesso de soda de 12 a 18°Bé, por 0,3 segundos (CARR, 1978; CARLSSON & RUBINI, 1987).

Na neutralização pelo processo "long mix", o óleo é neutralizado à temperatura ambiente por 5 a 15 minutos, aquecido de 70 a 80°C para coagular o sabão e centrifugado (HARALDSSON, 1983).

Após a neutralização, o residual de sabão no óleo é de 500 a 1500 ppm e o óleo deve ser lavado com 10 a 20% (p/p) de água de baixa dureza ou vapor condensado, em uma ou duas etapas sucessivas à temperatura de 88°C (CARR, 1978).

As principais desvantagens do refino químico são devido: as perdas de óleo neutro devido à saponificação dos triglicerídios e ao arraste de óleo neutro com a borra de neutralização, a conversão de sabões em ácidos graxos exige consumo de energia e a utilização de reagentes químicos, além de apresentar grandes perdas e gerar problemas ecológicos com águas residuais, os ácidos graxos obtidos são escuros, as águas de lavagem dos sabões e da conversão dos ácidos graxos que possuem fosfatos devem ser tratadas. O investimento num processo de refino alcalino é alto, devido ao grande número de centrífugas de neutralização e de lavagem (SEGERS, 1982; BALICER et alii, 1984; KIM et alii, 1985)

2.3.2 Refino físico

O refino físico é um processo onde ocorre destilação dos ácidos graxos livres, devido a sua maior volatilidade que os triglicerídios. É conhecido há mais de 20 anos para os óleos de palma, coco e outros, nos quais o conteúdo de ácidos graxos livres é alto e o de fosfatídios é baixo (BALICER et alii, 1984).

Óleos que possuem menos que 0,1% de fosfatídios não hidratáveis e menos de 2 ppm de ferro podem ser submetidos a degomagem seca, seguida de branqueamento e desodorização/destilação. Enquanto que, óleos com menos que 0,5% de fosfatídios não hidratáveis e 2 ppm de ferro requerem degomagem úmida ou superdegomagem (FORSTER & HARPER, 1983).

As principais vantagens do refino físico em relação ao químico são: o maior rendimento de óleo neutro, também para óleos de baixos teores de ácidos graxos

livres, melhor qualidade de ácidos graxos obtidos, quanto à pureza e cor, a eliminação da etapa de conversão de sabões em ácidos graxos, eliminação da etapa de lavagem, e consequentemente, o tratamento de águas residuais. As perdas no branqueamento são similares às aquelas do refino químico. O refino físico requer menor investimento inicial e reduz o custo operacional com manutenção, água, eletricidade, reagentes e trabalho (CARR, 1978; LEIBOVITZ & RUCKENSTEIN, 1981; FORSTER & HARPER, 1983; JAWAD et alii, 1983; BALICER et alii, 1984; CLEENEWERCK & DIJKSTRA, 1992).

De acordo com CLEENEWERCK & DIJKSTRA (1992), o fator de perda do refino químico é de 1,6 a 1,8, contra 1,1 do refino físico. Enquanto que, para FORSTER & HARPER (1983), o fator de perda do refino físico é de 1,2 contra 2, do refino alcalino.

Entretanto, o refino físico também possui limitações, já que não pode ser aplicado ao óleo de algodão, devido à fixação da cor escura. Geralmente, utiliza maiores quantidades de terra branqueadora e não reduz a acidez para os níveis do refino alcalino (CARR, 1978; LEIBOVITZ & RUCKENSTEIN, 1981; FORSTER & HARPER, 1983; BALICER et alii, 1984).

A redução das perdas do refino físico, para os óleos de baixa acidez, não é suficiente para compensar a quantidade de terra utilizada de 2%, contra 0,5 a 1% do refino alcalino (LEIBOVITZ & RUCKENSTEIN, 1981).

A economia do refino físico depende da habilidade de controlar a qualidade do óleo de milho bruto e o custo da terra branqueadora frente aos custos do tratamento de efluentes do refino alcalino (STRECKER et alii, 1990).

O refino físico requer um pré-tratamento efetivo para remover gomas, metais, pigmentos, ceras, sujidades, umidade etc. Para isso, a degomagem deve ser completa, a concentração de terra e a temperatura do branqueamento devem ser altas. Ainda assim, não se pode obter óleo da mesma qualidade que o do refino clássico, já que, aparentemente, a estabilidade do óleo do refino químico é maior que a do refino físico (FORSTER & HARPER, 1983; JAWAD et alii, 1983; BALICER et alii, 1984).

Para se evitar alteração da cor do óleo no refino físico, o conteúdo de fósforo do óleo na entrada do destilador deve estar abaixo de 5 ppm (LEIBOVITZ & RUCKENSTEIN, 1981; BALICER et alii, 1984; SEGERS & Van de SANDE, 1989).

Entretanto, para CLEENERWERCK & DIJKSTRA (1992), o teor de fósforo pode ser menor que 10 ppm, mas o conteúdo de ferro deve ser menor que 0,2 ppm, para se obter óleo de boa qualidade no refino físico, uma vez que o ferro pode causar escurecimento durante a destilação e reduzir a estabilidade oxidativa.

Foi observada por JAWAD et alii (1983), no refino físico de óleo de soja, uma deterioração da cor do óleo, a qual foi atribuída à oxidação de compostos ou pigmentos que se fixaram com altas temperaturas de destilação.

2.3.3 Degomagem

A degomagem tem como propósito, a remoção completa de fosfatídios, gomas e mucilagens, para produção de um óleo livre de materiais que sedimentam durante a estocagem e, por outro lado, recuperar os fosfolipídios para a produção de lecitina, subproduto de valor comercial (SEGERS, 1982; HARALDSSON, 1983).

No refino alcalino, a degomagem é importante pois remove agentes emulsificantes como fosfolipídios e carboidratos, os quais aumentam as perdas de óleo neutro na neutralização e causam problemas no processo de conversão de sabões a ácidos graxos (CARR, 1978; SEGERS, 1982).

No refino físico, a degomagem é fundamental para redução do conteúdo de fosfolipídios, metais e outros componentes menores, a níveis aceitáveis, não só para a qualidade do produto final, como também para reduzir a quantidade de terra branqueadora a ser utilizada (SEGERS, 1982; DIJKSTRA & Van OPSTAL, 1989; CLEENERWERCK & DIJKSTRA, 1992).

Uma degomagem eficiente implica na produção de óleo degomado com baixo conteúdo de fósforo e, ainda, de gomas com baixo conteúdo de óleo, minimizando as perdas de processo. Com uma boa hidratação e condições adequadas de separação, é possível obter gomas com um teor de água de 40 a 50% e com 65 a 70% de fosfatídios, em base seca, sendo o restante óleo. O óleo de soja é a fonte mais importante para produção de lecitina comercial, que também pode ser obtida a partir de colza, milho ou girassol (WEBER, 1981; HARALDSSON, 1983).

De acordo com SEGERS & van de SANDE (1989), existem dois tipos de óleo: aqueles que degomam com água, pois possuem grandes quantidades de fosfatídios hidratáveis, e aqueles que não degomam com água e possuem principalmente fosfatídios não hidratáveis.

No processo de refino convencional, a maior parte dos óleos é degomado com água, em seguida, refinado com soda cáustica ou por adição de ácido fosfórico, seguido de soda (SEGERS, 1982).

A degomagem úmida é indicada para óleos de alto teor de fosfatídios, como soja, colza, milho, girassol etc. Quando água é adicionada, os fosfolipídios se hidratam, tornando-se insolúveis no óleo. Devido à alta gravidade específica, as gomas hidratadas podem ser separadas por centrifugação. Às altas temperaturas, a degomagem é incompleta, devido ao aumento de solubilidade dos fosfolipídios no óleo. À baixas temperaturas, a alta viscosidade dificulta a separação. Podem ser usados como agentes de degomagem, os ácidos fosfórico, cítrico, oxálico, clorídrico, sulfúrico, bórico e nítrico. Além de agentes complexantes como EDTA, citratos etc. (HVOLBY, 1971; HARALDSSON, 1983; DIJKSTRA & Van OPSTAL, 1989).

Existem diversos processos de degomagem industrial, como a degomagem úmida, degomagem seca e os processos conhecidos como "superdegumming", "top degumming", "special degumming" etc, patenteados por diversas empresas.

2.3.3.1 Fosfatídios hidratáveis e não hidratáveis

Os fosfatídios hidratáveis dos óleos vegetais contêm grupos fortemente polares como colina, serina e inositol, que rapidamente formam cristais líquidos em contato com água. A estrutura destes cristais depende da temperatura. A baixas temperaturas, formam-se cristais lamelares, que em altas temperaturas, são convertidos a estruturas hexagonais. Os cristais líquidos são insolúveis no óleo e possuem certa capacidade de adsorver outros componentes menores presentes no óleo, como ceras, açúcares e metais (HVOLBY, 1971; SEGERS, 1982; SEN GUPTA, 1986).

HVOLBY (1971) encontrou que os fosfatídios não hidratáveis seriam principalmente sais de cálcio e magnésio de ácido fosfatídico e lisofosfatídico, enquanto que, para SEGERS & van de SANDE (1989), seriam principalmente sais de ácido fosfatídico e fosfatidil etanolamina. DIJKSTRA & Van OPSTAL (1989) sugerem que o ferro esteja ligado aos fosfolípidios da mesma maneira que o cálcio e magnésio.

De acordo com SEN GUPTA (1986), a taxa de hidratação dos fosfolípidios varia substancialmente a 80°C (Tabela 04). A hidratação da fosfatidil colina é rápida, formando micelas capazes de encapsular outros fosfolípidios, açúcares e metais, até 80% de seu próprio peso. Se a fosfatidil colina representa 55% dos fosfolípidios de um óleo bruto, implica que o mesmo pode ser degomado por rápida hidratação, à temperaturas elevadas. Se os fosfolípidios contêm 30 a 35% de fosfatidil colina, a hidratação rápida à altas temperaturas resultará na remoção parcial dos fosfolípidios que se hidratam lentamente, além de outros compostos. Uma aceleração da taxa de hidratação dos sais de cálcio e magnésio do ácido fosfatídico e fosfatidil etanolamina pode ser obtida pela adição de ácido forte concentrado, antes da hidratação.

Tabela 04. Taxa relativa de hidratação de diferentes fosfolípidios à temperatura de 80°C e concentração de 1% no óleo de soja

Fosfolípidios	Taxa relativa de hidratação
Fosfatidil colina	100
Fosfatidil inositol	44
Fosfatidil inositol (sal de cálcio/magnésio)	24
Fosfatidil etanolamina	16
Fosfatidil etanolamina (sal de cálcio/magnésio)	0,9
Ácido fosfatídico	8,5
Ácido fosfatídico (sal de cálcio/magnésio)	0,6
Fitoesfingolipídios (sal de cálcio/magnésio)	8,5

Fonte: SEN GUPTA (1986)

De acordo com KANAMOTO et alii (1981), a fosfatidil colina é efetivamente removida pela degomagem com água, enquanto que, a fosfatidil etanolamina e ácido fosfatídico são muito mais difíceis de se hidratarem. Entretanto, o grau de hidratação dos mesmos, aumenta na presença de fosfatidil colina.

2.3.3.2 Fatores que afetam a formação de fosfatídios não hidratáveis

A formação de fosfatídios não hidratáveis está relacionada com a ação da fosfolipase D, que degrada a fosfatidil colina e a fosfatidil etanolamina, formando ácido fosfatídico. Os fatores que afetam a formação dos fosfatídios não hidratáveis são: a alta umidade da semente na estocagem, a atividade da enzima, o rompimento celular e o calor aplicado durante o processo de extração do óleo. Esses compostos geram degomagem incompleta, lecitina de baixa qualidade e óleo de cor escura. Os fosfatídios não hidratáveis do óleo de soja são emulsificantes muito fortes e sua presença pode representar perdas de óleo neutro, durante o refino. A inativação da fosfolipase D pode ser atingida com vapor vivo, por 10 minutos. Entretanto, a inativação completa interfere na qualidade do farelo de soja. Sementes de soja de boa qualidade devem ser armazenadas com 5 a 10% de umidade, para se evitar a formação dos fosfatídios não hidratáveis (KANAMOTO et alii, 1981; SEGERS, 1982; HARALDSSON, 1983; LIST et alii, 1992; LIST & MOUNTS, 1993).

No milho, a formação dos fosfatídios não hidratáveis está relacionada possivelmente, com os mesmos fatores. Nesse caso, o rompimento celular se dá tanto na secagem, quanto no armazenamento. A secagem excessiva provoca fissuras no grão. Durante o armazenamento, ocorrem manipulações temporárias do lote para promover a aeração. O gérmen é a parte mais mole do grão de milho, estando mais sujeita a danos mecânicos (CAMPOS, 1995).

2.3.3.3 Degomagem com água

A degomagem com água é utilizada para recuperar lecitina ou quando o conteúdo de fósforo compromete a neutralização. O óleo bruto pode ser degomado pelo aquecimento do óleo às temperaturas de 50 a 90°C, com adição

de 1 a 3% de água, sob agitação por 5 a 30 minutos. A fração de fosfolípidios torna-se hidratável, podendo ser separada por centrifugação. Este processo reduz de 800 para 150 ppm o conteúdo de fósforo no óleo de soja, e de 500 para 250 ppm, no óleo de canola (CARR, 1978; SEGERS, 1982; HARALDSSON, 1983; DIJKSTRA & Van OPSTAL, 1989; SEGERS & van de SANDE, 1989).

O óleo de soja produzido nos Estados Unidos é degomado com 2% de água, à temperatura de 60 a 70 °C, por 30 minutos. Nesse processo, é possível reduzir de 80 a 95% do conteúdo de fósforo inicial, sendo que, o residual de fosfatídios não hidratáveis será removido no refino químico. Óleo de soja com teores de fósforo de 300 a 1000 ppm são tratados com ácido fosfórico concentrado, por 4 horas antes do refino alcalino (CARR, 1978; KANAMOTO et alii, 1981).

Óleo de girassol extraído por prensagem, com conteúdo inicial de 190 ppm de fósforo, foi degomado nas temperaturas de 50, 60 e 70°C com 1,5, 3 e 4,5% de água, com tempo de contato de 15, 30 e 45 minutos. A remoção de fósforo foi praticamente equivalente, resultando em teores de aproximadamente 30 ppm no óleo degomado (ESKANDAR & BANU, 1982).

Óleo de oliva extraído com solvente contendo 25,51% de ácidos graxos livres e 220 ppm de fosfatídios foi degomado com água quente a 750 rpm e as gomas foram separadas a 3500 rpm. A degomagem foi realizada variando-se a temperatura de 80 a 95°C, com 2 a 5% (p/p) de água e de 10 a 15 minutos de contato. Maior redução de fósforo ocorreu quando o tempo de contato foi de 15 minutos, independente da temperatura e da quantidade de água utilizada. A remoção de fósforo variou de 35 a 48% do conteúdo inicial (THOMOPOULOS & TZÍA, 1993).

2.3.3.4 Degomagem com ácido

A degomagem ácida é realizada à temperatura de 90°C, empregando-se misturadores de alta potência. O ácido é adicionado ao óleo quente, mantendo-se certo tempo de contato. A seguir, adiciona-se de 1 a 2% de água. As gomas são separadas por centrifugação. Após a degomagem ácida, óleos com baixo teor de

fosfatídios não hidratáveis apresentam teor final de fósforo na faixa de 5 a 30 ppm. Enquanto que, para óleos com maior conteúdo de fosfatídios não hidratáveis, os teores finais ainda ficam acima de 30 ppm (CARR, 1978; SEGERS & van de SANDE, 1989).

De acordo com HVOLBY (1971), na degomagem em diferentes faixas de pH, o fósforo é totalmente eliminado em pH 14, sendo quase eliminado com HCl concentrado. O aumento do tempo de contato aumenta a remoção de fósforo. A utilização de agentes complexantes como EDTA resulta na eliminação quase completa de fósforo. Assim sendo, os fosfatídios não hidratáveis podem ser removidos pela conversão na forma dissociada pela acidulação, ou pela ação de agentes complexantes ou precipitantes e tratamento com álcali para formar sabões.

Para decompor o complexo metal-fosfatídio, podem ser utilizados agentes complexantes de metais, como ácidos concentrados ou EDTA ou agentes precipitantes como citratos. Assim, metais como cálcio e magnésio são removidos dos fosfatídios, devido a ligação dos metais com esses agentes ser mais forte que com os fosfatídios (HVOLBY, 1971; DIJKSTRA & Van OPSTAL, 1989).

O agente de degomagem ácido deve decompor o complexo metal-fosfatídio, não ser tóxico, ter baixo custo, seus sais formados não devem ser solúveis no óleo e não deve reagir com óleo. DIJKSTRA & Van OPSTAL (1989) demonstraram que o ácido acético não remove ferro, devido ao acetato de ferro formado ser mais solúvel no óleo. Os ácidos nítrico e clorídrico quase não removem ferro, o ácido sulfúrico reage com triglicerídios, e todos têm a desvantagem de serem muito corrosivos.

O agente de degomagem mais empregado tem sido o ácido fosfórico, que é muito corrosivo e não reduz fósforo para valores abaixo de 3 ppm. Os fosfatos de cálcio e magnésio formam precipitados pesados que aderem aos discos da centrífuga e as gomas produzidas não podem ser usadas para consumo humano. O ácido fosfórico também pode reagir com o óleo, e o fósforo, pode ser incorporado quimicamente ao óleo (LEIBOVITZ & RUCKENSTEIN, 1981; DIJKSTRA & Van OPSTAL, 1989; SEGERS & van de SANDE, 1989).

Na degomagem do óleo de canola foram testados 54 agentes de degomagem. Os agentes capazes de reduzir o teor de fósforo para valores abaixo

de 100 ppm, foram os ácidos fosfórico, nítrico, cítrico e o anidrido maleico. Os melhores resultados foram atingidos com anidrido maleico e ácido cítrico. A degomagem foi realizada na faixa de 20 a 80°C, ocorrendo maior remoção de fósforo a 40°C, com 10 minutos de contato do óleo com o agente, seguida de 2% de água por mais 20 minutos. Os maiores teores residuais de fósforo foram obtidos nos óleos degomados a 80°C, que é mais próximo da temperatura empregada na degomagem industrial. Foi observado que aumentando-se a concentração do agente, ocorreu maior redução de fósforo (DIOSADY, 1984).

2.3.3.5 Degomagem seca

A degomagem seca é aplicada a óleos com baixos teores de fósforo, como palma, palmiste, coco, amendoim e outros. Neste caso, o óleo entra em contato com ácidos concentrados que permitem aglomeração das gomas, que são separadas por adsorção à terra branqueadora (LEIBOVITZ & RUCKENSTEIN, 1981).

Na degomagem seca, utiliza-se de 0,05 a 0,1% de ácido fosfórico concentrado à temperatura de 50 a 60°C, seguida de branqueamento. Esse processo requer maior quantidade de terra branqueadora e implica em riscos de entupimento do filtro. O ácido cítrico também pode ser utilizado para obtenção de melhor resultado (CARR, 1978).

2.3.3.6 Processos especiais de degomagem

Os processos especiais de degomagem geralmente são aplicados em óleos que serão destinados ao refino físico, mas podem também ser utilizados para o óleo que será submetido ao refino alcalino. Nesse caso, uma quantidade menor de gomas irá para os sabões, com consequente redução na demanda bioquímica de oxigênio das águas residuais (SEGERS, 1982; SEGERS & van de SANDE, 1989).

O processo de "superdegumming", da Unilever, ocorre basicamente em dois estágios. No primeiro, o ácido cítrico é adicionado ao óleo à temperatura de 70°C, para a conversão de uma parte dos fosfatídios não hidratáveis, opcionalmente adiciona-se lecitina. Após contato, deixa-se a mistura permanecer em repouso durante 5 a 15 minutos. Em seguida, resfria-se a solução a 40°C e, então, a água é adicionada ao óleo, que é novamente deixado em repouso. O tempo de residência depende da faixa de hidratação dos fosfolipídios, podendo ser de até 3 horas. Nessa etapa, ocorre formação de cristais líquidos e aumento de tamanho. Em seguida, o óleo sofre aquecimento e as gomas são separadas por centrifugação. Após o "superdegumming", o conteúdo de fósforo do óleo de soja é reduzido de 700 - 763 para 18 - 37 ppm e, após a etapa posterior de lavagem, para 2 - 7 ppm. Este processo reduz também os teores de cálcio, magnésio e ferro. O óleo superdegomado pode ser submetido ao refino físico após o branqueamento. Para óleos com ceras ocorre winterização parcial (SEGERS, 1982; SEGERS & van de SANDE, 1989; BUCHOLD, 1993).

A degomagem especial, da Alfa Laval, é aplicada a óleos a serem submetidos ao refino físico. O óleo é aquecido a 34 - 40°C com 0,1% de ácido cítrico, por 30 minutos, e com adição de 1 a 2% de água, deixando-se em contato por mais 30 minutos. O conteúdo de fosfatídios no óleo degomado é baixo e o processo envolve perdas mínimas de óleo, mas as gomas não são adequadas para produção de lecitina (CARR, 1978).

O processo de "total degumming" ou "top degumming", da Vandermoortele, é aplicado tanto para óleo bruto e degomado, como para o processo de refino físico ou químico. No primeiro estágio, o ácido fosfórico é finamente disperso no óleo degomado, permitindo-se um tempo de contato para que ocorra a decomposição de complexos metálicos dos fosfolipídios, que são liberados para uma forma passível de hidratação. No entanto, os ácidos fosfatídico e lisofosfatídico continuam mais solúveis no óleo. No segundo estágio, uma base é adicionada para aumentar o pH acima de 2,5, sem formação substancial de sabão, com novo tempo de contato. Quando se adiciona a base, o ácido fosfatídico e lisofosfatídico são convertidos a sabões, que são mais solúveis em água, sendo finalmente separados do óleo. Em seguida, procede-se a centrifugação para separar a maior parte das gomas, mas arrastando um mínimo de óleo. Centrifuga-se novamente para separar as gomas remanescentes,

produzindo uma fase com grande quantidade de óleo, que é recirculada no processo. O processo pode incluir uma etapa de lavagem para remover sais. O método de "total degumming" promove também redução de metais pró-oxidantes do óleo. (DIJKSTRA & Van OPSTAL, 1987, 1989; CLEENERWERCK & DIJKSTRA, 1992).

2.3.3.7 Degomagem enzimática

Na degomagem enzimática, a fosfolipase A₂ hidrolisa a ligação do ácido graxo na posição 2 do fosfolipídio, que então pode se hidratar, tornando-se insolúvel no óleo. Após a degomagem enzimática, o óleo pode ser submetido ao refino químico ou físico. O processo foi testado em óleos brutos e degomados de soja, girassol e colza, em pH 5,0, ocorrendo redução do conteúdo de fósforo de 540 ppm para valores menores que 10 ppm, após 5 horas de reação (BUCHOLD, 1993).

2.3.4 Branqueamento

Após a degomagem ou após a neutralização alcalina, constituintes como carotenos, clorofilas, fosfatídeos, metais, açúcares, glicolipídios e lipídios oxidados ainda devem ser removidos do óleo na etapa de branqueamento. A capacidade de adsorção das terras branqueadoras depende da área superficial, do tamanho e do volume dos poros. A presença de sabões e fosfolipídios pode reduzir a capacidade da terra de adsorver pigmentos (SEGERS, 1983).

O processo de branqueamento ocorre sob vácuo, na faixa de temperatura de 90 a 140°C, com teores de terra branqueadora que variam de 0,25 a 3% (SIEW et alii, 1994).

A sílica utilizada como auxiliar do processo de branqueamento de óleo é sílica gel amorfa e quimicamente inerte. Possui grande potencial para ser utilizada no refino de óleos para a remoção de impurezas polares como sabões, fosfolipídios e metais. No entanto, não adsorve carotenos, pigmentos e clorofila. Sua utilização traz como benefícios a redução de terra branqueadora, menor perda de óleo neutro e redução do auxiliar de filtração (SIEW et alii, 1994; AZZARELLO et alii, 1995; BRAVO, 1995)

A sílica pode ser adicionada antes da terra branqueadora ou simultaneamente à terra, na etapa de branqueamento. A sílica pode ser utilizada no refino químico modificado para eliminar a etapa de lavagem, prevenindo o envenenamento da terra. No refino físico, o pré-tratamento pode ser apenas com sílica e, no refino físico modificado, o sabão pode ser gerado pela adição de NaOH. Para óleos de soja e milho, recomenda-se a adição da sílica juntamente com a terra (BOGDANOR et alii, 1989; BRAVO, 1995).

A sílica foi utilizada por BOGDANOR et alii (1989) à temperatura de 70°C por 30 minutos, no óleo com umidade de 0,1 a 0,2%, deixando-se em contato por 10 minutos, seguido de aquecimento a 100°C por 30 minutos, sob vácuo. No óleo de soja do refino químico, a eficiência da sílica foi comparada à terra branqueadora, à temperatura de 100°C, com 30 minutos de contato, sob pressão atmosférica. A redução do conteúdo de fósforo de 41 para 2,2 e 2,3 ppm, ocorreu quando foram utilizados, respectivamente, 3,75% de terra e 1,23% de Trisyl. A remoção de fósforo, cálcio, magnésio e ferro foi maior a 50 e 60°C, com 1% de Trisyl, a 1 atm e 30 minutos de contato.

De acordo com SIEW et alii (1994), o custo da sílica Trisyl®, produzida pela W.R. Grace Co., é três vezes maior que o da terra branqueadora. Pode ser utilizada para evitar a etapa de degomagem do óleo de palma, pois adsorve fosfolipídios, aumentando a capacidade da terra para retenção de pigmentos.

Sílica Trisyl® foi utilizada para reduzir conteúdo de fósforo de óleo de girassol após degomagem com água, em concentração de 0,3% a 70°C. Após 10 minutos de contato, subiu-se a temperatura para 100°C, deixando-se por mais 10 minutos. O melhor resultado obtido foi a redução de 20 para 10 ppm (DIMIC et alii, 1994).

As sílicas foram testadas por AZZARELLO et alii (1995), no óleo de soja do refino alcalino, em concentrações que variaram de 0,1 a 0,2%, nas temperaturas de 82 a 110°C, com tempo de contato de 1 a 30 minutos, sob pressão atmosférica. Na faixa de 93 a 104°C, ocorreu maior redução de fósforo, cálcio, magnésio. A remoção de sabões foi maior quando o tempo de contato foi inferior a 5 minutos.

2.3.5 Winterização

A winterização, frigorificação ou desceramento, é um processo de remoção de compostos cristalizáveis como ceras, responsáveis pela turvação de alguns óleos como milho, arroz e girassol, durante o armazenamento a baixa temperatura ou mesmo à temperatura ambiente (LEIBOVITZ & RUCKENSTEIN, 1981).

O processo consiste na redução da temperatura de óleo, com ou sem emprego de agentes químicos, onde ocorre formação dos cristais de ceras, numa etapa chamada de "nucleação". Segue-se outra etapa, de "crescimento dos cristais", ao final da qual ocorre separação dos mesmos por filtração ou centrifugação (HARALDSSON, 1983).

De acordo com o mesmo autor, o método tradicional por filtração é aplicado para óleos com menos de 500 ppm de ceras, com resfriamento lento até 6 - 8°C por 4 horas, mantendo-se nessa temperatura por mais 6 horas. Na filtração, o óleo sofre aquecimento a 18°C, adicionando-se o auxiliar de filtração.

Foram desenvolvidos outros processos para o óleo de girassol, que pode conter até 1000 ppm de ceras. Esses processos envolvem centrifugação, como a neutralização a frio, a degomagem e winterização simultâneas e a lavagem a frio. Não foi encontrada referência do emprego dos mesmos para o óleo de milho.

A neutralização a frio ocorre a baixas temperaturas, separando ceras simultaneamente com a borra. O óleo é resfriado a 6°C por 20 a 24 horas. Depois da adição de ácido e soda, deixa-se em contato por mais 1 hora. Sabões, gomas e ceras são separadas por centrifugação a 16 - 18°C. Em seguida, o óleo é lavado com água (CARR, 1978).

O processo conjunto de degomagem e winterização simultâneas constitui-se num processo de degomagem a frio, onde o óleo é mantido à temperatura de 15 a 25°C por 24 horas, em contato com agente de degomagem. Depois adiciona-se água, mistura-se por 30 minutos e centrifuga-se, ocorrendo separação das gomas e ceras. As ceras se reduzem de 70 a 90% e, as gomas, de 40 a 50%, do conteúdo inicial, ocorrendo perdas de óleo nas gomas (CARR, 1978; HARALDSSON, 1983; CARLSSON & RUBINI, 1987).

A degomagem e winterização simultâneas foram observadas na degomagem com água do óleo de arroz com alta acidez, à temperatura de 30°C, por ESTEVES et alii (1995).

No processo de lavagem a frio, o óleo neutralizado é resfriado e 4 a 6% de água é adicionada, mantendo-se sob agitação por 6 a 8 horas, na temperatura de 8 a 10°C, com centrifugação a 15°C (CARLSSON & RUBINI, 1987).

Os agentes de winterização podem ser utilizados em concentração de 0,5 a 2% (p/p de óleo), em solução aquosa, a fim de promover a cristalização das ceras na fase aquosa. Esses agentes podem ser eletrólitos como cloreto de sódio, cloreto de potássio, fosfato de sódio etc, ou agentes tensoativos, como oleato de sódio, estearato de sódio, monoleato de sorbitana, tween 60 e triton X100 (SAH et alii, 1983).

A presença de impurezas como fosfatídios, ácidos graxos livres e glicerídeos parciais afetam a eficiência da winterização. Assim, o ideal é winterizar após o branqueamento ou após a desodorização. O tempo mínimo para nucleação e crescimento dos cristais deve ser, respectivamente, de 4 e 6 horas. A winterização deve atingir 10 ppm de ceras para que o óleo tenha estabilidade ao frio (HARALDSSON, 1983; LEBOVITZ & RUCKENSTEIN, 1981).

RIVAROLA et alii (1988) estudaram o efeito da lecitina na cristalização das ceras do óleo de girassol. A presença de fosfolipídios não modificou o estágio de nucleação, mas provocou redução no tamanho dos cristais. Assim, óleos não degomados, ou com teores remanescentes de fósforo, provocam remoção incompleta das ceras devido ao pequeno tamanho dos cristais. O possível mecanismo pode ser uma adsorção parcial de fosfolipídios na superfície dos cristais de ceras.

2.3.6 Desodorização/destilação

Durante a desodorização, ocorrem fenômenos químicos e físicos como decomposição térmica de produtos de oxidação e pigmentos, conjugação de duplas ligações, isomerização, hidrólise de triglicerídios, destilação de voláteis, ácidos graxos livres, glicerídios parciais, pesticidas e esteróis, além de arraste de óleo neutro pelo vapor. A hidrólise e o arraste são responsáveis pela redução do rendimento. Durante a desodorização, ocorre também remoção de antioxidantes naturais, reduzindo a estabilidade oxidativa (MAZA et alii, 1992).

A quantidade de ácidos graxos livres removida é inversamente proporcional à pressão do sistema, e diretamente proporcional à temperatura e à taxa de vapor utilizada. Quanto maior a temperatura, maior o efeito sobre a estabilidade oxidativa do óleo. Além da remoção de ácidos graxos livres, ocorre um branqueamento, que é dependente do tempo e da temperatura. A temperatura da desodorização varia de 245 a 275°C. O conteúdo residual de ácidos graxos livres no óleo após esse processo pode ser devido à temperatura e à pressão inadequadas, à área de contato e à quantidade de vapor insuficientes ou ainda, ao refluxo de ácidos graxos vaporizados. Se o índice de peróxido do óleo recém-desodorizado for maior que zero, implica que ocorreu contato de ar com óleo em alta temperatura. As alterações indesejáveis de cor do óleo na desodorização podem ser atribuídas à temperatura, ao conteúdo de fósforo do óleo maior que 20 ppm, ao contato do óleo e ar em altas temperaturas ou descarga do óleo em altas temperaturas (GAVIN, 1981).

2.3.7 Refino de óleo de milho

Devido à presença de impurezas, cor vermelho escura, além das gomas e mucilagens que tendem a sedimentar, o óleo de milho bruto tem sido submetido aos processos de refino químico e refino físico (LEIBOVITZ & RUCKENSTEIN, 1981, 1983; ORTHOEFER & SINRAM, 1987; STRECKER et alii, 1990).

De acordo com as normas italianas (Norme Grassi Derivati, 1988), o óleo de milho refinado pode conter até 0,5% de ácidos graxos livres, índice de peróxido

máximo de 10 meq/Kg, impurezas insolúveis em éter de petróleo de 0,05% e máximo de 10 ppm de sabões. Enquanto que, para o Codex Alimentarius (1993), o óleo de milho refinado pode conter até 0,3% de ácidos graxos livres.

No Brasil, os óleos refinados não devem conter mais que 0,3% de ácidos graxos livres e 50 ppm de sabões, de acordo com a Resolução 22/77 do CNNPA.

O refino químico e físico são utilizados para o óleo de milho, e tanto um quanto o outro, removem as micotoxinas presentes no óleo de milho bruto. O refino químico pode incluir filtração, degomagem e neutralização. Não é incomum o uso direto da neutralização alcalina, sem degomagem, com soda cáustica de concentração de 12 a 18°Bé, com 0,05 a 0,20% de excesso, seguido de lavagem, secagem, branqueamento e desodorização. O branqueamento utiliza 0,9% de terra branqueadora e 0,09% de auxiliar de filtração. A winterização pode ser à temperatura de 5 a 10°C, por 1 - 2 horas, seguida de filtração. Entretanto, para o óleo de milho produzido em região tropical, o tempo de residência na winterização aumenta para 24 horas, devido ao alto conteúdo de ceras. A desodorização ocorre a 240 - 260°C, à pressão de 3 a 6 mm de Hg (STRECKER et alii, 1990).

De acordo com os mesmos autores, o refino físico envolve etapas de degomagem, branqueamento e destilação/desodorização. A degomagem pode ser realizada com 2 a 5% de água ou com ácido cítrico ou fosfórico, seguida de água. O branqueamento requer um pré-tratamento com ácido fosfórico ou cítrico seguido de adição de 1 a 3% de terra ativada e 0,2% de auxiliar de filtração. A winterização também requer 0,5% de auxiliar de filtração. Tanto a terra quanto os auxiliares de filtração retêm 40% de seu peso em óleo. O desodorizado obtido do refino químico e físico contém, respectivamente, 45 e 85% de ácidos graxos livres. A comparação entre as perdas teóricas de óleo no refino químico e físico de óleo de milho com 1,5% de ácidos graxos livres, é apresentada na tabela 05.

No refino físico de óleo de milho pelo processo da Simon Rosendowns System Limited, ocorre degomagem com 0,15% de ácido fosfórico a 60 - 80°C por 20 minutos, com centrifugação em alta velocidade e um mínimo de água. Procede-se, a seguir, as etapas de secagem, branqueamento e destilação a 260°C, à pressão de 3 a 5 torr (Tabela 06) (FORSTER & HARPER, 1983).

De acordo com LEBOVITZ & RUCKENSTEIN (1983), o óleo de milho com 23,6% de ácidos graxos livres pode ser submetido ao refino físico, através do

seguinte processo: degomagem úmida seguida de degomagem seca, com 0,3 a 0,5% de ácido fosfórico concentrado e branqueamento com 2% de terra a 110°C, por 20 a 25 minutos. A destilação ocorre à temperatura que varia de 220 até 250°C, com 5% de vapor direto. A acidez pode cair para 0,3 a 1%, necessitando, assim, de um pós-refino. Óleo de milho com 8,4 a 14% de ácidos graxos livres resultam em perdas de Wesson de 10 a 16%, sob as melhores condições do refino químico, sendo que o rendimento fica entre 75 a 85%, contra 80 a 89% para o refino físico.

Tabela 05. Perdas teóricas para o refino de óleo de milho^a

Indicadores	Refino químico	Refino físico
Concentração de insumos:		
NaOH (°Bé)	16,0	-
NaOH (% de excesso)	0,1	-
Terra branqueadora (%)	0,9	2,0
Auxiliar filtração para branqueamento (%)	0,09	0,2
Auxiliar filtração para winterização (%)	0,5	0,5
Sub-produtos:		
Óleo na torta do branqueamento (%)	40	40
Óleo na torta da winterização (%)	40	40
Ácidos graxos livres no destilado (%)	45	85
Perdas de processo (%)		
Degomagem	-	3,50
Refino alcalino, lavagem e secagem	4,80	-
Branqueamento	0,57	1,25
Winterização	0,33	0,33
Desodorização/destilação	0,22	2,00
Total perdas de processo (%)	5,92	7,08
Rendimento de processo (%)	94,10	92,90

^a Óleo de milho bruto: 1,5% de fosfolípidios; 0,5% de impurezas; 1,7% de ácidos graxos livres; 0,1% de umidade; índice de peróxido de 5,0 meq/Kg. e valor de Anisidina de 3,0.
Fonte: STRECKER et alii (1990)

No Brasil, o óleo de milho bruto, geralmente, é submetido a neutralização direta, omitindo-se a etapa de degomagem. Nesse processo, o óleo de milho bruto com 4% de ácidos graxos livres pode gerar até 14% de perdas na centrifugação. A temperatura de winterização usual é de 0°C. No processo de refino químico, para que o óleo desodorizado tenha cor Lovibond abaixo de 3 unidades de vermelho (célula de 5 1/4"), o óleo na entrada do desodorizador deve ter no máximo 9 unidades de vermelho (TERNI, 1992).

Tabela 06 Características de óleo de milho fisicamente refinado

Óleo milho	Ácidos graxos livres (%)	Conteúdo fósforo (ppm)	Cor Lovibond amarelo - vermelho
Bruto	5,24	330	40 - 4,4 (Célula 1")
Degomado	-	50	-
Branqueado	5,30	12	36 - 4,2 (Célula 5 1/4")
Winterizado	-	11	35 - 4 (Célula 5 1/4")
Refinado com vapor ^a	0,03	-	34 - 2,5 (Célula 5 1/4")

^aÍndice de peróxido após destilação = zero e Ácidos graxos livres do destilado = 93,5%

(-) não determinado

Fonte: (FORSTER & HARPER, 1983)

2.4 PROCESSOS ALTERNATIVOS NA ÁREA DE ÓLEOS E GORDURAS

Atualmente, processos alternativos na área de Tecnologia de óleos e gorduras têm sido desenvolvidos, tanto na extração, como no refino e na produção de gorduras (CARLSON & SCOTCH, 1991).

A necessidade de consumo de margarinas com zero "trans" tem levado a estudos sobre interesterificação química e enzimática, fracionamento e misturas

para obtenção de gorduras para se eliminar os ácidos graxos com duplas ligações de configuração trans, resultantes da hidrogenação de óleos.

A extração aquosa-enzimática tem sido estudada para diversas matérias-primas (CHRISTENSEN, 1991).

No refino, a tendência é a redução do consumo de energia, de etapas de processo, de insumos e obtenção de óleos para salada com acidez maior que 0,05%. Para o processo de refino, alguns insumos como a sílica, têm sido utilizados (PARKER, 1994).

O processo de separação por membranas tem sido sugerido em diversas etapas do processamento de óleos e gorduras, como na desacidificação, degomagem, branqueamento, winterização, fracionamento de lecitina, recuperação de catalisador da hidrogenação, destilação da miscela, recuperação de vapor, retorno de condensado e tratamento de águas residuais (KOSEOGLU & ENGELGAU, 1990; RAMAN et alii, 1994).

2.4.1 Processos alternativos na extração de óleos e gorduras

O isopropanol foi utilizado como solvente na extração de óleo de algodão do caroço, com vantagens em relação à hexana, pois possibilita uma maior extração de gossipol do farelo. A solubilidade do óleo de algodão no solvente aumentou com a temperatura, sendo maior no isopropanol 91% que no etanol 95%. Após a extração, a miscela óleo/solvente passou por uma coluna empacotada para remover o isopropanol do óleo com água (HARRIS et alii, 1947).

HRON et alii (1982) analisaram diversos solventes para a extração de óleo das sementes, comparando-os com hexana. Metanol possui a desvantagem de ser tóxico, enquanto que o etanol e isopropanol podem ser obtidos por fontes bio-renováveis, já que o isopropanol, pode ser obtido a partir da redução de acetona, que por sua vez, provém do processo Weizmann de fermentação do milho.

JOHNSON & LUSAS (1983) compararam etanol e isopropanol como solventes alternativos para a extração de óleo a partir da semente. A solubilidade do óleo foi maior no isopropanol que no etanol, seguida das misturas azeotrópicas dos mesmos, aumentando muito com a temperatura (Tabela 07).

Tabela 07. Propriedades físicas de diversos álcoois

Propriedades físicas	ÁLCOOL				
	Etanol	Isopropanol	Etanol/ água (96/4)	Isopropanol/ água (87,7/12,3)	Metanol
Ponto de ebulição (°C)	78,3	82,5	78,2	80,4	64,7
Calor latente de vaporização (cal/g)	204	159,3	-	204,1	262,79
Calor específico 20°C (cal/g°C)	0,61	0,596	0,598	0,77	0,60
Densidade 20°C (g/cm³)	0,785	0,786	0,805	0,818	0,792
Viscosidade 20°C (cp)	1,22	2,4	1,40	2,106	0,63
Tensão interfacial (dyn/cm)	22,1	20,8	-	21,1	-

Fonte: JOHNSON & LUSAS (1983)

2.4.2 Processos alternativos no refino de óleos e gorduras

O refino em miscela é uma técnica que envolve solubilização do óleo em hexana (1 parte de óleo e 2 partes de solvente), com posterior neutralização, a fim de se evitar perdas de óleo neutro. A miscela é neutralizada a 65°C, resfriada a 45°C e centrifugada. Esse processo pode ser aplicado a óleos de algodão, palma, cártamo, girassol, coco e sebo. Comparado ao processo convencional, resulta em menores perdas, óleo com cor clara, além de eliminar as etapas de lavagem e secagem (BHATTACHARYYA et alii, 1986; CARR, 1978).

O refino em miscela do óleo de arroz foi realizado a 26°C, a partir de óleo degomado e winterizado, por dissolução em hexana, seguida de neutralização por soda cáustica. Óleos com 15 a 30% de ácidos graxos livres foram neutralizados por esse processo até 0,18%, com fator de refino de 1,6 a 1,9 (BHATTACHARYYA et alii, 1986).

Os processos de reesterificação química ou enzimática dos ácidos graxos livres, podem ser utilizados para desacidificação de óleos com alta acidez, diferindo dos outros processos, já que os ácidos graxos livres não são eliminados, mas, reesterificados ao glicerol.

A reesterificação enzimática de óleo de arroz foi realizada por BHATTACHARYYA & BHATTACHARYYA (1989) que utilizaram lipase de *Mucor miehei* (Lipozyme TM - Novo Industry, Denmark). Nesse processo, o óleo de arroz com 30% de ácidos graxos livres foi bio-refinado para 3,6%.

A reesterificação química utiliza catalisadores de cloreto de estanho ou ácido para-tolueno sulfônico, na faixa de temperatura que varia de 120 a 200°C. Esse processo reduziu o conteúdo de ácidos graxos livres do óleo de arroz de 20,5 para 3,10%, mas gerou mono e diglicerídios (BHATTACHARYYA & BHATTACHARYYA, 1987).

Além dos processos industriais, a extração líquido-líquido oferece uma alternativa interessante de refino quando o conteúdo de ácidos graxos livres 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 ácidos graxos livres do óleo, os solventes preferidos são álcoois de cadeia curta, nos quais, uma baixa solubilidade dos triglicerídios no solvente, pode ser ajustada pela adição de água (HAMM, 1992).

2.5 PROCESSO DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS E FARMACÊUTICA

A extração líquido-líquido pode ser utilizada na separação de compostos com pequena diferença em seus pontos de ebulição, na recuperação de compostos de soluções diluídas, na separação de produtos que formem azeótropo, na separação de compostos termolábeis, na separação de compostos com alto ponto de ebulição ou quando a separação por destilação requer grande consumo de energia. Pode ser realizada à temperatura ambiente e pressão atmosférica (TREYBAL, 1981; HAMM, 1983, 1992; TRUJILLO-QUIJANO, 1994).

Na indústria de alimentos e farmacêutica, a extração líquido-líquido 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).

2.5.1 Extração em fase líquida

A extração em fase líquida ou extração por solvente é o processo de separação dos componentes de uma solução, que depende da distribuição desigual desses componentes, em dois líquidos imiscíveis. A solução líquida é colocada em contato íntimo com solvente apropriado, capaz de extrair um ou mais componentes.

Num sistema ternário, de acordo com o diagrama de coordenadas triangulares, A e S são substâncias líquidas puras e B é o soluto distribuído entre as fases (Figura 01). A alimentação é a mistura de A e B que será separada pelo solvente, S. 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. No diagrama de equilíbrio ternário, os pares A-B e B-S são completamente miscíveis e A-S dissolvem-se de forma limitada, formando soluções mutuamente saturadas em G e H. A adição de B a esta mistura tende a fazer A e S mais solúveis. O soluto B se distribui entre as fases saturadas formando soluções em equilíbrio, como aquelas de M e N unidas pela linha de amarração. As soluções de alimentação ficam sobre a reta AD. As soluções que estão no intervalo DB não podem ser processados pelo solvente S, pois a adição de S não levará a separação das fases. Os refinados estarão sobre GMP e os extratos sobre HNP. No ponto P ("plat point") as duas fases tornam-se uma só (TREYBAL, 1980).

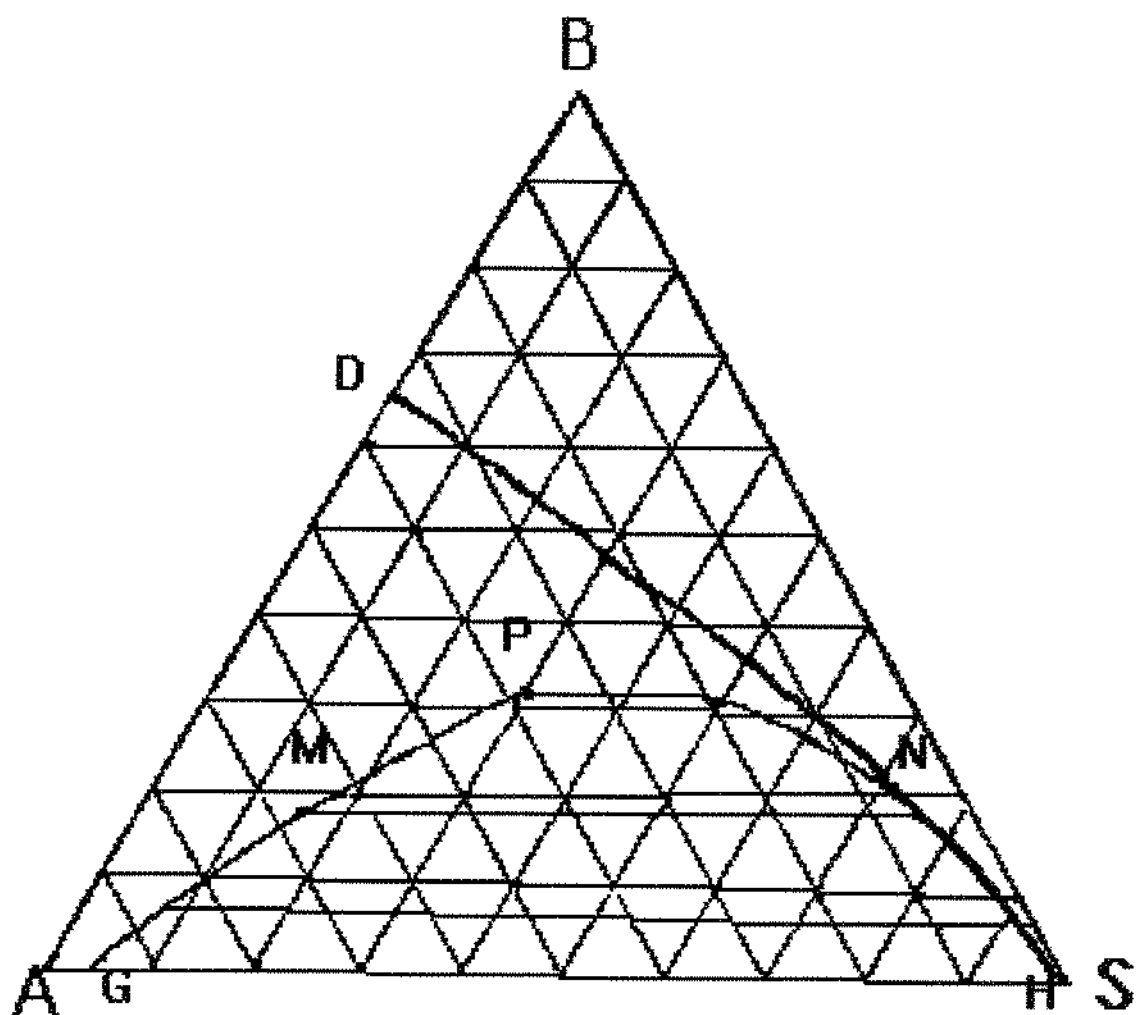


Figura 01. Diagrama de equilíbrio ternário

Fonte: TREYBAL (1980)

2.5.2 Seleção de solventes para extração líquido-líquido

O solvente para extração líquido-líquido deve ser quimicamente estável, atóxico, não corrosivo, não inflamável e de baixo custo. O ponto de ebulição e o calor latente de evaporação devem ser baixos, para reduzir o custo de recuperação do solvente. As propriedades físicas devem ser adequadas ao processo, pois a diferença de densidade é essencial para a velocidade de escoamento dos líquidos em contato através do extrator, como na separação final das fases, a tensão interfacial deve ser preferencialmente grande para rápida

coalescência das gotículas dispersas do líquido e a viscosidade deve ser baixa (TREYBAL, 1981; HAMM, 1983; COIMBRA, 1991; MENIAI & NEWSHAM, 1992).

A escolha do solvente envolve, geralmente, características conflitantes e assim, é conveniente estabelecer prioridades. A definição do solvente deve ser baseada em diversos critérios: nos fatores que caracterizam a separação como a solubilidade, coeficiente de distribuição e seletividade, nos fatores importantes para o funcionamento do equipamento, como a viscosidade, densidade e tensão interfacial e os nos fatores econômicos, como recuperação do solvente, corrosividade, toxidez, pressão de vapor e custos (TREYBAL, 1981; COIMBRA, 1991).

O coeficiente de distribuição K_d , é igual a fração mássica do soluto na fase extrato, dividido pela fração mássica do soluto na fase refinado. O coeficiente de distribuição não precisa ser necessariamente maior que 1, mas o quanto maior, menor a quantidade de solvente necessária à extração e menor será o número de estágios de extração necessários para uma razão fixa de solvente/alimentação (TREYBAL, 1980).

Para o processo de desacidificação de óleos com solvente, a seletividade pode ser definida como a habilidade do solvente de extrair seletivamente os ácidos graxos sem remover os triglicerídios, a qual é a relação entre o coeficiente de distribuição dos ácidos graxos e o coeficiente de distribuição dos triglicerídios. A alta seletividade é desejável para redução das perdas de óleo neutro no extrato e da solubilidade mútua, que se traduz em menor quantidade de solvente no óleo e em menor custo de remoção do solvente do refinado (ZHANG & HILL, 1991).

De acordo com TREYBAL (1980, 1981), a separação das fases só poderá ocorrer quando a seletividade for maior que 1. A seletividade é igual a 1 no "plat point" e varia de acordo com a concentração do soluto.

2.5.3 Equipamentos para contato líquido-líquido

De acordo com COIMBRA (1991), 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. 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.

A versão original do RDC (Rotating disc contactor) foi inicialmente desenvolvida por REMAN (1951), do Royal Dutch/Shell Group, em Amsterdan, durante o período de 1948-1952.

O RDC pertence à classe das torres agitadas, onde 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. O 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).

O extrator RDC é utilizado em plantas químicas em todo mundo, apresentando vantagens devido a simplicidade de construção, baixo consumo de energia e alta carga processada. Geralmente sua eficiência é baixa, sendo que em alguns casos pode-se atingir altos valores de altura teórica de uma unidade de transferência. Muitas alterações tem sido realizadas no RDC original para se aumentar a eficiência, como a adoção de discos perfurados, mudanças no desenho do agitador, entre outras (ZHU et alii, 1991; TAMBOURGI, 1989; TAMBOURGI & PEREIRA, 1993).

STICHLMAIR (1980) comparou diversos extratores para contato líquido-líquido, quanto à eficiência e investimento versus carga processada. O RDC em relação aos demais, apresentou um desempenho médio quanto a eficiência, carga processada e investimento necessário.

O desempenho do equipamento é resultante de um grande número de variáveis envolvidas no processo, como as propriedades físicas das duas fases, a

concentração do soluto, caso esta tenha influência sobre as propriedades físicas, a direção de extração, se da fase contínua para a dispersa ou vice-versa, as vazões totais de líquidos, sua relação e qual líquido é o disperso. Com relação ao equipamento as variáveis são: o tipo de equipamento, as especificações e detalhes da coluna, a natureza e dimensões do agitador mecânico, o material de construção e sua influência sobre o grau de molhabilidade dos líquidos, a altura e diâmetro do extrator, os efeitos de entrada e saída e as possibilidades de mistura axial (TREYBAL, 1981; COIMBRA, 1991).

Em equipamentos contínuos de contato líquido-líquido, o escoamento contracorrente é obtido através da diferença de densidade entre os líquidos. Se para um dos líquidos uma condição de vazão é estabelecida, a vazão máxima do outro é dependente da diferença de densidade entre eles. Caso esse limite seja excedido, o extrator rejeitará uma das fases, caracterizando a inundação. Nesse caso, a fase dispersa é arrastada pela fase contínua, escoando em sentido contrário ao que seria esperado. As características de inundação dependem tanto do sistema químico quanto do equipamento e as estruturas internas do extrator, como o recheio e os agitadores mecânicos, diminuem as velocidades nas quais a inundação é atingida. (COIMBRA;1991).

2.6 DESACIDIFICAÇÃO DE ÓLEOS POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

De acordo com RIUS & GUTIERREZ JODRA (1949), existem patentes desde 1918, que empregam álcool etílico, em concentração de 90 a 100%, na desacidificação de óleos.

Entretanto, a primeira comunicação na literatura ocorreu em 1924, no Congresso Nazionale di Chimica de Milano, por FACHINI & SOMAZZI, citados por RIZZUTI (1947) e RIGAMONTI et alii (1951), que expuseram um trabalho de desacidificação de óleo de oliva ácido com álcool.

De acordo com THOMOPOULOS (1971), a desacidificação por solvente seletivo está baseada na diferença de solubilidade de ácidos graxos livres e dos glicerídeos neutros no solvente. A desacidificação de óleos vegetais pode ser realizada com diversos solventes seletivos como acetona, furfural, acetato de etila,

propanol, isopropanol, butanol, etanol, metanol, etil-metil-cetona . Entretanto, os melhores resultados foram obtidos com etanol 96°GL. A associação de dois solventes pode reduzir as perdas de óleo neutro, como na desacidificação da miscela óleo/hexana com etanol.

De acordo com HAMM (1983), acetona e álcoois podem ser usados para se obter um extrato com baixo conteúdo de triglicerídios, mas o metanol é preferível do ponto de vista da recuperação e do custo. A adição de água pode otimizar a seletividade, mas reduz a capacidade do solvente de extrair ácidos graxos livres.

2.6.1 Diagramas de equilíbrio para óleo - ácidos graxos livres - solvente

Etanol absoluto, 96°GL, 82°GL e metanol foram comparados através de diagrama de equilíbrio de ácido oleico - óleo de oliva - álcool, em temperaturas de 18,5 e 25°C. A capacidade de dissolução do solvente, determinada através da curva de distribuição, foi maior para o etanol absoluto, seguido do etanol 96°GL, metanol e etanol 82°GL. A seletividade foi maior para o álcool 82°GL, seguido do metanol, álcool 96°GL e álcool absoluto. A redução da temperatura levou a uma diminuição do coeficiente de distribuição e aumento da seletividade (RIUS & MARTINEZ MORENO, 1947).

Diagramas de solubilidade de óleo de peixe - ácido graxo - álcool foram determinados, às temperaturas de 20, 25 e 30°C. O ácido graxo foi adicionado aos óleos de fígado de bacalhau e de merluza refinados e o álcool metílico, etanol absoluto e 93,1°GL e n-butanol foram comparados. O coeficiente de distribuição para o etanol foi maior que para o metanol, a 25°C. Enquanto que, para o metanol a 30°C, foi maior que a 25 e a 20°C. A seletividade foi maior para metanol a 20°C, seguido do metanol a 25°C, metanol a 30°C e etanol a 25°C. O aumento da temperatura diminuiu a região de duas fases, aumentou a capacidade e diminuiu a seletividade (RIUS & GUTIERREZ JODRA, 1949).

Diagramas de equilíbrio entre trioleína - ácido oleico - álcool, para metanol anidro e com 5 e 10% de água e etanol 95%, foram determinados à temperatura de 20°C. Comparando-se diversos álcoois, o aumento do peso molecular

aumentou a região de miscibilidade. Quanto maior a quantidade de água adicionada ao álcool, maior a região de imiscibilidade, sendo que a solubilidade do óleo no álcool diminuiu sensivelmente. No diagrama do metanol anidro, as linhas de amarração eram paralelas à base do gráfico. Com a adição de água ao metanol, elas se inclinaram em direção ao vértice do álcool. Assim, seria necessário um maior número de estágios de equilíbrio, para se obter um mesmo resultado final de extração, mas com redução da solubilidade do óleo na fase de álcool. O Metanol mostrou grande imiscibilidade com trioleína, levando a menor quantidade de triglicerídios no extrato, comparado com o etanol (RIGAMONTI et alii, 1951).

VENKATARAMAN & LADDHA (1955) apresentaram diagramas de equilíbrio de óleo de amendoim refinado - ácido oleico, nos quais os solventes utilizados foram ácido acético e furfural, à temperatura de 40°C. Após a agitação, a separação das fases ocorreu após 3 horas, devido a alta solubilidade mútua.

MONNERAT (1994) determinou dados de equilíbrio para trioleína e óleo de canola, diversos álcoois e ácidos graxos livres. Para uma dada temperatura, o aumento da cadeia carbônica do álcool, levou à redução da seletividade, mas com aumento no coeficiente de distribuição. O metanol foi o solvente mais seletivo e com menor coeficiente de distribuição. O etanol e isopropanol apresentaram coeficientes de distribuição maior que 1, mas com maior seletividade para o etanol azeotrópico. O n-propanol e óleo apresentaram solubilidade mútua muito superior ao isopropanol e óleo. A redução da temperatura causou um aumento na região bifásica, enquanto que o etanol apresentou maior sensibilidade à temperatura que o metanol. A quantidade de água do etanol azeotrópico, em relação ao anidro, levou a um aumento da região de duas fases, contra uma pequena diminuição do coeficiente de distribuição. O etanol azeotrópico foi considerado o solvente mais apropriado para os sistemas estudados, segundo critérios de seletividade, solubilidade, toxidez, custo e disponibilidade.

RIUS & CRESPI (1951) construíram diagramas de equilíbrio com óleos de semente de uva, de nozes, de linhaça e óleo de oliva, que se supunha estar muito oxidado, e metanol à temperatura de 25°C. A extração de óleos com alta acidez e metanol reduziu muito o índice de hidroxila, indicando que glicerídios parciais e compostos oxidados podem ser extraídos.

A maior parte dos ensaios para determinação do equilíbrio utilizam trioleína ou óleo refinado, pois as impurezas lipossolúveis como mucilagens, pigmentos, insaponificáveis e compostos oxidados, atuam como tensoativos formando uma emulsão, difícil de se romper e aumentando a solubilidade mútua. A presença de diglicerídios pode ainda, afetar a inclinação das linhas de amarração (RIGAMONTI et alii, 1951; HAMM, 1983).

2.6.2 Desacidificação de óleos pelo processo descontínuo

KIM et alii (1985) compararam etanol, metanol e isopropanol (94,7%) no refino por solvente do óleo de arroz degomado. O tempo de mistura entre óleo e álcool foi de 1 hora, com posterior separação de fases. As perdas de óleo neutro aumentaram com o aumento da relação solvente/óleo. Foram observadas pequenas diferenças entre os três solventes, na desacidificação na relação solvente/óleo de 12. A acidez foi reduzida de 22 para no máximo 3%, mas com perdas de óleo neutro que atingiram 85% com etanol e isopropanol, comparado com 15% de perdas, quando metanol foi utilizado.

Óleo de amendoim, com acidez de até 50%, sofreu desacidificação com misturas de isopropanol/água de 75, 80, 85, 91, 95 e 99%, numa relação solvente/óleo de 1/1, à temperatura de 30°C. O óleo foi misturado com isopropanol em funil de separação e deixado para separar durante uma noite. A fase de óleo sofreu re-extração com solvente puro (SHAH & VENKATESAN, 1989).

A desacidificação da miscela óleo/hexana foi estudada para o óleo de oliva extraído por solvente que possui altos teores de ácidos graxos livres e glicerídios parciais. A miscela na relação 1:1 foi desacidificada com etanol/água, no processo por batelada. A seletividade aumentou com a quantidade de água adicionada ao etanol. Para reduzir as perdas de triglicerídios durante a desacidificação, a extração da miscela deve ser com álcool 80% ou mais diluído (TURKAY & CIVELECOGLU, 1991a). Num trabalho seguinte, os mesmos autores realizaram uma simulação experimental de extração em contracorrente, através da utilização de inúmeros funis de separação (TURKAY & CIVELECOGLU, 1991b).

De acordo com BHATTACHARYA et alii (1987), a combinação de extração dos ácidos graxos livres com mistura azeotrópica isopropanol/água, seguida de neutralização com álcali, pode ser um bom processo de desacidificação de óleo de arroz com alta acidez. O óleo degomado e winterizado foi extraído com isopropanol/água, de concentração de 100, 91 e 80%, no processo por batelada, na relação óleo/solvente de 1/1, 1/2 e 1/3. A acidez foi reduzida de 20,5 para 4%, na relação óleo/isopropanol de 1/3, após o segundo estágio de extração e 60 minutos de contato, à temperatura de 30°C. Foi observado que à temperatura ambiente ocorreu maior solubilização dos ácidos graxos livres na fase solvente, com inversão de solubilidade, às temperaturas mais altas.

2.6.2 Desacidificação de óleos pelo processo contínuo

De acordo com HAMM (1983), a desacidificação por extração líquido-líquido 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.

HAMM (1992), baseando-se nos dados de equilíbrio de RIGAMONTI et alii (1951), sugere que a extração contínua pode ser realizada com RDC ou outra coluna com agitação mecânica, com desenho interno que evite acúmulo de sujidades. O extrator requer re-dispersão da fase dispersa em cada estágio, que entretanto, pode causar formação de gotas pequenas que poderão resistir a coalescência. A desacidificação até o nível de 0,05% de ácidos graxos livres dos óleos refinados, requer número de estágios teóricos considerável e uma alta relação solvente/óleo. A redução da acidez para 1% pode ser facilmente conduzida num extrator com número aceitável de pratos teóricos (10 a 15) e numa relação solvente/óleo igual ou menor que 2. O extrator deve operar acima do ponto de fusão do óleo, o que na prática significa extrair aproximadamente a 40°C. As temperaturas elevadas reduzem a região de imiscibilidade, mas ainda seria possível processar um óleo com 15% de ácidos graxos livres. Para o metanol a quantidade de água deve ser inferior a 10% e quanto menor a quantidade de água maior a solubilidade do óleo neutro.

O mesmo autor realizou o balanço de massa para o processo de desacidificação de um óleo com 10% de ácidos graxos livres, utilizando metanol com 5% de água, na relação óleo/solvente de 1/2, num extrator hipotético. A degomagem seria necessária para evitar acúmulo nas partes internas do extrator, que pode afetar a transferência de massa. A acidez final do óleo atingida seria de 1%, com perdas de 10% de óleo neutro. A corrente rica em óleo pode ser dessolventizada em evaporador de filme descendente de simples efeito. A fase de extrato pode ser dessolventizada em evaporador de múltiplos efeitos. O óleo semi-refinado pode ir para planta de refino alcalino (Figura 02 e Tabela 08).

Tabela 08. Balanço de massa para a desacidificação de óleo com metanol

Nº	Corrente	Fluxo (Kg/h)	Composição			
			Água	Metanol	AGL	Óleo neutro
1'	Óleo bruto p/degomagem	1000			100	900
2'	Água p/degomagem	10	10			
3'	Óleo degomado p/ extrator	1000	2		100	900
4'	Solvente p/extrator	2000	100	1900		
5'	Refinado	1030	7	130	10	888
6'	Extrato	1970	95	1770	90	12
7'	Extrato dessolventizado p/ seção de esgotamento	102	<1000 ppm	<1000 ppm	90	12
8'	Refinado dessolventizado p/ seção de esgotamento	898	<1000 ppm	<1000 ppm	10	888
9'	Extrato totalmente dessolventizado	102	<10 ppm	<10 ppm	90	12
10'	Refinado totalmente dessolventizado	898	<1 ppm	<1 ppm	10	888
11'	Solvente para retificação	2002	102	1900		
12'	Solvente retificado p/estocagem	2000	100	1900		

AGL - ácidos graxos livres

Fonte: HAMM (1992)

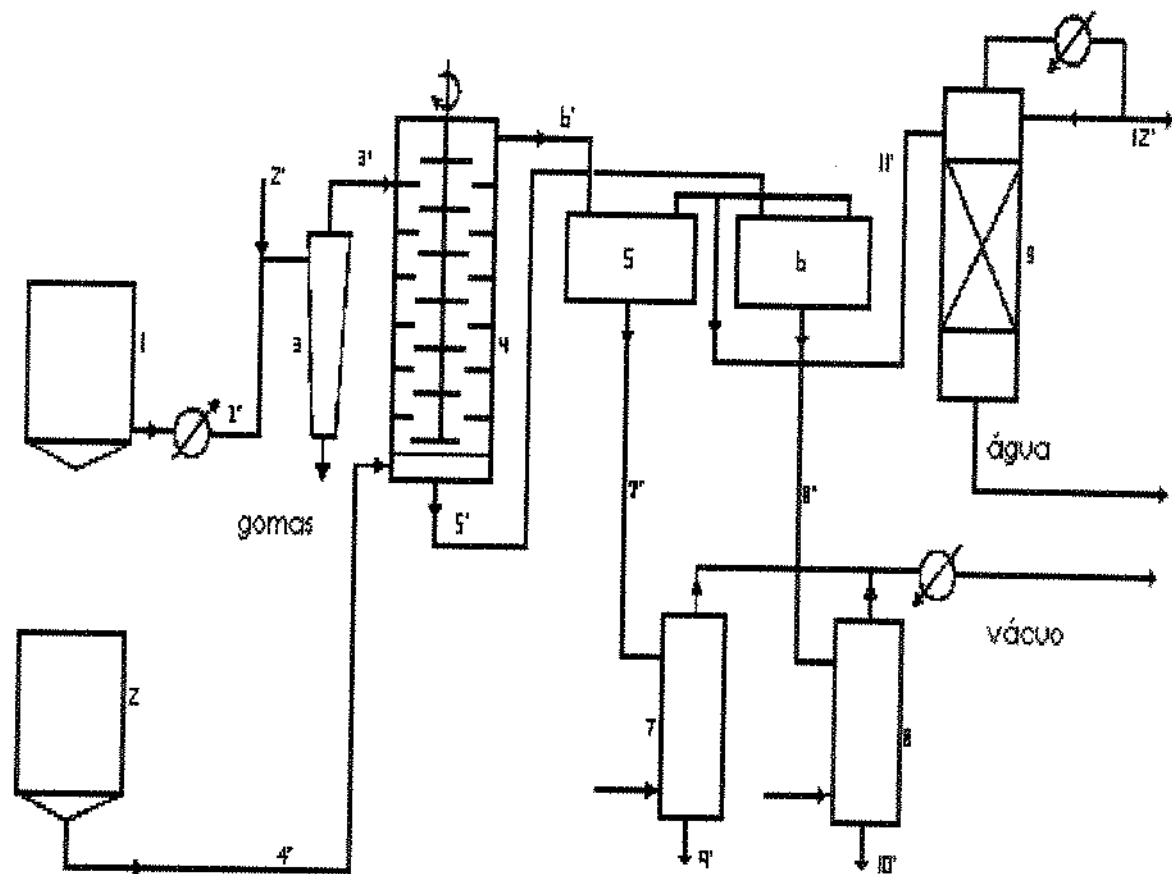


Figura 02. Fluxograma do processo de desacidificação de óleo com metanol

- 1 - Reator de degomagem
- 2 - Vaso para solvente
- 3 - Centrífuga para separar gomas
- 4 - Extrator
- 5 - Seção de recuperação de solvente do extrato
- 6 - Seção de recuperação de solvente do refinado
- 7, 8 - Seção de esgotamento
- 9 - Seção de retificação do solvente

Fonte: HAMM (1992)

A desacidificação contínua em contracorrente de azeite de oliva ácido com álcool 96°GL foi realizada em coluna empacotada, por MARTINEZ MORENO (1947, 1948). O óleo foi utilizado como fase contínua e o álcool foi a fase dispersa. Foram realizados três experimentos com coluna empacotada com anéis de Raschig e três com espirais, com maior eficiência de processo, quando os anéis espirais foram utilizados. O óleo de oliva refinado sofreu adição de ácido oleico, para se obter a acidez inicial de 8,15 a 12,3%, ocorrendo redução na coluna, na faixa de 3,66 a 8,23% (Tabela 09 e 10).

Tabela 09. Características da coluna empacotada utilizada na desacidificação contínua de óleo de oliva

Item	Dimensão
Altura total	109 cm
Altura útil para extração	86 cm
Altura ocupada pelo empacotamento	89 cm
Diâmetro interno	3,75 cm ²
Seção transversal	11,05 cm ²
Volume total	1200 cm ³
Volume útil	950 cm ³
Volume retido pela torre após retirada líquido	135 cm ³
Anéis de Raschig	
Diâmetro externo	1,15 cm
Diâmetro interno	1,00 cm
Comprimento	1,4 cm
Volume total de uma unidade	1,46 cm ³
Volume de vidro	0,35 cm ³
Fração da torre ocupada pelo anel	1/2
Anéis espirais	
Diâmetro interno	0,4 cm
Diâmetro externo	1,3 cm
Passo entre espirais	0,6 cm
Volume de vidro de cada peça	1,28 cm ³
Fração de volume da torre ocupada pelos anéis	65/100

Fonte: MARTINEZ MORENO (1947, 1948)

Tabela 10. Desacidificação contínua de óleo de oliva com álcool 96°GL

	Anéis Raschig			Anéis espirais		
Temperatura	17	20	18	18	16,5	18
Fluxo óleo (g/min)	1,42	5,08	3,50	3,20	3,40	2,80
Fluxo solvente (g/min)	1,47	6,50	9,63	1,52	3,60	4,23
Acidez inicial (%)	10,20	8,15	12,30	9,10	10,00	10,40
Acidez Final (%)	5,32	4,12	4,49	8,23	3,66	3,71
Composição fase oleosa (%)						
Ácidos graxos livres	4,75	3,74	4,00	7,08	3,32	3,30
Óleo	89,25	90,80	89,00	86,14	90,74	88,90
Álcool	6,00	5,46	7,05	6,78	5,98	7,77
Composição fase alcoólica (%)						
Ácidos graxos livres	5,09	3,83	3,12	7,81	5,43	4,75
Óleo	1,12	0,95	1,28	0,84	1,08	1,34
Álcool	93,79	95,22	95,60	91,35	93,50	93,90
% Extrato	6,21	4,78	4,40	8,65	6,51	6,09
% Ácidos graxos livres no extrato	83	82	75	90	83	78
Relação óleo/solvente	0,97	0,78	0,36	2,11	0,94	0,66
Rendimento óleo neutro (%)	98,5	97,6	95,8	98,9	97,8	96,8
K_a (Kg/hora $m^{20}C$)	100	349	298	122	376	294
H.T.U. (m)	0,771	0,78	0,638	1,42	0,496	0,518
H.E.T.S. (m)	0,71	0,715	0,402	3,5	0,435	0,396

H.T.U.- Altura de uma unidade de transferência

H.E.T.S. - Altura equivalente de um prato teórico

 K_a - Coeficiente global de transferência de massa

Fonte: MARTINEZ MORENO (1947, 1948)

TRUJILLO-QUIJANO (1994) estudou o processo de desacidificação contínua para o óleo de palma com etanol 96%, em coluna empacotada à temperatura de 50°C. Foi realizado um pré-tratamento com álcool para degomar o óleo, no qual, para 1Kg de óleo foram adicionados 100 gramas de álcool e 5 gramas de celite, seguido de filtração. Foi utilizada uma coluna de vidro com 3 cm de diâmetro interno, 138 cm de comprimento, volume interno de 0,97 L e volume livre de 0,67 L. A coluna foi empacotada com espirais de vidro Witson de 4mm de diâmetro, correspondendo a 80% da altura total da coluna. Na parte superior da coluna, em 2/3 da da altura total, o álcool foi fase contínua, enquanto que, na parte inferior, o óleo foi fase contínua. Para a relação etanol/óleo de 1,78/1, o número de estágios teóricos calculado foi de 3,5 e a altura equivalente de estágio teórico foi de 0,39/estágio, para uma vazão de óleo de 4,7 mL/minuto e de álcool de 9,7 mL/minuto. Os resultados estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Desacidificação contínua de óleo de palma com etanol

Relação etanol/óleo	Acidez (% p/p)			Rendimento óleo neutro (%)
	Óleo inicial	Óleo refinado	Extrato	
0,44/1	1,74	1,00	34	-
	3,65	2,00	51,5	97
0,87/1	1,74	0,50	32	-
	3,65	0,60	46	93,5
	8,65	1,10	52	-
1,78/1	1,74	0,20	22	-
	3,65	0,20	33,2	89,5
2,1/1	8,65	0,20	42	-
3,57/1	1,74	0,05	16	-
	3,65	0,05	21,8	83,4

- não determinado

Fonte: TRUJILLO-QUIJANO (1994)

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

3.1.1 Matéria-prima

3.1.1.1 Óleo de Milho Bruto

Ao longo do experimento foram recebidas amostras de óleo de milho bruto, de diversas empresas refinadoras, em lotes que variaram de 5 a 50 litros. Aproximadamente 160 litros foram fornecidos ao longo de dois anos pela Refinadora de Óleos Brasil, de São Caetano do Sul - S.P., um lote de 50 litros foi fornecido pela Refinações de Milho Brasil, de Mogi-Guaçu, S.P. Outro lote de 25 litros foi fornecido por uma empresa sediada no Paraná. O óleo de milho bruto utilizado possuía conteúdos máximos de 400 ppm de fósforo e de 8% de ácidos graxos livres.

3.1.2 Insumos de Processo

3.1.2.1 Insumos para a extração líquido-líquido

a) Etanol hidratado com 5,83 e 5,84% de água (p/p), num volume total de 200 litros, foi fornecido pela Usina Ester de Cosmópolis, S.P. Etanol anidro comercial com 0,60 e 0,77% de água (p/p) foi adquirido em supermercado.

3.1.2.2 Insumos para o pré-tratamento do óleo de milho bruto

a) Ácidos láctico (85%), fosfórico (85%) e cítrico p.a.

b) Hidróxido de Sódio p.a.

c) Terras branqueadoras ativadas disponíveis no mercado brasileiro: Tonsil Optimun® e Tonsil Supreme® da Química Sumex, México; Pure Flo B-80® da Oil Dri, Chicago, IL, USA; Argitex® da Eucatex, Brasil; Fulmont Premiere® e Fulmont AA® da Fulmont Terras Ativadas, Brasil.

d) Sílicas ou auxiliares do processo de branqueamento, Trisyl®300 e Trisyl®3000 produzidas pela W.R. Grace Co., Cincinnati, Ohio, USA.

e) Ácido silícico p.a.

3.1.3 Reagentes

Todos os reagentes utilizados nas análises químicas foram de grau p.a.

Os padrões de ésteres metílicos da cromatografia gasosa foram da NU CHECK, Prep. Inc., Elysian, MN, USA.

Os padrões cromatográficos de ácido oleico e trioleína foram adquiridos da SIGMA Chemical Company, St. Louis, Missouri, USA e mono e dioleína da NU CHECK.

3.1.4 Equipamentos

3.1.4.1 Coluna de Discos Rotativos (RDC)

A coluna de extração líquido-líquido com discos rotativos foi baseada no modelo modificado de TAMBOURGI (1989), sem chicanas e com discos perfurados, que foi utilizado por COIMBRA (1991). O desenho do distribuidor da alimentação foi otimizado para dispersar a fase oleosa de alta viscosidade. A coluna utilizada consistia de três tubos de vidro no corpo central e duas partes de vidro em semi-círculo com várias saídas de boca esmerilhada, colocadas nas extremidades da coluna. O equipamento foi dividido em três partes: a zona de extração ou região central onde foram instalados os discos perfurados, acima desta, a região da fase alcoólica onde encontravam-se o distribuidor de óleo e a saída de extrato e a parte inferior ou região de separação das fases, onde encontravam-se a interface óleo/álcool, o distribuidor de álcool e a saída de óleo refinado (Figura 03). A altura total entre as saídas de extrato e refinado foi de 74 cm. A zona de extração possuía 31 cm de altura e 5 cm de diâmetro interno com um eixo central preso a um motor, onde foram conectados as pás e os discos em número de oito e seis, respectivamente, visando promover a dispersão e o contato entre as fases. O motor do agitador utilizado foi da JANKE & JUNKEL modelo RW 18S6, IKA WERK GmbH, Germany. As partes de vidro foram unidas entre si através de anéis de borracha para contato e presilhas. Discos de teflon perfurados foram colocados entre os anéis de borracha para servir de guia para o eixo da agitação e como

redistribuidores. O distribuidor da alimentação foi idealizado para introduzir gotículas de óleo em toda área de seção transversal da coluna. Esse distribuidor consistia de um tubo plástico semi-rígido, com diâmetro interno de 5 mm, perfurado em toda sua extensão, tendo as duas extremidades ligadas a conexão em Y, conectado perpendicularmente e em volta do eixo central (Figura 04). O distribuidor de álcool possuía uma chapa de teflon perfurada de 4 cm de diâmetro em suporte de aço inoxidável ligado a um tubo também de metal, conectado na parte inferior e ao centro da coluna, para fornecer fluxo de solvente em contracorrente. A coluna foi equipada com duas bombas peristálticas Masterflex Cole Parmer Instrument Co., Chicago, IL, para controle do fluxo de entrada das fases na coluna, que variou na faixa de 7 a 40 gramas/minuto. As tubulações de entrada e saída das fases da coluna consistiam em tubos de borracha de 5 mm de diâmetro interno. O controle de temperatura de processo foi realizado por banho termostático JULABO HC e JULABO 5 da JULABO Labortechnik GmbH, Germany, ligado ao reservatório óleo e ao trocador de calor. Foi utilizado como reservatório de óleo um frasco encamisado colocado sobre uma placa de agitação, para promover homogeneização de temperatura. A temperatura do álcool foi condicionada por trocador de calor conectado ao banho termostático. O volume interno total da coluna e da zona de extração constavam de, aproximadamente, 1,45 e 0,59 litros, respectivamente. Os discos de PVC com 2 mm de espessura e 48 mm de diâmetro, utilizados na região de extração, possuíam 18 e 6 furos de 5mm e 4 mm de diâmetro, distribuídos pelo disco, de modo a se atingir 20 e 4% de área livre de escoamento, respectivamente. As pás testadas possuíam 25 mm de comprimento e 10 mm de largura.

3.1.4.2 Unidades de refino

a) Unidade de degomagem, neutralização alcalina, lavagem e branqueamento com vaso encamisado de 2 e 6 litros, equipada com banho termostático MGW LAUDA RCS e RC6 para controle de temperatura e com agitadores movidos a ar comprimido. As gomas e a borra foram separadas por centrifuga descontínua refrigerada HERAEUS Sepatech Suprafuge que opera até 10.000 rpm. No branqueamento a terra foi separada por filtração no filtro de aço inox e o vácuo foi suprido pela unidade de vácuo.

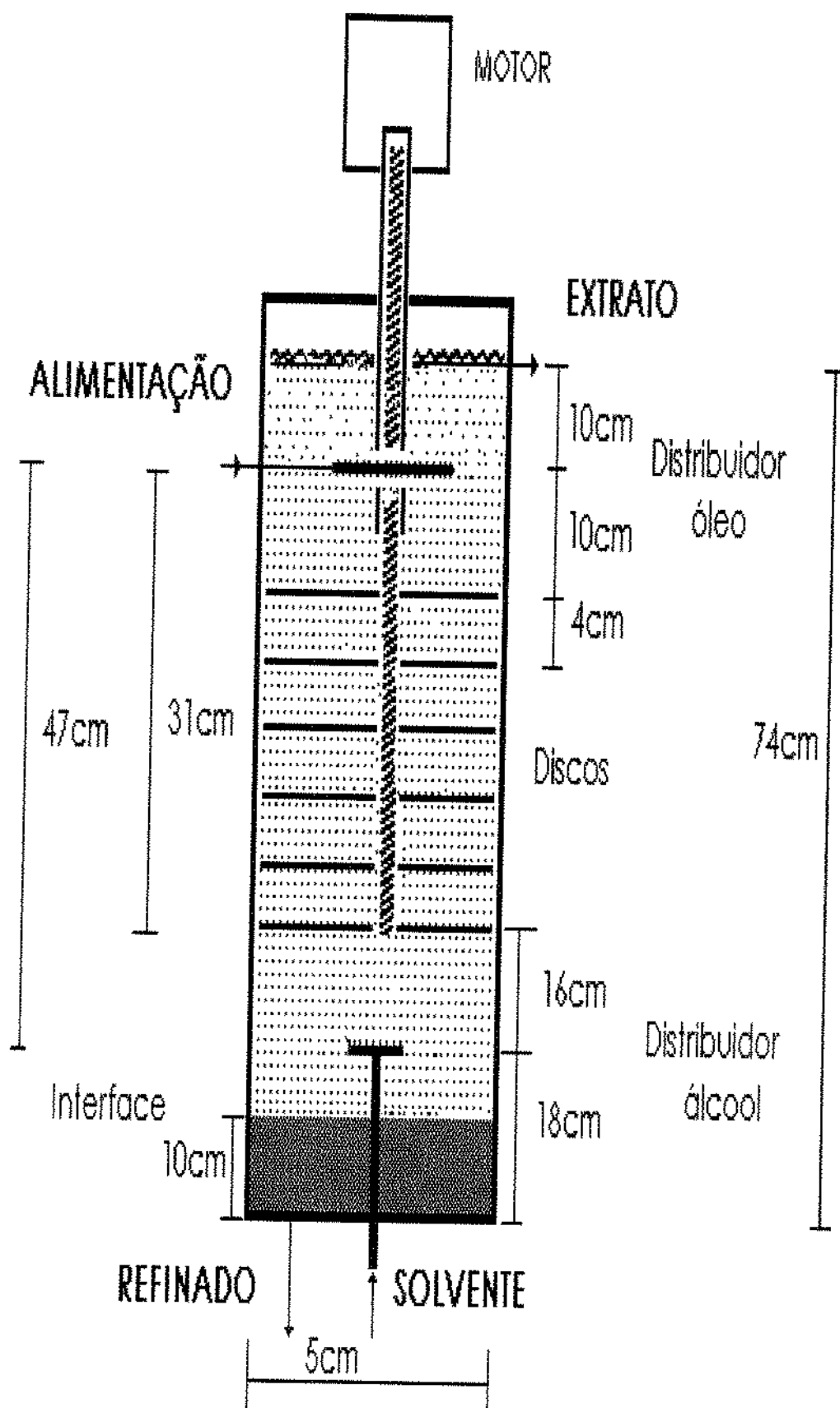


Figura 03. Esquema de funcionamento do RDC na desacidificação de óleo de milho com etanol

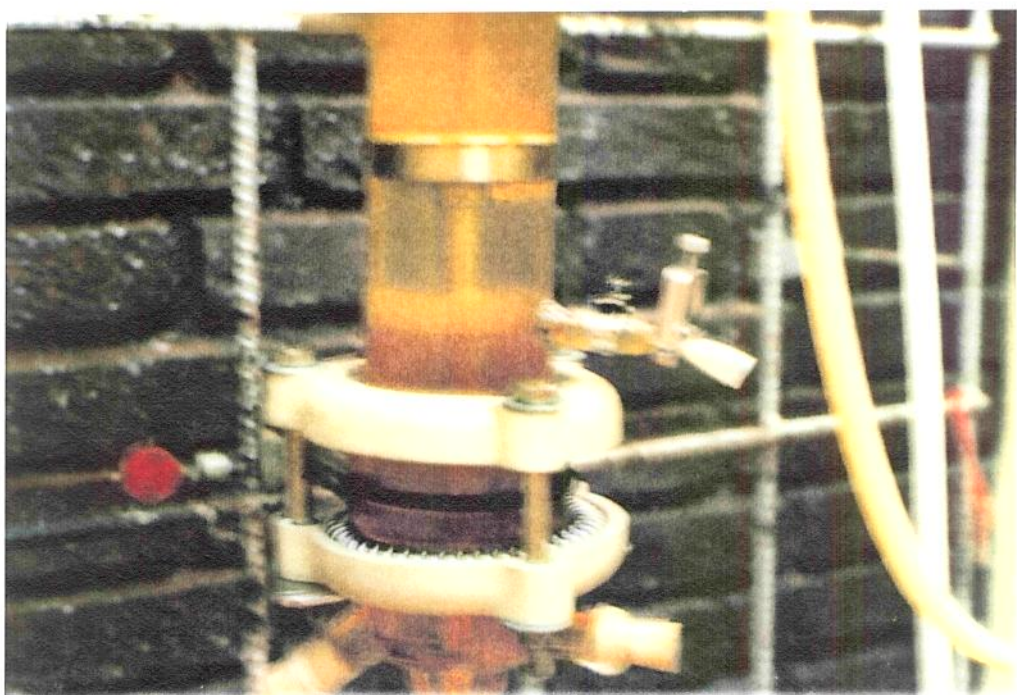


Figura 04. Distribuidor da alimentação e do solvente para o RDC e interface álcool/óleo

- b) Filtro de aço inox encamisado de 2 litros com suporte de placa perfurada para colocar o papel. Equipado com banho termostático HAAKE D8 e HAAKE G e bomba de vácuo de diafragma Vacuubrand GmbH, Germany, Tipo ME2C.
- c) Unidade de vácuo para planta piloto com bomba de vácuo Edwards 18 dois estágios, medidor de vácuo digital e banho termostático para resfriamento MGW LAUDA RCS E RC20, para evitar entrada de vapor ou líquido dentro da bomba.
- d) Unidade de winterização com vaso de vidro encamisado de 2 litros, programador de temperatura MGW Lauda PM351, banho termostático MGW Lauda RCS e RC20 e agitador movido a ar comprimido. As ceras foram separadas no filtro de aço inox.
- e) Unidade descontínua de desodorização/destilação com vaso de vidro de 2 litros imerso em banho com óleo térmico. O sistema de geração de vapor consistia em manta de aquecimento, com balão de fundo redondo conectado ao destilador e a um condensador. O vapor, antes de entrar no vaso, circulava pelo óleo térmico, por tubulação de metal. O vapor entrava no reator através de uma bomba mamute, para promover contato entre o óleo e o vapor. O vácuo foi suprido pela unidade de vácuo. O destilado foi coletado em balão conectado a dois trocadores de calor, para resfriamento (Figura 05).
- f) Unidade de degomagem e lavagem em escala de laboratório com banho termostático MGW Lauda RMT e motor do agitador movido a ar comprimido. Béquer com óleo bruto foi colocado e preso dentro do banho e ao agitador foi conectado haste com hélice. A separação das gomas foi realizada na centrífuga descontínua Sigma 2D Laborzentrifugen GmbH, Germany, que opera até 4.500 rpm.
- g) Unidade de secagem e branqueamento em escala de laboratório na qual foi utilizado um kitassato com rolha e termômetro, ligado a trompa de vácuo. O sistema, imerso em banho maria da IKA WERK com aquecimento e agitação, foi monitorado por termômetro de contato.

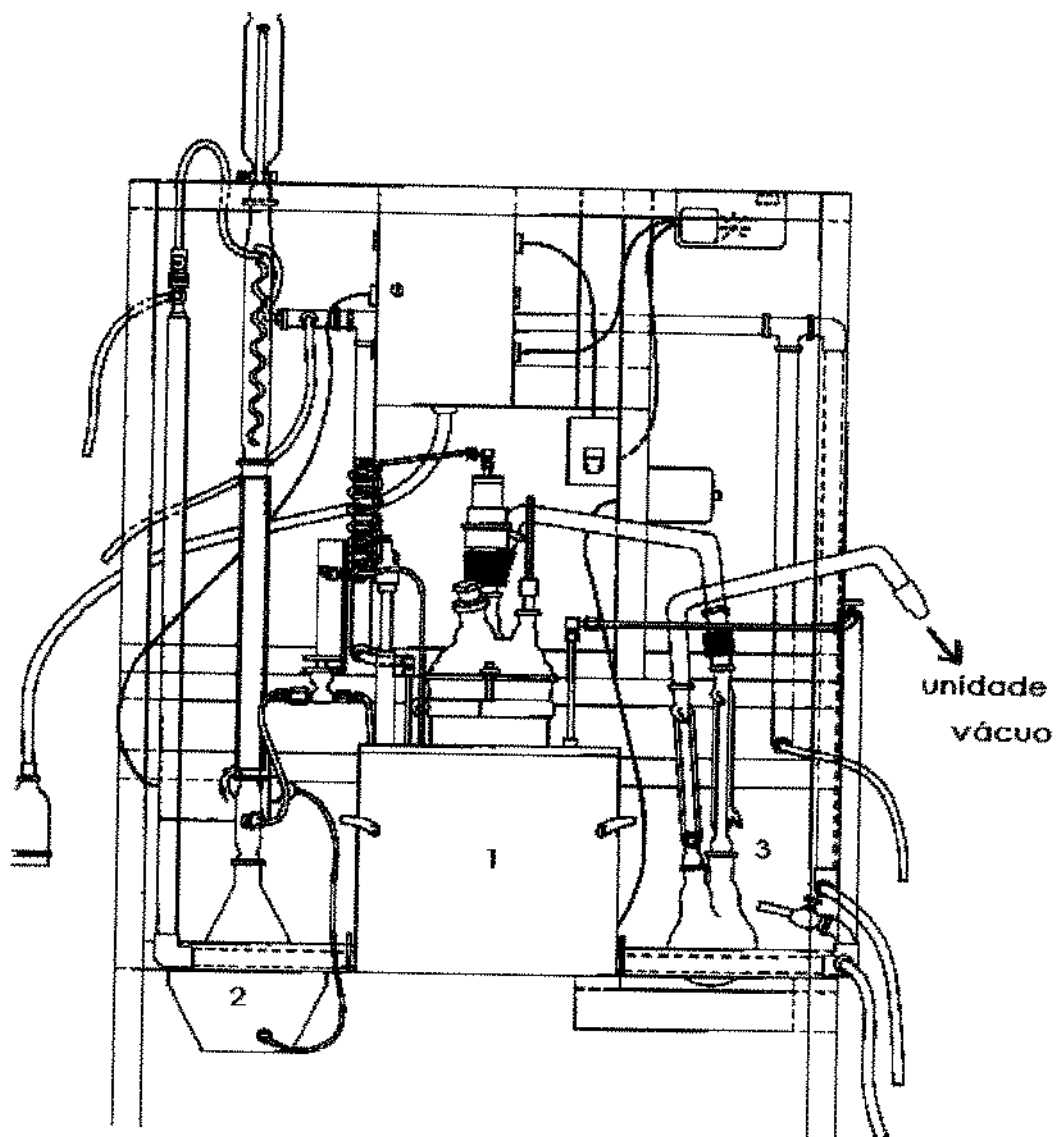


Figura 05. Unidade de desodorização/destilação

1 - Vaso para desodorização imerso em banho térmico

2 - Sistema de geração de vapor

3 - Coletor do destilado

3.1.4.3 Instrumentação analítica

- a) Cromatógrafo gasoso PERKIN ELMER Modelo Sigma 3B com detector de ionização de chama e Integrador PERKIN ELMER modelo LCI 100 .
- b) Espectrofotômetro UV/Vis PERKIN ELMER modelo Lambda 3, faixa de 190 a 900 nm.
- c) Cromatógrafo latroscan MK 5 TLC/FID Analyser, com aplicador de amostra modelo SES3202/IS 01, computador TRILAB 2000, impressora Trivector, estufa ROD DRYER TK5 e lâmpada ROD VIEWER, da IATRON Laboratories Inc., Japan.
- d) Tintômetro Lovibond Modelo E
- e) Bureta automática Dosimat 655 - Metrohm Herisau
- f) Bureta automática para Karl Fischer - Metrohm

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Extração líquido-líquido

3.2.1.1 Desacidificação de óleo de milho pelo processo contínuo em coluna de discos rotativos (RDC)

Para estudo do processo de desacidificação de óleo de milho com etanol hidratado (5,83% p/p de água) em coluna de discos rotativos foi necessário inicialmente:

- a) adaptar o desenho do distribuidor para dispersar de fase oleosa de alta viscosidade.
- b) adequar a matéria-prima para alimentação da coluna através de pré-tratamento que envolveu as etapas de degomagem e branqueamento do óleo de milho bruto.

c) determinar as condições operacionais do RDC através de escolha entre as fases dispersa e contínua, seleção entre pás e discos na região de extração e área livre de escoamento dos discos.

d) estudar as condições de equilíbrio entre óleo de milho branqueado e etanol anidro e hidratado, para selecionar o solvente e a temperatura e para calcular a eficiência do processo;

e) comparar como matéria-prima de alimentação da coluna, os óleos degomados por diversos processos e óleo branqueado.

Estabelecidas as condições operacionais e após a seleção do solvente e da matéria-prima da alimentação, foram estudadas como variáveis de processo: a velocidade de agitação de zero a 300 rpm, temperatura de extração de 24 a 32°C, a relação alimentação/solvente de 0,5/1, 1/1 e 3/1, vazão de alimentação de 10 a 50 gramas/minuto, vazão de solvente de 6 a 50 gramas/minuto, acidez inicial do óleo de 0,96 a 7,74% e discos com área livre de escoamento de 4 e 20%.

3.2.1.2 Determinação de dados de equilíbrio para o sistema óleo de milho - etanol - ácidos graxos livres

Foram determinados dados de equilíbrio para o sistema óleo de milho branqueado com acidez de 1,04 a 4,30% e etanol anidro (0,60 e 0,77% p/p de água) e hidratado (5,83 e 5,84% p/p de água), à temperatura de 30 e 40°C. Em um erlenmeyer de boca esmerilhada, o óleo de milho e o álcool foram pesados para se obter as relações óleo/solvente de 0,5/1, 1/1, 2/1 e 3/1. O sistema foi mantido sob agitação vigorosa por 15 minutos, dentro de um banho termostático com temperatura controlada. Após esse tempo de contato, esperou-se 24 horas para separação das fases, ainda em banho termostático. A fase leve ou fase alcoólica foi chamada de fase superior, enquanto que a fase oleosa foi chamada de fase inferior ou fase pesada. As fases foram coletadas com seringa hipodérmica. O álcool da fase superior foi removido em rotavapor e sob corrente de nitrogênio, a fim de se determinar a quantidade de extrato seco, sua composição por cromatografia de TLC FID e acidez pelo método da AOCS (Ca 5a 40). O solvente da fase inferior foi removido em estufa de circulação de ar por 2 horas, a 60°C, para se determinar a

quantidade de álcool foi solubilizado pelo óleo e a acidez final do óleo refinado (Método AOCS Ca 5a 40).

3.2.1.3 Operação da coluna de discos rotativos

A coluna foi preenchida, através de bomba peristáltica, com etanol hidratado chamado de solvente ou fase contínua, entrando na parte inferior da coluna através de distribuidor de solvente. A seguir, acionou-se a bomba peristáltica da alimentação ou fase dispersa (óleo ou óleo com 6 a 8% de álcool), que passando através do distribuidor de óleo, entrou na parte superior da coluna. Quando o óleo atingiu a posição escolhida como interface, acionou-se a agitação e cronometrou-se o tempo de operação. O óleo, após percolar pela região de extração, foi coletado como fase de óleo refinado, na parte inferior da coluna. O fluxo de saída da fase de óleo refinado foi controlado através de válvula manual, de modo a manter fixa a altura da interface. O solvente, devido a diferença de densidade, subiu pela região de extração, saindo na parte superior da coluna, em posição acima da entrada da alimentação, como fase de extrato (Figura 03). A saída da fase de extrato da coluna, por sua vez, foi por gravidade e dependente da vazão da fase de refinado. O tempo de operação da coluna foi determinado analisando-se amostras de refinado, atingindo-se o regime permanente, após os 30 minutos. Todos os ensaios foram realizados com um tempo total de 60 minutos de operação da coluna. Amostras de refinado foram coletadas a cada 10 minutos e a vazão de saída de refinado foi calculada a partir da média de seis determinações, através de pesagem. A vazão da fase de extrato foi calculada a partir da média de quatro determinações, por pesagens realizadas ao longo do período de operação da coluna. A composição da fase de refinado foi realizada na amostra coletada entre 50 e 60 minutos de operação. Enquanto que a fase de extrato foi colecionada a partir dos 30 minutos de operação. As fases de óleo refinado e extrato sofreram o mesmo tratamento relatado no item 3.2.1.2. A velocidade de agitação do eixo foi medida com tacômetro. A temperatura de extração foi assumida como sendo a temperatura de saída da fase de óleo refinado.

3.2.2 Técnicas de refino

A degomagem e o branqueamento do óleo de milho bruto foram otimizados a fim de se reduzir o conteúdo de fósforo no óleo branqueado para valores abaixo de 5

ppm, para ser utilizado no refino físico e na extração líquido-líquido. Os processos de refino químico e físico foram realizados para se comparar os óleos obtidos com aqueles da desacidificação com solvente.

O processo de refino químico envolveu etapas de neutralização alcalina do óleo de milho bruto, omitindo-se a etapa de degomagem, seguido de lavagem, secagem, branqueamento, winterização e desodorização.

No refino físico foram realizadas etapas de degomagem, branqueamento, winterização e desodorização/destilação.

3.2.2.1 Degomagem

Foram estudadas as condições da degomagem do óleo de milho bruto, em escala de laboratório (até 600 gramas) e de planta piloto (até 6 kg), com diversos agentes de degomagem: água, ácidos cítrico, fosfórico e láctico e citrato, lactato e hidróxido de sódio. Foram realizadas modificações no processo de degomagem total DIJKSTRA & Van OPSTAL (1987, 1989). A temperatura de degomagem foi estudada para se verificar possível redução de ceras. A degomagem com álcool foi estudada como alternativa após a degomagem com água e após o branqueamento.

a) Degomagem com água: adicionou-se de 0,5 a 2% (p/p) de água ao óleo bruto, deixando-se em contato, sob agitação por 30 minutos, nas temperaturas de 10, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60 e 70°C. Centrifugou-se a 4500 rpm por 10 minutos, quando o teste foi em escala de laboratório e a 7000 rpm por 10 minutos nos ensaios em planta piloto.

b) Degomagem com ácido fosfórico em escala de laboratório: ao óleo bruto foi adicionado H_3PO_4 (85%), em concentração de 0,01 a 0,1% (p/p) deixando-se em contato, sob agitação por 15 minutos, em seguida adicionou-se 2% (p/p) de água, deixando-se por tempo adicional de contato de 15 minutos, à temperatura de 70°C. Centrifugou-se a 4.500 rpm por 10 minutos. Em seguida, a fim de se eliminar o ácido, lavou-se com 0,5 a 2,0% (p/p) de água a 70°C, sob agitação por 30 minutos e centrifugou-se a 4.500 rpm por 10 minutos. Em seguida, o óleo foi seco e branqueado com 1 a 2% (p/p) de Tonsil Optimun FF, de 90 a 110°C por 30 minutos.

- c) Degomagem com ácido fosfórico em escala de planta piloto: ao óleo bruto foi adicionado H_3PO_4 (85%), em concentração de 0,05% (p/p), deixando-se em contato sob agitação por 15 minutos, em seguida adicionou-se 2% (p/p) de água, deixando-se por tempo adicional de contato de 15 minutos, à temperatura de 30°C. Centrifugou-se a 7000 rpm por 10 minutos.
- d) Degomagem com ácidos cítrico e láctico e lactato, citrato e hidróxido de sódio: adicionou-se o agente de degomagem ao óleo bruto, em concentração de 0,05 a 0,2% (p/p), deixando-se em contato, sob agitação por 15 minutos, nas temperaturas de 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 70°C. Em seguida, adicionou-se 2 a 2,5% de água, deixando-se em contato por tempo adicional de 15 minutos. Em alguns casos, a água foi adicionado junto com o agente de degomagem, com tempo de contato de 30 minutos. Centrifugou-se a 4500 rpm por 10 minutos, quando o teste foi em escala de laboratório e a 7000 rpm por 10 minutos, em planta piloto.
- e) Degomagem seca: ao óleo parcialmente degomado com água, com ou sem secagem, adicionou-se ácido fosfórico (85%), cítrico (50%) ou láctico (85%), em concentração de 0,01 a 0,1% (p/p), mantendo-se sob agitação por 30 minutos, à temperatura de 30 ou 70°C. A seguir, adicionou-se de 0,5 a 2% (p/p) de terra branqueadora sob vácuo, mantendo-se em contato por 30 minutos, na faixa de temperatura de 90 a 110°C. A seguir, procedeu-se a filtração.
- f) Degomagem pelo processo de degomagem total, de acordo com DIJKSTRA & Van OPSTAL (1987, 1989), com as seguintes modificações: adicionou-se ácido cítrico, fosfórico ou láctico ao óleo bruto, em concentração de 0,05 a 0,50% (p/p), deixando-se em contato de 15 a 60 minutos, nas temperaturas de 10 ou 30°C. Em seguida, adicionou-se NaOH em quantidade estequiométrica, em relação ao ácido adicionado, ou até 0,2% (p/p de óleo), deixando-se em contato de 3 a 7 minutos. Finalmente, adicionou-se a água, com tempo adicional de contato de 5 a 15 minutos. Em alguns casos, o NaOH e a água foram adicionados juntos, com tempo de contato de 15 a 25 minutos, enquanto que em outros casos, o ácido, a base e a água foram adicionados em conjunto, com tempo de reação de 30 minutos. Centrifugou-se apenas uma vez a 4500 rpm por 10 minutos, quando o teste foi em escala de laboratório e a 7000 rpm por 10 minutos, em planta piloto (Figura

06). O processo de degomagem total, também foi aplicado para óleo degomado, com adição de 0,01% (p/p) de ácido fosfórico ao óleo, com 15 minutos de contato, sob agitação, à temperatura de 70°C, seguido da adição estequiométrica de NaOH 2N (em relação ao ácido adicionado), deixando-se em contato mais 15 minutos. A centrifugação foi omitida e o óleo foi branqueado em seguida, com 2% (p/p) de terra branqueadora, na faixa de temperatura de 90 a 100°C por 30 minutos.

g) Degomagem com álcool: ao óleo degomado com água ou ao óleo branqueado foi adicionado 8% de álcool (p/p). Após 15 minutos de contato sob agitação à temperatura ambiente, o óleo foi filtrado em celite, sob vácuo, para remover fosfatídios que se insolubilizaram no álcool.

3.2.2.2 Branqueamento

Antes de ser branqueado o óleo degomado foi submetido a um destes três processos: secagem sob vácuo, na faixa de temperatura de 60 a 100°C por 30 minutos, tratamento com sílica ou degomagem seca.

O branqueamento foi realizado, sob vácuo, na faixa de temperatura de 90 a 110°C, com diversas terras branqueadoras ativadas em concentração de 0,5 a 2% (p/p) de óleo, por 30 minutos de contato, sob agitação. Foi estudada a eficiência de mistura das diversas terras branqueadoras e também de adição de 0,5% (p/p) de sílica Trysil3000 junto com a terra. Na planta piloto, o vácuo para a secagem e branqueamento foi menor que 10 mbar.

a) Tratamento com sílica: ao óleo degomado por diversos processos foi adicionada sílica Trysil300, Trysil3000 ou ácido silícico, nas concentrações de 0,1 e 0,2% (p/p de óleo), nas temperaturas de 60, 70 e 80°C, deixando-se em contato por 15 e 30 minutos, sob agitação, com ou sem vácuo. A eficiência da sílica foi comparada quando quantidades calculadas de água, ácido cítrico e hidróxido de sódio foram adicionadas ao óleo degomado, antes da adição da mesma (Figura 07).

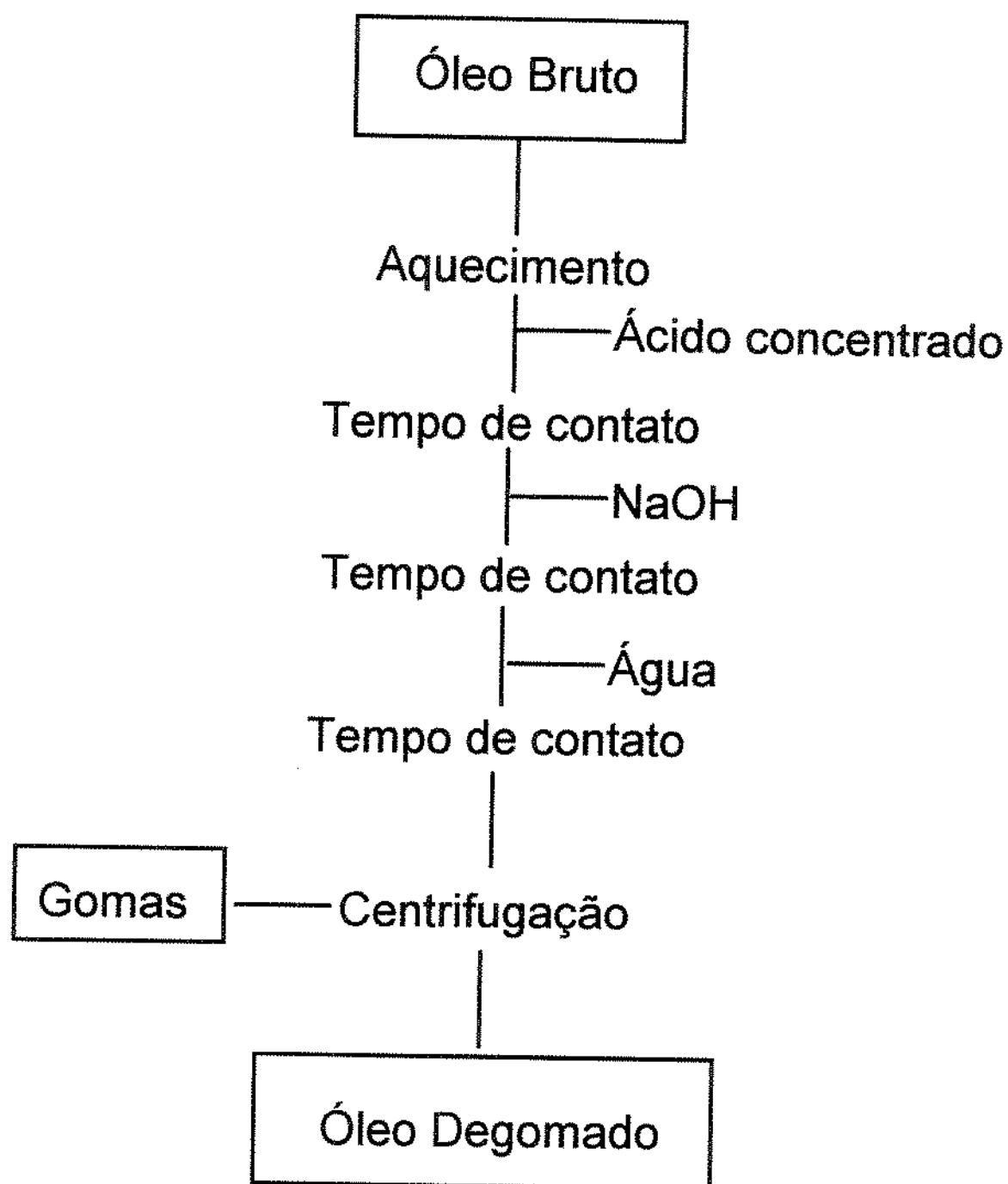


Figura 06. Fluxograma do processo de degomagem total modificado para o óleo de milho bruto.

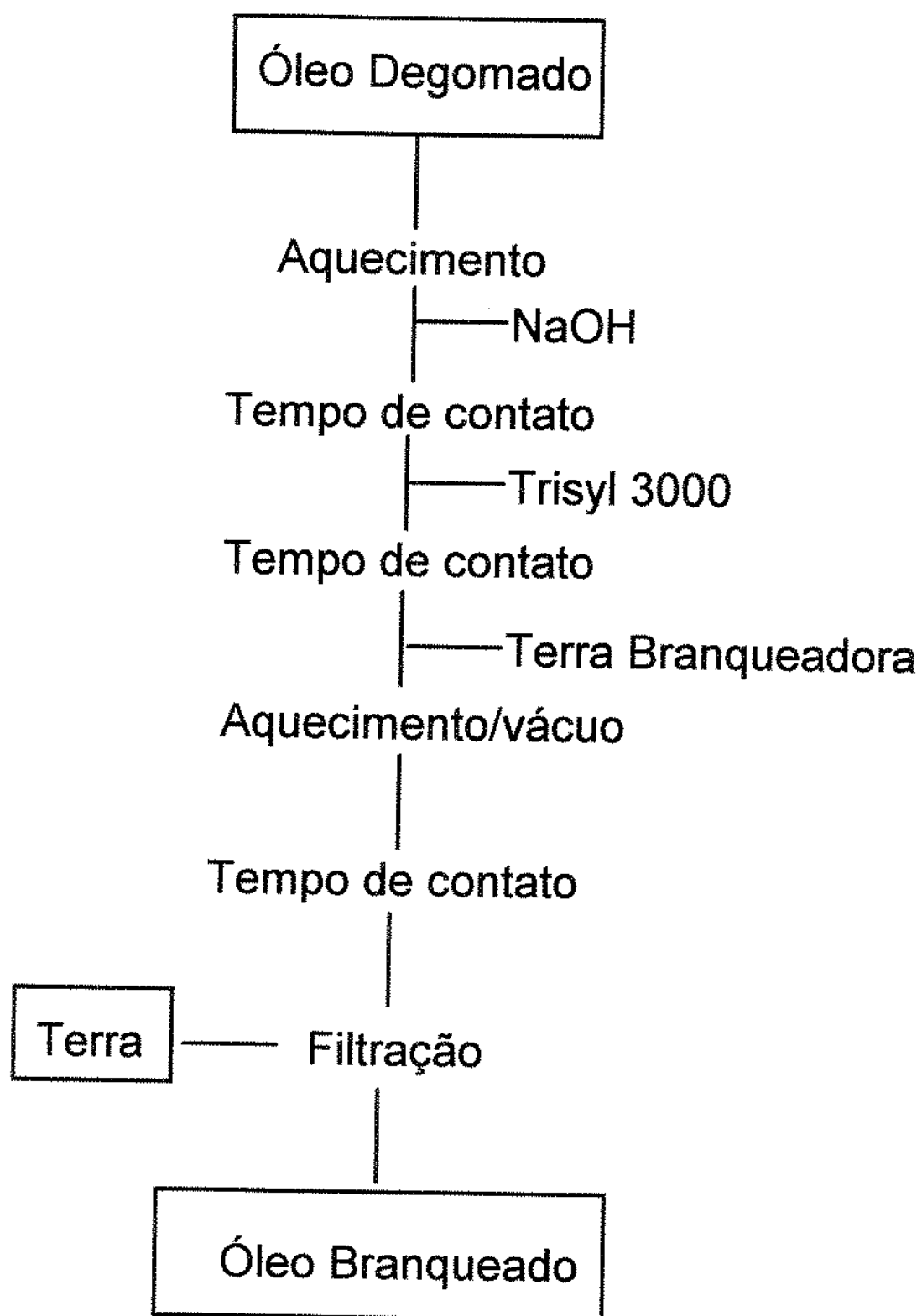


Figura 07. Fluxograma do processo de tratamento com Sílica antes do branqueamento

3.2.2.3 Winterização

A winterização do óleo de milho branqueado foi realizada à temperatura final de 0 ou 5°C, com baixa agitação. O tempo para resfriamento gradual até a temperatura final de winterização variou de 10 a 15 horas e o tempo de residência para crescimento dos cristais foi de 10 e 20 horas. As ceras foram separadas por filtração, sob vácuo, à temperatura de 10°C.

3.2.2.4 Neutralização alcalina

Quantidade calculada de NaOH para neutralizar os ácidos graxos livres, dissolvida em 4% de água (p/p de óleo), foi adicionada ao óleo bruto, sob agitação, à temperatura de 40°C, mantendo-se em contato por 15 minutos. A centrifugação foi a 7000 rpm por 10 minutos. O óleo neutralizado foi lavado com água, sob agitação à temperatura de 70°C, até que todo sabão fosse eliminado. Em seguida, foi seco a 70°C por 30 minutos, sob vácuo de 1 mbar e branqueado com 1% de Tonsil Optimun FF a 100°C, por 30 minutos.

3.2.2.5 Desodorização/destilação

Óleo de milho branqueado ou winterizado foi submetido ao processo de desodorização/destilação com arraste de vapor, nas temperaturas máximas de 240 e 250°C, sob vácuo de 7 a 18 mbar, com tempo de residência que variou de 1 a 3 horas.

3.2.3 Determinações químicas

3.2.3.1 Composição do extrato após evaporação do álcool

A composição do extrato seco obtido do ensaio de equilíbrio e da desacidificação em coluna de discos rotativos, foi determinada através de técnica cromatográfica conhecida como TLC FID no cromatógrafo latroscan, na qual a fase estacionária é uma vareta ou "rod" de sílica ou alumina e a detecção dos compostos ocorre através de detector de ionização de chama. Descrição detalhada da técnica foi realizada por RANNÝ (1987). Foi utilizada vareta de sílica SII da IATRON, sem impregnação, ativada por passagem pela chama. A velocidade de queima foi de 30 segundos. As amostras de extrato foram diluídas em tolueno numa concentração de 50 a 150 mg/10mL com aplicação de 1 µL, através de aplicador

automático. O sistema de eluição utilizado foi hexano - éter etílico - ácido acético (42:18:0,6). As cubas foram saturadas por tempo mínimo de 1 hora. A grade com 10 varetas foi colocada na cuba e a visualização da eluição foi feita com ajuda de lâmpada adequada. Quando a frente do solvente atingiu a posição 0,9 na régua da grade, a mesma foi colocada em estufa para evaporar o solvente, sob vácuo. A velocidade de queima das varetas com as amostras foi de 30 segundos, com fluxo de ar de 2 L/minuto e fluxo de hidrogênio de 160 mL/minuto. A composição do extrato, em ácidos graxos livres, triglicerídios e diglicerídios foi determinada através de comparação dos tempos de retenção com padrões. O processo de integração foi de vale a vale. A quantificação foi realizada através de construção de curvas de calibração com padrões externos de ácido oleico, trioleína e dioleína. As equações obtidas, por regressão linear, com os padrões foram:

$$\mu\text{g trioleína} = 0,1819\text{Área} + 0,5594 \text{ (R} = 0,9989\text{)}$$

$$\mu\text{g ácido oleico} = 0,2119\text{Área} + 0,3833 \text{ (R} = 0,9997\text{)}$$

$$\mu\text{g dioleína} = 0,2084\text{Área} + 0,3127 \text{ (R} = 1,0\text{)}$$

3.2.3.2 Composição de ácidos graxos de óleo de milho

Composição dos ésteres metílicos foi realizada por cromatografia gasosa em coluna de aço inox de 4 metros x 1/8", empacotada com 10% de Silar 10C em Chromosorb W HP de 100/120 mesh. O fluxo de nitrogênio foi de 25 mL/minuto, a temperatura do injetor e detector de 225°C, a temperatura da coluna de 175°C e o volume de amostra de 1 a 3 µL. Os ésteres metílicos foram preparados de acordo com o método de HARTMAN & LAGO (1973). A quantificação foi realizada pelo somatório direto das áreas e o tempo de retenção dos picos foi comparado com padrões.

3.2.3.3 Determinação do conteúdo de diglicerídios

Os óleos brutos e branqueados que foram utilizados como matéria-prima da extração líquido-líquido sofreram separação de lipídios neutros e polares em cromatografia de coluna de acordo com o método oficial da IUPAC (2.507), com

as seguintes modificações: A sílica gel G (70 - 230 mesh) ASTM MERCK artigo 7734, foi seca a 160°C por 4 horas. A água foi adicionada à sílica para ajustar o conteúdo de umidade em 5%, deixando-se em contato sob agitação por 1 hora. A coluna foi empacotada com 25 gramas de sílica para 1 grama de amostra. A sílica foi transferida para a coluna com o auxílio da mistura de solventes. A amostra foi solubilizada pela mesma mistura e transferida para coluna. Os lipídios neutros foram eluídos com 250 mL dessa mistura, éter de petróleo (40 - 60°C) - éter etílico (87+13) e os lipídios polares, com 150 mL de éter etílico. Os polares foram coletados e o solvente removido em rotavapor e sob corrente de nitrogênio. A composição dos lipídios polares foi determinada por cromatografia de TLC FID, nas mesmas condições de análise do extrato e o conteúdo de diglicerídios do óleo de milho bruto e branqueado foi recalculado.

3.2.3.4 Metodologia analítica de monitoramento de processo:

- a) Conteúdo de ácidos graxos livres expresso em percentagem de ácido oleico - Método AOCS Ca 5a - 40 (1989)
- b) Teor de Fósforo de acordo com as modificações realizadas por ANTONIASSI & ESTEVES (1994) no Método AOCS Ca 12 - 55 (1989)
- c) Cor Lovibond em cubeta de 5 1/4" - Método AOCS Cc 13b - 45 (1989)
- d) Teste de Frio - Método AOCS Cc 11 - 53 (1989)
- e) Índice de Peróxido - Método AOCS Cd 8 53 (1989)
- f) Teor de água no óleo e no álcool pelo método de Karl Fischer - Método AOCS Ca 2e 55 (1989)

3.2.4 Métodos de cálculo

3.2.4.1 Cálculo de eficiência da coluna

a) A Eficiência E^* (Equação 1), definida por TREYBAL (1981), foi calculada para se comparar o processo contínuo com o equilíbrio óleo de milho-etanol, determinado no processo descontínuo. Valores de E^* acima de 1, implicam que mais de 1 estágio de equilíbrio foi atingido pelo processo contínuo.

$$E^* = \frac{(X_f - X_r)}{(X_f - X_r^*)} \quad (1)$$

X_f é a fração mássica de ácidos graxos livres na alimentação

X_r é a fração mássica de ácidos graxos livres na fase de refinado

X_r^* é a fração mássica de ácidos graxos livres na fase de óleo ou fase inferior, em equilíbrio com a concentração de ácidos graxos livres na fase de extrato, na saída do equipamento.

A curva de concentração de ácidos graxos livres na fase de óleo e da fase de álcool, foi construída com dados obtidos na determinação do equilíbrio do óleo de milho branqueado - etanol hidratado - ácidos graxos livres, à temperatura de 30°C (Figura 08).

Os valores de X_f e X_r são obtidos do processo contínuo no RDC. Enquanto que o valor de X_r^* é calculado a partir do X_e , fração de ácidos graxos livres no extrato. Com o auxílio da curva da figura 08, a partir do valor de X_e , encontramos o X_r^* , que seria a fração de ácidos graxos livres no refinado em equilíbrio com a concentração no extrato.

Para que E^* seja maior que 1, o valor de X_r deve ser menor que X_r^* . Implicando, que nas condições utilizadas, o tempo de residência da fase dispersa na coluna foi suficiente para promover desacidificação superior ao que ocorreria no processo descontínuo.

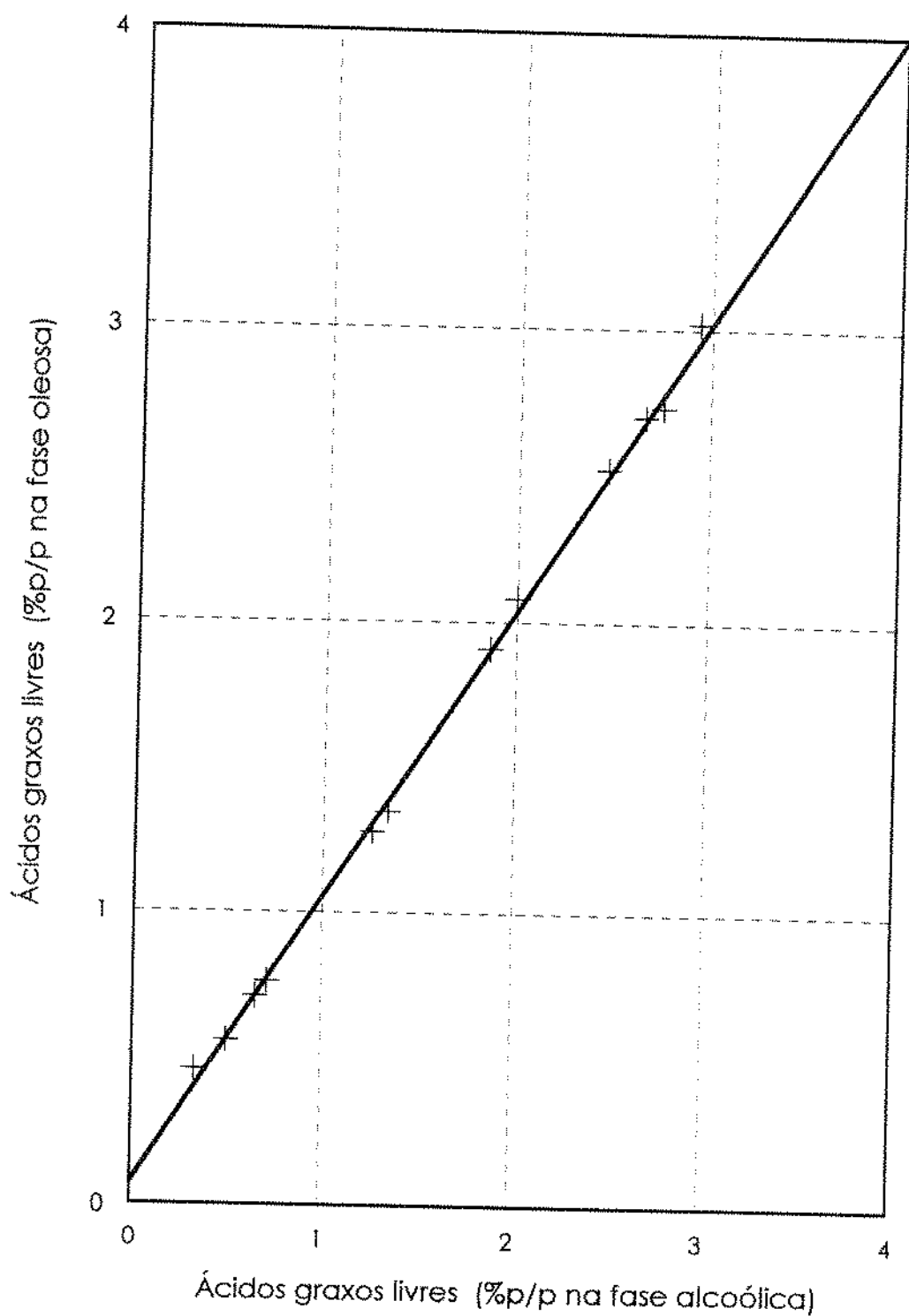


Figura 08. Coeficiente de distribuição no equilíbrio óleo milho - etanol hidratado - ácidos graxos livres à temperatura de 30°C (regressão linear)

b) A Eficiência E^{**} (Equação 2) foi definida como um índice de transferência de ácidos graxos livres, que representa a fração de ácidos graxos livres transferida, em relação ao seu conteúdo inicial.

$$E^{**} = \frac{[V_f.(100 - \%EtOH_f).\%AGLO_i] - [V_r.(100 - \%EtOH_r).\%AGLO_r]}{[V_f.(100 - \%EtOH_f).\%AGLO_i]} \quad (2)$$

V_f é a vazão de alimentação da coluna (g/min)

V_r é a vazão de saída de óleo refinado (g/min)

$\%EtOH_f$ = % (p/p) etanol solubilizado na fase de alimentação

$\%EtOH_r$ = % (p/p) etanol solubilizado na fase de óleo refinado

$\%AGLO_i$ = % (p/p) ácidos graxos livres no óleo inicial (método AOCS Ca 5a 40)

$\%AGLO_r$ = % (p/p) ácidos graxos livres no óleo refinado (método AOCS Ca 5a 40)

3.2.4.2 Cálculo de erro experimental

a) O cálculo de erro no balanço de massa das fases de entrada e saída (Equação 3), foi realizado para medir a regularidade na operação da coluna. As vazões V_r e V_e são calculadas a partir de amostras coletadas ao longo do período de operação da coluna, mas não simultaneamente. Assim, valores de erro, abaixo de 10%, foram considerados aceitáveis, indicando que não ocorreram grandes oscilações nos fluxos de saída das fases, e conseqüentemente, na altura da interface óleo/álcool.

$$\% \text{ erro BM fases} = \frac{(V_f + V_s) - (V_r + V_e)}{(V_f + V_s)} \times 100 \quad (3)$$

BM - Balanço de massa

V_s é a vazão de entrada de solvente (g/min)

V_e é a vazão de saída de extrato (g/min)

b) O cálculo de erro no balanço de massa de ácidos graxos livres (Equação 4), foi realizado para monitorar o processo contínuo de desacidificação, tanto em relação ao bom controle das fases de saída, como em relação às análises realizadas. É um parâmetro resultante tanto do erro experimental como de operação do equipamento.

$$\% \text{Erro BM AGL} = \frac{V_f \cdot (100 - \% \text{EtOH}_f) \cdot \% \text{AGLOi} - V_r \cdot (100 - \% \text{EtOH}_r) \cdot \% \text{AGLOr} - V_e \cdot \% \text{ES} \cdot \% \text{AGLES}}{[V_f \cdot (100 - \% \text{EtOH}_f) \cdot \% \text{AGLOi}]} \times 100 \quad (4)$$

%ES = % (p/p) extrato obtido da fase alcoólica após evaporação álcool

%AGLES = % (p/p) ácidos graxos livres no extrato seco (método AOCS Ca 5a 40)

3.2.4.3 Cálculo de transferência de diglicerídios

A % de diglicerídios transferida (Equação 5) foi calculada a partir da vazão de saída de diglicerídios na fase de extrato, em relação a vazão de entrada dos mesmos na alimentação.

$$\% \text{ Diglicerídios transferida} = \frac{\% \text{ES} \cdot V_e \cdot \text{CdiES}}{V_f \cdot (100 - \% \text{EtOH}_f) \cdot \text{CdiOi}} \times 100 \quad (5)$$

CdiES = Concentração de diglicerídios no extrato seco por cromatografia de TLC FID

CdiOi = Concentração de diglicerídios no óleo inicial por cromatografia de TLC FID

3.2.4.4 Cálculo de perdas de triglicerídios

As perdas de triglicerídios (Equação 6) foram calculadas baseadas na vazão de saída de triglicerídios no extrato, em relação a vazão dos mesmos na alimentação.

$$\% \text{perdas triglicerídios} = \frac{\%ES \cdot V_e \cdot C_{triES}}{V_f \cdot (100 - \%EtOHf) \cdot C_{triOi}} \times 100 \quad (6)$$

C_{triES} = Concentração de triglicerídios no extrato seco por cromatografia de TLC FID

C_{triOi} = Concentração de triglicerídios no óleo inicial por cromatografia de TLC FID

3.2.4.5 Rendimento em óleo

O rendimento em óleo (Equação 7) do processo de desacidificação no RDC foi calculado pela relação entre vazão de refinado e vazão de alimentação. Trata-se de um parâmetro que avalia a remoção de ácidos graxos livres, diglicerídios e as perdas de triglicerídios.

$$\% \text{Rendimento em óleo} = \frac{[V_f \cdot (100 - \%EtOHf)] - [V_e \cdot \%ES]}{[V_f \cdot (100 - \%EtOHf)]} \times 100 \quad (7)$$

3.2.4.6 Análise estatística dos resultados do processo contínuo de desacidificação por solvente

Os dados obtidos para a desacidificação em coluna de discos rotativos foram analisados por Regressão Linear Múltipla (STATGRAPHICS Statistical Graphics System vers.7.1).

Foram considerados como variáveis independentes: temperatura, velocidade de agitação, carga total, acidez inicial do óleo, relação óleo/solvente, conteúdo de diglicerídios e fósforo do óleo branqueado.

As variáveis dependentes foram: quantidade de extrato seco, composição de triglicerídios, diglicerídios e ácidos graxos livres do extrato seco, acidez final do óleo refinado, perdas de triglicerídios, transferência de diglicerídios, rendimento em óleo, eficiência e cálculo de erro experimental.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados a seguir referem-se a caracterização do óleo de milho bruto, as etapas de pré-tratamento de óleo de milho bruto, o refino físico e químico e a desacidificação por extração líquido-líquido em coluna de discos rotativos.

4.1 COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DE MILHO BRUTO

A tabela 12 apresenta o conteúdo de ácidos graxos livres, de fósforo, de diglicerídeos e cor Lovibond de diversos lotes de óleo de milho bruto utilizados durante o experimento.

O teor de fósforo do óleo de milho bruto variou na faixa de 361,03 a 403,99 ppm, enquanto que o conteúdo de ácidos graxos livres variou de 3,60 a 5,27%, para a maioria dos lotes recebidos. A cor Lovibond (célula 5 1/4") variou para a maioria dos óleos brutos analisados entre 70 a 79 de amarelo e 10 a 18 de vermelho (Tabela 12).

Os teores de fósforo e acidez encontrados para o óleo bruto de milho produzido no Brasil estão dentro das faixas relatadas na literatura, para conteúdo de fósforo entre 300 e 1000 ppm e teor de ácidos graxos livres de 3 a 6%, exceto para o óleo de milho bruto produzido nos Estados Unidos, com acidez média anual de 1,5% e máxima de 3,0%, para os meses antes do início da safra.

O conteúdo de fósforo é uma característica da matéria-prima e do processo empregado na extração do óleo, enquanto que a acidez é resultado das condições do armazenamento e da manipulação do grão e do gérmen, durante o processo de moagem seca ou úmida, que retarda o tratamento térmico para inativação enzimática.

O conteúdo de diglicerídeos para óleos brutos dos lotes XVI e XIX a XXIV foi menor que a acidez, variando de 2,06 a 4,96% (Tabela 12), indicando que os ácidos graxos livres não foram provenientes apenas da hidrólise de triglicerídeos, pois os monoglicerídeos não foram detectados.

Tabela 12. Teores de ácidos graxos livres, diglicerídios, fósforo e cor Lovibond de diversos lotes de óleo de milho bruto recebidos

Lote	Fósforo (ppm)	Ácidos graxos livres (% p/p)	Diglicerídios (% p/p)	Cor Lovibond (Célula 5 1/4") amarelo-vermelho-azul
I	370,15	-	-	-
II	367,85	-	-	-
III	362,50	-	-	-
IV	368,20	-	-	-
V	375,36	-	-	72 - 14
VI	376,62	-	-	70 - 10
VII	378,63	-	-	70 - 11
VIII	372,14	-	-	70 - 13
IX	374,71	-	-	72 - 14
X	367,38	-	-	70 - 14
XI	381,03	5,10	-	70 - 15
XII	374,89	4,94	-	70 - 15
XIII	379,33	5,27	-	50 - 12 - 0,6
XIV	367,45	4,81	-	60 - 14 - 0,3
XV	361,03	3,89	-	60 - 13 - 0,3
XVI	403,99	4,50	2,96	75 - 12
XVII	380,30	4,49	-	75 - 12
XVIII	42,15	0,96	1,79	60 - 10
XIX	380,40	4,44	3,36	75 - 12
XX	31,15	7,74	4,96	70 - 22
XXI	385,32	3,60	2,06	72 - 14
XXII	385,47	3,60	2,06	72 - 15
XXIII	379,92	3,60	2,06	72 - 18
XXIV	380,79	3,84	2,33	79 - 10

(-) Valor não determinado

Os resultados referentes aos lotes XVIII e XX diferiram dos demais.

O óleo de milho bruto do lote XVIII apresentou baixos níveis de acidez e fósforo, de 0,96% e 42,15 ppm, respectivamente, indicando que, possivelmente, sofreu adição de soda, que reduziu além da acidez, o conteúdo de fósforo e cor (Tabela 12). Esse é um artifício utilizado quando o óleo está com acidez excessiva, o que prejudicaria o seu preço na comercialização. A partir da adição de soda, forma-se uma borra que na separação, arrasta gomas e outros sedimentos.

O conteúdo de diglicerídios do óleo bruto do lote XVIII foi de 1,79% e maior que sua acidez, confirmando que sofreu neutralização parcial e separação da borra, já que o conteúdo de diglicerídios quase não se altera com o refino químico.

O óleo bruto do lote XX apresentou acidez de 7,74%, conteúdo de fósforo de 31,15 ppm e cor Lovibond de 70 de amarelo e 22 de vermelho (célula de 5 1/4") (Tabela 12). A alta acidez implica no armazenamento com alta umidade, na manipulação inadequada da matéria-prima antes e durante o processamento e demora no tratamento térmico do gérmen, para inativação enzimática.

O baixo conteúdo de fósforo desse óleo bruto foi devido a dificuldade na homogeneização do lote, pois havia um aglomerado aderido ao fundo do galão, com aparência gelatinosa, possivelmente devido a problemas no processo anterior de moagem.

Com os processos de desgerminação seca e úmida, o gérmen carrega quantidades variáveis de proteínas, amido, açúcares etc. Com a extração do gérmen por prensagem ou por solvente, o óleo arrasta esses componentes não lipídicos, que tendem a precipitar e acabam por se aglomerar às gomas. Esse precipitado não pode ser homogeneizado com o óleo, resultando num conteúdo de fósforo menor que a maioria dos lotes.

A cor Lovibond de 70 de amarelo e 22 de vermelho (Célula 5 1/4"), desse mesmo óleo bruto, foi muito superior aos demais valores encontrados. Como a cor do óleo de milho, também é resultado do desenvolvimento de reação de Maillard, pela combinação de altas temperaturas empregadas e resíduos de proteínas e açúcares presentes no gérmen, implica que o gérmen sofreu tratamento térmico drástico.

O resultado aparentemente homogêneo obtido entre a maioria dos lotes, deve-se ao controle de qualidade praticado pelas empresas refinadoras, que compram óleo bruto disponível no mercado, dentro de parâmetros determinados de acidez, cor, umidade, fósforo, impurezas insolúveis em éter de petróleo e sabões. A presença dessas impurezas implica em perdas de refino e ainda, existe um limite de cor do óleo bruto que garante a sua branqueabilidade e a cor do produto final.

As tabelas 13 e 14 apresentam a composição em ácidos graxos do óleo de milho dos lotes XI a XVIII.

O conteúdo de ácido esteárico, palmítico, oleico, linoleico e linolênico variou respectivamente, de 2,08 a 2,29%, 12,73 a 13,42%, 33,20 a 35,88%, 46,15 a 50,01% e de 1,14 a 1,39%, para as diversas amostras analisadas de óleo de milho bruto e branqueado (Tabelas 13 e 14).

A composição em ácidos graxos ficou dentro das faixas reportadas pelo Codex Alimentarius (1993). Enquanto que pelas normas italianas (Norme Grassi Derivati, 1988), apenas o teor de ácido linolênico ficou acima dos padrões desse último, que é de 0,6 a 1,1%.

A composição em ácidos graxos do óleo bruto e branqueado, dos lotes XIII e XIV não apresentou alteração significativa, após o refino.

4.2 PRÉ-TRATAMENTO DO ÓLEO DE MILHO BRUTO

Antes de se iniciar o estudo da desacidificação do óleo de milho com etanol por um processo contínuo em extrator de discos rotativos, foi necessário adequar a matéria-prima de alimentação da coluna. Testes preliminares mostraram que o óleo de milho degomado, mesmo com teor de fósforo abaixo de 7 ppm, levou a um acúmulo de fosfatídeos dentro da coluna.

Tabela 13. Composição em ácidos graxos (%) por cromatografia gasosa de óleo de milho dos lotes XI a XIV

Ácido graxo	Lote de óleo de milho						Faixa
	XI*	XII*	XIII*	XIII**	XIV*	XIV**	
C14:0	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03 - 0,04
C16:0	13,12	13,08	12,72	12,83	13,06	12,87	12,72 - 13,12
C16:1	0,23	0,08	0,19	0,24	0,20	0,18	0,08 - 0,24
C18:0	2,15	2,21	2,11	2,12	2,15	2,08	2,08 - 2,21
C18:1	34,30	34,22	34,20	34,24	34,16	33,75	33,75 - 34,30
C18:2	48,10	48,32	48,54	48,41	48,31	49,01	48,10 - 49,01
C20:0	0,64	0,66	0,69	0,65	0,63	0,67	0,63 - 0,69
C18:3	1,26	1,39	1,37	1,33	1,29	1,30	1,26 - 1,39
C22:0	0,16	-	0,15	0,16	0,17	0,12	max 0,17

(-) Não detectado

* óleo de milho bruto

** óleo de milho branqueado

Tabela 14. Composição em ácidos graxos (%) por cromatografia gasosa de óleo de milho dos lotes XV a XVIII

Ácido graxo	Lote de óleo de milho				Faixa
	XV*	XVI*	XVII*	XVIII*	
C14:0	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03 - 0,04
C16:0	13,42	13,26	13,24	12,82	12,82 - 13,42
C16:1	0,26	0,29	0,13	0,26	0,13 - 0,29
C18:0	2,29	2,15	2,13	2,23	2,13 - 2,29
C18:1	35,88	33,20	33,32	33,38	33,20 - 35,88
C18:2	46,13	49,31	50,01	49,43	46,13 - 50,01
C20:0	0,63	0,57	-	0,55	max 0,63
C18:3	1,20	1,27	1,14	1,29	1,14 - 1,29
C22:0	0,17	-	-	-	max 0,17

(-) Não detectado

* óleo de milho bruto

Este fenômeno foi devido a insolubilização de alguns fosfatídios no etanol, que acabaram por acumular nas paredes, nos discos ou nos distribuidores. O problema do acúmulo pode ser solucionado com limpezas frequentes, entretanto, isto levaria a problemas operacionais tanto em escala de laboratório, quanto em escala industrial. Além disso, os fosfolipídios são agentes emulsificantes o que poderia ocasionar problemas de separação das fases na coluna.

O óleo de milho bruto utilizado possuía conteúdo de fósforo em torno de 400 ppm e assim, a degomagem foi a primeira etapa de refino, no qual se obteve como sub-produto a "lecitina de milho", utilizada em outros países, mas não disponível no mercado brasileiro.

Para o processo de extração líquido-líquido, o conteúdo de fósforo do óleo de milho deve ser o mais baixo possível e 5 ppm foi assumido como máximo aceitável. Assim sendo, os resultados obtidos foram aplicados tanto para obtenção de matéria-prima de alimentação da coluna como para o refino físico.

As tabelas e gráficos apresentados a seguir, referem-se ao estudo de condições de degomagem e branqueamento do óleo de milho bruto, visando a obtenção de uma matéria-prima adequada para alimentação da coluna de extração líquido-líquido e ao refino físico.

4.2.1 Degomagem

Existem poucos dados na literatura a respeito da degomagem de óleo de milho, entretanto, devido ao seu alto conteúdo de fosfatidil colina e fosfatidil inositol espera-se grande remoção de fósforo, apenas na degomagem com água, quando se compara com óleos de soja ou canola.

Os ensaios realizados objetivaram estabelecer condições de tempo, temperatura e concentração do agente de degomagem, ideais para remoção de fósforo, mas levando-se em consideração aspectos econômicos, como consumo de energia, de insumos de processo, possível utilização comercial de lecitina de milho e número de centrifugas necessárias no processo.

Foram estudados parâmetros de otimização da degomagem do óleo de milho bruto com teores máximos de fósforo e de ácidos graxos livres, respectivamente, de 400 ppm e de 8%.

Os agentes de degomagem testados foram: água, ácidos cítrico, fosfórico e láctico e citrato, lactato e hidróxido de sódio. As variáveis do processo de degomagem foram: concentração dos insumos, tempo de contato, temperatura, e modificações no processo de degomagem total patenteado por DIJKSTRA & Van OPSTAL (1987).

4.2.1.1 Degomagem com água à temperatura de 70°C

Foram realizados inicialmente, ensaios de degomagem com água em concentração de 0,5 a 2,0%, à temperatura de 70°C, com 30 minutos de contato. Essa temperatura de degomagem foi escolhida devido a ser a mais sugerida na literatura, que recomenda temperaturas entre 60 e 90°C. Temperaturas mais altas foram evitadas, pois como o óleo de milho bruto arrasta amido, poderia ocorrer gelatinização durante a degomagem.

De acordo com os resultados obtidos na tabela 15, em três diferentes lotes de óleo de milho bruto com teores de fósforo variando de 368,20 a 376,62 ppm, o teor final do óleo degomado variou de 29,24 a 46,13 ppm, quando se utilizou 2% de água.

Essa concentração de água na degomagem foi considerada adequada tanto para hidratar os fosfolipídios quanto para facilitar a transferência após a separação na centrífuga descontínua. Abaixo de 2%, não ocorre hidratação completa e acima de 2%, formam-se três camadas, de gomas, de água e de óleo degomado.

As diferenças nos resultados para os vários lotes, apesar do conteúdo homogêneo de fósforo do óleo de milho bruto, indicam variação na composição de fosfolipídios hidratáveis e não hidratáveis, que determinam a capacidade de hidratação das gomas.

Tabela 15. Resultados da degomagem de óleo de milho bruto com água à temperatura de 70°C, com 30 minutos de contato

Água (% p/p)	Temperatura degomagem (°C)	Fósforo (ppm)	
		Óleo milho bruto	Óleo milho degomado
0,5	70	368,20	347,66
1,0	70	368,20	47,26
1,5	70	368,20	50,76
2,0	70	368,20	37,97
2,0	70	374,39	29,24
2,0	70	376,62	46,13

A degomagem com água tem a vantagem de possibilitar a utilização das gomas para produção de lecitina para fins alimentícios. No entanto, o conteúdo de fósforo residual do óleo degomado com água a 70°C ainda é alto e requer um processo de degomagem adicional.

4.2.1.2 Degomagem úmida com ácido fosfórico

A degomagem do óleo de milho bruto com ácido fosfórico foi realizada, para se comparar com a degomagem com água e verificar se ocorria redução direta de fósforo, desejável para o refino físico e para a extração líquido-líquido.

Como resíduos do ácido fosfórico podem mascarar o resultado da análise de fósforo e a eficiência da degomagem, o óleo degomado foi lavado com água e branqueado.

As diferenças nos resultados finais de fósforo, para o mesmo procedimento de degomagem, podem ser devidos ainda a resíduos de ácido fosfórico, já que quando se utilizou 1% de terra branqueadora o teor residual foi de 28,15 ppm contra valores na faixa de 5,72 a 15,57 ppm, quando se utilizou 2% de terra (Tabela 16).

Os resultados obtidos dificultam a interpretação dos resultados de eficiência do ácido fosfórico na degomagem do óleo de milho bruto, já que não se pode afirmar que o conteúdo de fósforo encontrado é devido a fosfolipídios ou a resíduos de ácido fosfórico. A lavagem após a degomagem não ajudou na eliminação dos resíduos de ácido (Tabela 16).

As diferenças encontradas podem ser devido a transferência do ácido fosfórico concentrado, ou ainda, da reação do ácido com o óleo, que ficaria incorporado quimicamente, não sendo removido pela degomagem ou lavagem.

O ácido fosfórico tem sido empregado no refino de óleos, em condições diversas. No refino de óleo de soja, o ácido fosfórico é adicionado para aglomerar os fosfatídios não hidratáveis do óleo degomado, antes da neutralização.

Tabela 16. Resultados da degomagem úmida com ácido fosfórico à temperatura de 70°C com 2% de água, seguida de lavagem, secagem e branqueamento.

Ácido fosfórico* (% p/p)	% Água lavagem (70°C/30 minutos)	% Terra branqueamento** (90-110°C/30 min)	Fósforo (ppm)	
			Óleo bruto	Óleo branqueado
0,01	0,5	2	370,15	14,52
0,025	0,5	2	370,15	13,35
0,05	0,5	2	370,15	14,21
0,05	0,5	1	370,15	28,15
0,05	0,5	2	370,15	11,76
0,05	0,5	2	370,15	10,36
0,05	2,0	2	367,85	15,31
0,05	0,5	2	370,15	5,72
0,10	2,0	2	367,85	15,57
0,10	0,5	2	370,15	9,48

* Tempo de contato: H_3PO_4 (85%) por 15 minutos + 2% água 15 minutos

** Tonsil Optimun FF

O ácido fosfórico tem sido bastante utilizado na degomagem seca seguida de branqueamento, no processo de refino físico do óleo de palma.

Entretanto, quando se deseja refinar um óleo com alto conteúdo de fosfatídeos sem neutralização, a degomagem com ácido fosfórico fica bastante comprometida e as gomas não poderiam ser utilizadas para produção de lecitina.

4.2.1.3 Degomagem seca seguida de branqueamento

Os teores de fósforo remanescentes no óleo degomado com água a 70°C, indicam a necessidade de uma degomagem posterior, sem entretanto, envolver centrifugação, pois o volume de gomas nesse caso seria muito pequeno.

A degomagem seca consiste num processo posterior a degomagem com água, onde ácido é adicionada ao óleo degomado para aglomerar fosfatídeos não hidratáveis, que seriam retidos pela terra branqueadora.

O óleo degomado com água a 70°C, com teores residuais de fósforo de 29,24 e 46,13 ppm (Tabela 15), foi submetido a degomagem seca com ácidos cítrico, láctico e fosfórico, a 70°C por 30 minutos de contato, sendo branqueado em seguida.

Na degomagem seca com 0,01, 0,025 e 0,05% (p/p) de ácido fosfórico, restaram após branqueamento, 5,08, 7,05 e 8,02 ppm de fósforo, respectivamente. Possivelmente, 0,01% de ácido seja suficiente para reduzir fósforo para níveis esperados. Provavelmente, os demais resultados de fósforo, sejam devido ao ácido remanescente no óleo, mesmo após o branqueamento (Tabela 17).

Nas condições utilizadas, nas concentrações de 0,1 e 0,05% de ácido cítrico, ocorreu redução de fósforo de 46,13 e 29,24 para 5,14 e 4,38 ppm, respectivamente, mostrando-se bastante eficiente, mas em concentração muito superior ao ácido fosfórico (Tabela 17).

O ácido láctico não tem sido reportado como agente de degomagem, entretanto, foi testado devido à disponibilidade no mercado brasileiro. No processo de degomagem seca, em concentração de 0,1 e 0,05%, promoveu redução de 46,13 e 29,24 para 4,43 e 4,84 ppm de fósforo. Assim, o ácido láctico se revelou tão

eficiente quanto o cítrico, podendo ser uma alternativa ao ácido fosfórico, mas em concentração mais elevada (Tabela 17).

O processo de degomagem total foi aplicado ao óleo degomado, utilizando-se 0,01% de ácido fosfórico e quantidade estequiométrica de soda, promovendo redução de fósforo de 29,24 para 4,27 ppm (Tabela 17).

Este processo além de reduzir fosfatídios não hidratáveis, reduziria também metais, como ferro e cobre. Mas, o processo de DIJKSTRA & Van OPSTAL (1987, 1989), foi modificado para evitar centrifugação, já que as gomas ficaram retidas na terra. O inconveniente desse processo seria a necessidade de dois insumos e a possível formação de sabões de ácidos graxos, que deveriam ser retidos pela terra branqueadora.

Tabela 17. Resultados da degomagem seca seguida de branqueamento

Agente degomagem (70°C/30minutos)	Concentração ácido (%p/p)	Fósforo (ppm)	
		Óleo degomado*	Óleo branqueado**
A. fosfórico (85%)	0,01	46,13	5,08
A. fosfórico (85%)	0,025	46,13	7,04
A. fosfórico (85%)	0,05	46,13	8,02
Degomagem total	0,01	29,24	4,27
A. láctico (85%)	0,05	29,24	4,84
A. láctico (85%)	0,1	46,13	4,43
A. cítrico (50%)	0,05	29,24	4,38
A. cítrico (50%)	0,1	46,13	5,14

* - Degomagem úmida (70°C /30 minutos/2% água)

** - Branqueamento com 2% de Tonsil Optimun FF, 90 - 110°C, por 30 minutos.

*** - Degomagem total com 0,01% de H₃PO₄, 70°C, 15 minutos, quantidade estequiométrica de NaOH, 15 minutos, seguida de branqueamento.

Assim, a degomagem úmida seguida de degomagem seca e branqueamento, envolveria apenas uma etapa de centrifugação e todos os processos descritos foram eficientes na remoção de fósforo para teores esperados. A escolha dependeria então da disponibilidade desses insumos, do seu custo e da influência dos mesmos nas características sensoriais do óleo refinado.

Como os resultados favoráveis obtidos na degomagem seca, foram atingidos após branqueamento com 2% de terra, a seguir foram realizados ensaios de branqueamento em diversas condições, visando determinar uma possível redução desse insumo.

O óleo parcialmente degomado sofreu degomagem seca com ácidos cítrico e láctico, secagem e branqueado com Tonsil Optimum FF, em diversas concentrações e temperaturas. O ácido fosfórico foi evitado devido as dúvidas quanto aos teores residuais de fósforo.

Foi utilizado óleo previamente degomado com água a 70°C, onde ocorreu redução de fósforo de 372,14 ppm para 27,84 ppm, no óleo degomado (Tabela 19).

A cor Lovibond do óleo bruto foi de 70 de amarelo e 13 de vermelho (célula de 5 1/4"), e no óleo degomado de 60 de amarelo e 16 de vermelho.

Os resultados relatados na tabela 18, indicam que a combinação de 0,05% de ácido e 0,5 e 1% de terra, não foram suficientes para promover redução esperada de fósforo no óleo branqueado, que variou na faixa de 12,17 a 12,67 ppm e de 8,76 a 12,48 ppm, respectivamente. A cor variou de 30 a 40 de amarelo e de 9,5 a 18 de vermelho (célula de 5 1/4"), com resultados equivalentes nas temperaturas de branqueamento de 100 e 110°C.

Utilizando-se 0,10% de ácido cítrico na degomagem seca, apenas com 2% de terra promoveu redução desejada de fósforo, para valores abaixo de 5 ppm. Enquanto que, os resultados de cor do óleo branqueado foram equivalentes quando se utilizou 1,5 e 2% de terra (Tabela 18).

O desempenho dos ácidos cítrico e láctico foi semelhante na degomagem seca em concentração de 0,10% seguido de branqueamento com 1,5% de terra, com conteúdo de fósforo e cor no óleo branqueado, respectivamente, de 6,05 e 6,13 ppm e 50 - 5 e 40 - 4,5 (Cor Lovibond - célula 5 1/4") (Tabela 18).

Foi observada uma maior eficiência do branqueamento, quando se utilizou maior quantidade de terra, enquanto que a temperatura praticamente não apresentou maior influência.

Tabela 18. Resultados da degomagem seca com ácido cítrico e lático seguida de branqueamento em diferentes condições

Ácido degomagem seca (70°C - 30 minutos)	Ácido (%p/p)	Temperatura branqueamento (°C)	Terra* (%)	Óleo branqueado	
				Fósforo (ppm)	Cor Lovibond** amarelo - vermelho
Cítrico (50%)	0,05	90	0,5	12,17	30 - 18
Cítrico (50%)	0,05	90	1,0	8,76	30 - 10
Cítrico (50%)	0,05	100	0,5	12,59	40 - 16
Cítrico (50%)	0,05	100	1,0	12,48	40 - 10
Cítrico (50%)	0,05	110	0,5	12,67	40 - 16
Cítrico (50%)	0,05	110	1,0	9,53	40 - 9,5
Cítrico (50%)	0,10	90	0,5	13,60	40 - 15
Cítrico (50%)	0,10	90	1,0	7,31	40 - 9,5
Cítrico (50%)	0,10	90	2,0	4,21	35 - 3,5
Cítrico (50%)	0,10	100	0,5	10,61	40 - 14
Cítrico (50%)	0,10	100	1,0	6,31	40 - 9
Cítrico (50%)	0,10	100	1,5	6,05	50 - 5
Cítrico (50%)	0,10	100	2,0	3,17	40 - 5
Cítrico (50%)	0,10	110	0,5	11,42	50 - 10
Cítrico (50%)	0,10	110	1,0	8,06	50 - 6
Cítrico (50%)	0,10	110	2,0	3,30	40 - 4
Lático (85%)	0,10	100	1,5	6,13	40 - 4,5

* Tonsil Optimun FF/30 minutos

** (Célula 5 1/4")

4.2.1.4 Degomagem úmida em diversas temperaturas

A temperatura da degomagem foi estudada como variável de processo, já que para óleos com ceras foram desenvolvidos processos de degomagem e winterização simultâneas, a baixas temperaturas. De acordo com ESTEVES et alii (1995), foi observada maior remoção de fósforo na degomagem do óleo de arroz com alta acidez, à temperatura de 30°C.

O óleo de milho bruto de diferentes teores de fósforo foi degomado, a diversas temperaturas, utilizando-se como agentes de degomagem a água e o ácido cítrico.

Comparando-se os resultados dentro da mesma matéria-prima, o conteúdo de fósforo no óleo degomado variou de 9,03 a 12,47 ppm, na degomagem do óleo de milho com água na faixa de temperatura de 10 a 45°C e de 13,74 a 17,27 ppm, na faixa de temperaturas de 50 a 70°C, atingindo maior redução de fósforo na degomagem a 30°C. (Tabela 19 e Figura 09).

A degomagem com água de diferentes óleos brutos, à temperatura de 30°C, resultou em teores de fósforo no óleo degomado na faixa de 9,03 a 17,22 ppm, enquanto que na degomagem a 70°C, variaram de 17,27 a 46,13 ppm (Tabelas 15 e 19).

A figura 10 compara todos os resultados de conteúdos mínimo e máximo de fósforo dos óleos degomados com 2% de água, nas temperaturas de 30 e 70°C, em escala de laboratório, a partir dos óleos de milho bruto com teor de fósforo em torno de 400 ppm (Tabelas 15 e 19). O menor resultado de fósforo obtido na degomagem a 70°C, corresponde ao teor máximo encontrado na degomagem a 30°C. Maior eficiência na remoção de fósforo foi atingida na degomagem à temperatura de 30°C, ao contrário do que está relatado na literatura.

Apesar do conteúdo inicial de fósforo dos diversos óleos brutos ser bastante homogêneo, as diferenças obtidas nos teores de fósforo dos óleos degomados a mesma temperatura, implicam na variação do conteúdo de fosfatídios hidratáveis e não hidratáveis, e consequentemente na velocidade de hidratação.

Tabela 19. Resultados da degomagem de óleo de milho bruto com água em diversas temperaturas

Água (% p/p)	Temperatura (°C)	Óleo milho bruto	Óleo milho degomado	
		Fósforo (ppm)	Fósforo (ppm)	Cor Lovibond (Célula 5 1/4") amarelo-vermelho
2	10	361,03*	12,47	50 - 20
2	20	361,03*	10,07	50 - 21
2	25	361,03*	9,81	50 - 19
2	30	379,33**	16,58	70 - 19
2	30	367,45***	13,10	50 - 22
2	30	367,45***	17,22	50 - 20
2	30	361,03*	9,03	50 - 15
1,5	30	361,03*	9,98	50 - 20
2	35	361,03*	10,15	50 - 11
2	40	361,03*	10,60	60 - 15
2	45	361,03*	10,31	70 - 10
2	50	361,03*	13,74	50 - 11
2	60	361,03*	16,34	60 - 10
2	70	361,03*	17,27	50 - 11
2	70	372,14****	27,84	60 - 16
2	70	367,45***	28,74	-

* - O.M.B. com 361,03 ppm fósforo, 3,89% de AGL de Cor Lovibond 60 - 13 - 0,3 (amarelo - vermelho - azul - Célula de 5 1/4")

** - O.M.B. com 379,33 ppm fósforo, 5,27% de AGL e Cor Lovibond 50 - 12 - 0,6

*** - O.M.B. com 367,45 ppm fósforo, 4,81% AGL e Cor Lovibond 60 - 14 - 0,3

**** - O.M.B. com 372,14 ppm fósforo e Cor Lovibond 70 - 13

(-) Valor não determinado

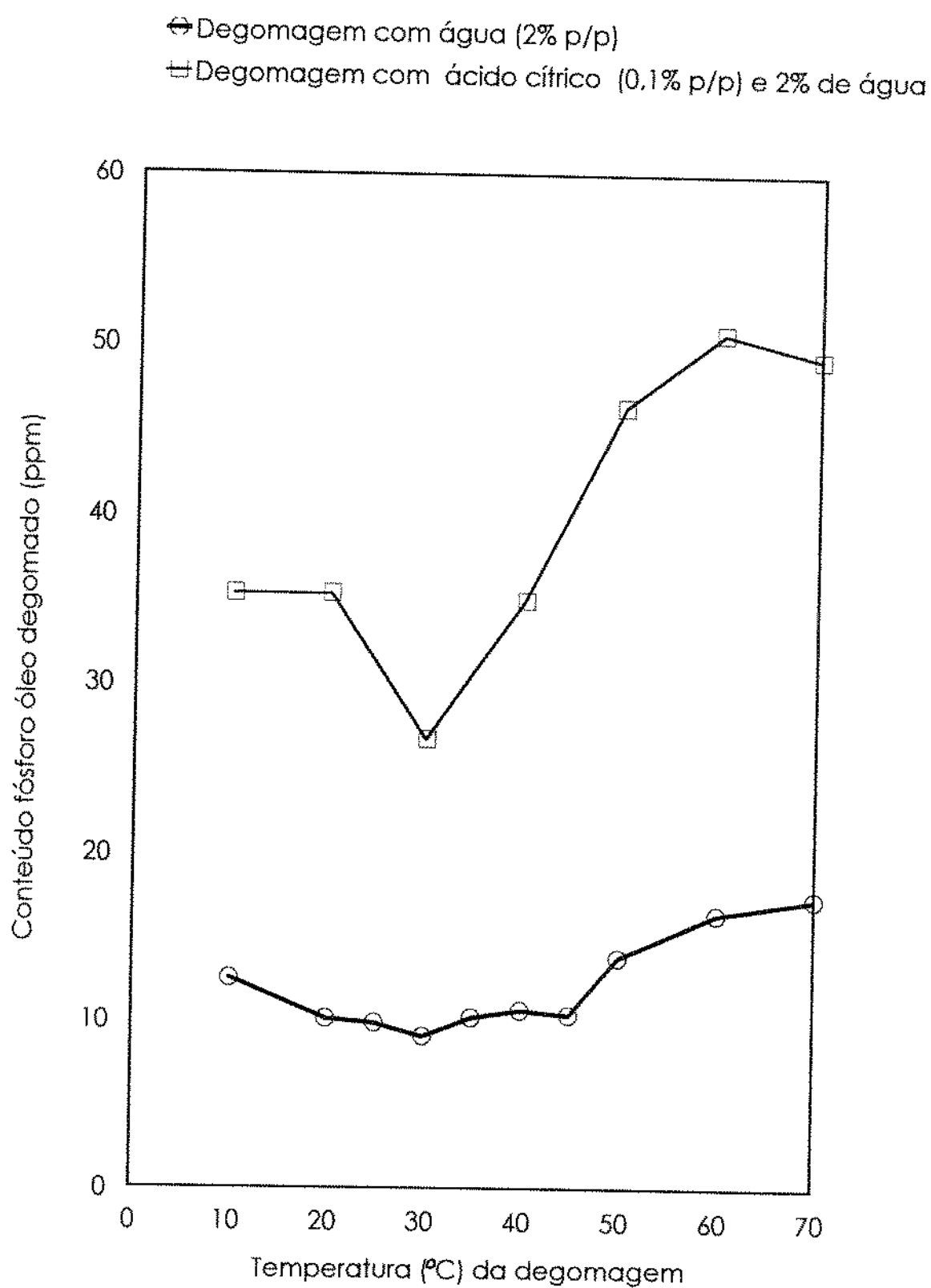


Figura 09. Degomagem de óleo de milho bruto a diferentes temperaturas

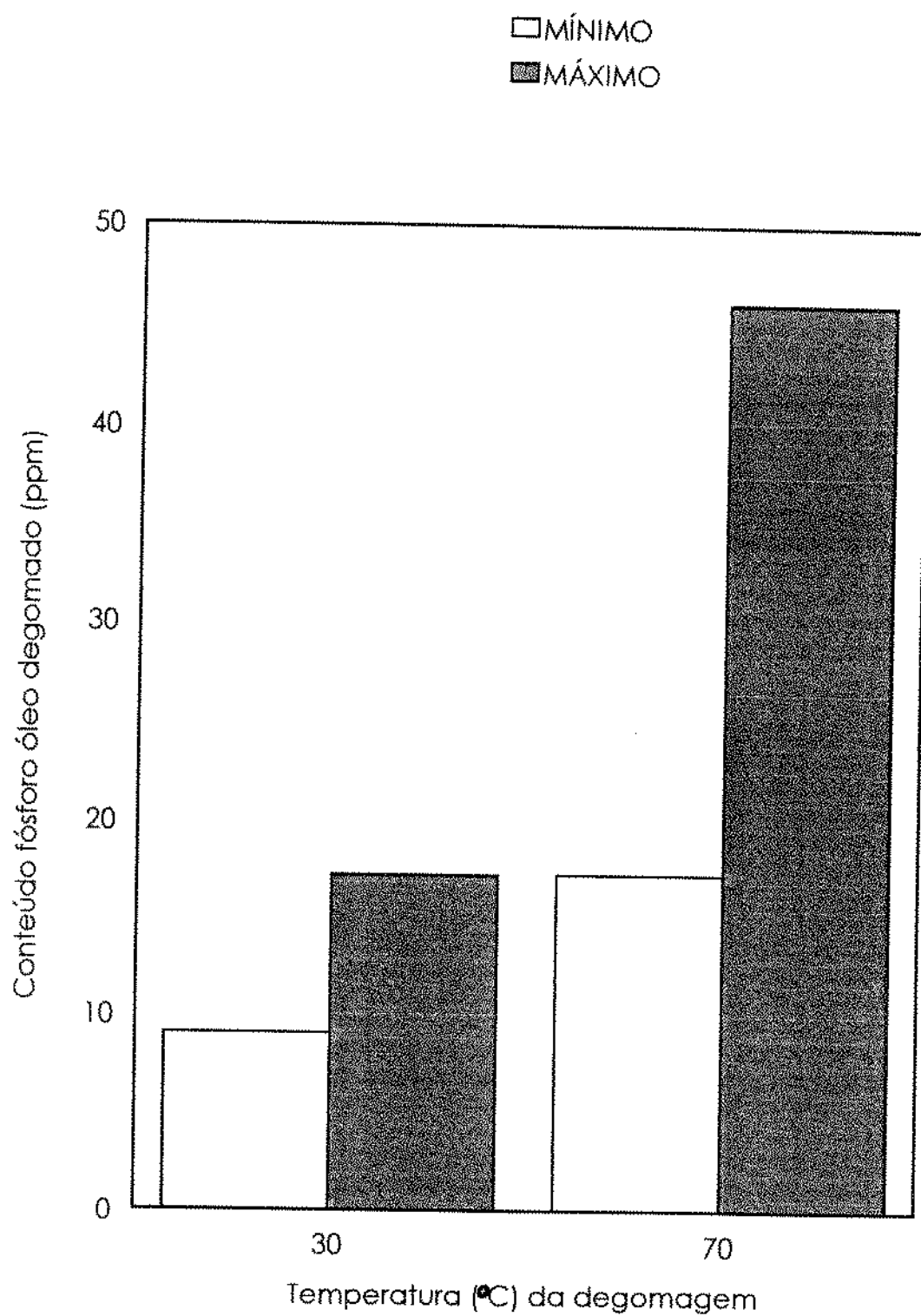


Figura 10. Variação do conteúdo de fósforo em óleos degomados com água às temperaturas de 30 e 70°C

A variação na composição desses fosfolipídios depende da semente, como também das condições de estocagem e do processamento, até a obtenção do óleo.

A diferença do residual de fósforo nos óleos degomados a diferentes temperaturas, implica que possivelmente ocorra paralelamente à hidratação, um aumento de solubilidade dos fosfatídios no óleo, nas temperaturas mais altas.

Foi observado aumento na intensidade do componente vermelho de cor Lovibond, com a redução da temperatura de degomagem, já que este processo não remove cor do óleo, como ocorre no refino alcalino. Como as gomas têm uma cor branca, quando são removidas, não mascaram mais a cor do óleo. As diferenças entre cor dos óleos degomados, a diferentes temperaturas, podem decorrer provavelmente, dos teores residuais de gomas e de água no óleo degomado.

No processo de degomagem de óleo de milho bruto com ácido cítrico em diversas temperaturas, observou-se maior redução de fósforo na faixa abaixo de 40°C, novamente com um mínimo a 30°C. O conteúdo de fósforo no óleo degomado variou de 26,73 a 35,27 ppm, para a degomagem na faixa de temperatura de 10 a 40°C e de 41,51 a 50,61 ppm, na degomagem na faixa de 50 a 70°C (Tabela 20 e Figura 09). Comparando-se os resultados da degomagem com ácido cítrico do mesmo óleo bruto, às temperaturas de 30 e 70°C, o teor de fósforo no óleo degomado foi de 26,73 e 49,13 ppm, respectivamente.

Aumentando-se a concentração de ácido cítrico de 0,1 para 0,2% (p/p), ocorreu um efeito inverso ao esperado, já que a redução de fósforo foi de 368,20 para 41,51 e 49,13 ppm, respectivamente (Tabela 20). A degomagem com água desse mesmo óleo bruto à temperatura de 70°C reduziu o conteúdo de fósforo para 37,97 ppm (Tabela 15).

Como se trata de um óleo com alta acidez, provavelmente, quando se adicionou o agente de degomagem ácido ocorreu um fenômeno de aumento de solubilidade das gomas no óleo, com a redução de pH.

Tabela 20. Resultados da degomagem de óleo de milho bruto com ácido cítrico e 2% de água em diversas temperaturas, por 30 minutos, em escala de laboratório.

Temperatura (°C)	Ácido cítrico* (%p/p)	Fósforo (ppm)	
		Óleo milho bruto	Óleo milho degomado
10	0,1	378,63	35,25
20	0,1	378,63	35,27
30	0,1	362,50	26,73
40	0,1	362,50	34,87
50	0,1	362,50	46,27
60	0,1	362,50	50,61
70	0,1	362,50	49,13
70	0,1	368,20	41,51
70	0,2	368,20	49,61

* - Solução de ácido cítrico 50% (p/v) adicionado com a água

Os ácidos são utilizados como sequestrante de metais, a fim de promover hidratação dos fosfatídios não hidratáveis. Em óleos de baixa acidez como a soja e canola, a degomagem com ácido promove melhores resultados, comparando-se com a água apenas.

Comparando-se os resultados das tabelas 15, 19 e 20, verifica-se que ocorreu um fenômeno inverso ao esperado pela literatura, já que a degomagem do óleo de milho bruto com ácido cítrico foi menos eficiente comparada com a degomagem com água, e ainda, aumentando-se a concentração de ácido não ocorreu aumento de eficiência.

Na degomagem com água e ácido cítrico de diferentes lotes de óleo de milho bruto, os menores conteúdos de fósforo no óleo degomado foram obtidos na degomagem à temperatura de 30°C, enquanto que temperaturas mais altas de degomagem promoveram menor remoção de fósforo.

O uso dos agentes ácidos se justificaria devido a atuarem como sequestrante de metais, que são pró-oxidantes, reduzindo a estabilidade oxidativa dos óleos. Mas, as gomas resultantes da degomagem com cítrico não são utilizadas para produção de lecitina.

4.2.1.5 Degomagem com agente ácido, neutro e alcalino

A degomagem com ácido láctico, lactato, citrato e hidróxido de sódio foi realizada à temperatura de 30°C, que promoveu maior remoção de fósforo nos ensaios já realizados.

Os agentes de degomagem foram adicionados em separado, ou ao mesmo tempo que a água e foram escolhidos de modo a se atingir faixas diferentes de pH (Tabela 21).

Na degomagem com 0,1% de ácido láctico, o teor de fósforo foi reduzido de 379,33 para 25,11 ppm, valor semelhante aos encontrados na degomagem com ácido cítrico à mesma temperatura (Tabela 20 e 21). Na mesma matéria-prima, o teor de fósforo do óleo degomado com água a 30°C foi de 16,58 ppm (Tabela 19), confirmando os resultados anteriores, onde a degomagem com água foi mais eficiente que a degomagem ácida.

Na degomagem com citrato e lactato de sódio a 0,1% (p/p), os teores de fósforo para o óleo degomado caíram de 379,33 para 13,73 e 12,33 ppm, respectivamente (Tabela 21). Esses valores foram menores na degomagem com água, que foi de 16,58 ppm, para a mesma matéria-prima (Tabela 19).

Utilizando-se agentes de degomagem com pH próximo da neutralidade, ocorreu maior remoção de gomas, em relação aos agentes ácidos. Isso poderia ser explicado pela característica de sequestrante de metais do citrato e lactato de sódio, sem a desvantagem de reduzir o pH de reação.

O citrato e lactato de sódio provaram ser tecnicamente viáveis na degomagem do óleo de milho bruto, tornando-se necessário o estudo da viabilidade econômica.

Tabela 21. Resultados da degomagem do óleo de milho bruto com diferentes agentes de degomagem e 2% de água a 30°C, em escala de laboratório.

Lote óleo milho bruto	Agente degomagem	Concent. agente (%p/p)	Tempo contato (min)	Óleo degomado		
				Cor Lovibond (Célula 5 1/4") am.-verm.-azul	Fósforo (ppm)	% AGL
XIII*	ácido láctico 85%	0,1	15 + 15	50 - 22	25,11	4,97
XIII	lactato sódio	0,1	15 + 15	50 - 20	12,44	4,80
XIII	citrato sódio	0,1	30	35 - 20	13,73	5,01
XIII	NaOH	0,05	30	70 - 18 - 0,3	14,82	4,65
XIII	NaOH	0,1	30	60 - 18 - 0,8	11,34	4,61
XIV**	NaOH	0,2***	30	60 - 14 - 0,2	10,44	3,12

* - Óleo de milho bruto com 379,33 ppm de fósforo; 5,27% de AGL e Cor Lovibond 50 amarelo-12 vermelho-0,6 azul (Célula 5 1/4")

** - Óleo de milho bruto com 367,45 ppm de fósforo, 4,81% de AGL e Cor Lovibond 60 amarelo-14 vermelho-0,3 azul (Célula 5 1/4")

*** - total de 2,5% de água

AGL - ácidos graxos livres - Método AOCS

A degomagem com agente alcalino, foi realizada aumentando-se gradativamente a concentração de NaOH, à temperatura de 30°C.

Os teores finais de fósforo no óleo degomado diretamente com soda cáustica nas concentrações de 0,05 e 0,1%, foram de 14,82 e 11,34 ppm, com neutralização de 0,62 e 0,66% dos ácidos graxos livres, respectivamente. No mesmo óleo de milho bruto com 379,33 ppm de fósforo, a degomagem com água à mesma temperatura, reduziu fósforo para 16,58 ppm (Tabela 19 e 21).

Na degomagem direta com 0,2% de NaOH, ocorreu uma redução de fósforo de 367,45 para 10,44 ppm, com neutralização de 1,69% de ácidos graxos livres. Na mesma matéria-prima, a degomagem com água à mesma temperatura reduziu fósforo para 13,10 e 17,22 ppm (Tabela 19 e 21).

Aumentando-se a concentração de soda na degomagem ocorreu redução de fósforo, da cor e da acidez. Entretanto, para se obter uma redução considerável de fósforo, a neutralização foi de aproximadamente 35% do conteúdo de ácidos graxos livres do óleo (Tabela 21).

Se existe o interesse na utilização das gomas para produção de lecitina, a degomagem com NaOH, seria inviável.

4.2.1.6 Degomagem pelo processo de degomagem total modificado

Foram realizados ensaios de degomagem total de acordo com DIJKSTRA & van OPSTAL (1987, 1989), com algumas modificações (Figura 06), aumentando-se gradativamente a concentração de ácido e soda a fim de se verificar como a relação entre os insumos influenciam a remoção de fósforo e o efeito quando os mesmos foram adicionados juntos ou em separado.

Como a temperatura de 30°C promovia maior redução de fósforo, esses ensaios foram realizados nesta temperatura.

Os óleos de milho bruto utilizados como matéria-prima nestes testes possuíam 367,38 a 374,71 ppm de fósforo e cor Lovibond (célula de 5 1/4") de 50 a 72 de amarelo e 12 a 14 de vermelho e até 0,6 de azul (Tabela 22).

O teor de fósforo do óleo proveniente do teste com ácido fosfórico e quantidade estequiométrica de NaOH não foi determinado devido a possíveis traços residuais do mesmo no óleo degomado.

Os teores finais de fósforo variaram de 26,57 a 27,38 pppm na degomagem total com ácido cítrico e quantidade estequiométrica de NaOH e metade da mesma. A alta concentração de ácido utilizada, de 0,46 e 0,50 %(p/p) e o longo tempo de contato, de 20 e 60 minutos, não promoveram maior remoção de fósforo. Os resultados obtidos foram semelhantes ao conteúdo de fósforo de 26,73 ppm, do óleo degomado apenas com ácido cítrico, à mesma temperatura (Tabelas 20 e 22).

Novamente, os resultados de degomagem com ácido se repetem, mostrando que para óleos de alta acidez, o pH ácido na degomagem interfere na remoção de fósforo.

Na degomagem total com ácido láctico na concentração de 0,1% e quantidade estequiométrica de NaOH, o valor final de fósforo foi de 23,86 ppm, resultando em maior remoção, quando menor quantidade de ácido foi empregada, quando comparado com a degomagem total com ácido cítrico (Tabela 22). Mas, este resultado foi semelhante ao obtido no óleo degomado apenas com ácido láctico, de 25,11 ppm de fósforo (Tabela 21).

Na degomagem total com ácido fosfórico em concentração de 0,05% e de 0,1% de NaOH, os teores finais de fósforo do óleo degomado foram de 14,97 e 20,44 ppm, respectivamente, para quando se adicionam os insumos em separado e juntos (Tabela 22).

Para os ensaios com ácidos cítrico e láctico em concentração de 0,05% e de 0,1% de NaOH, o conteúdo no óleo degomado foi, respectivamente, de 15,50 e 17,10 ppm de fósforo, quando os insumos foram adicionados ao mesmo tempo (Tabela 22).

Na concentração de 0,1% de ácido e 0,1% de soda, os teores de fósforo nos óleos degomados variaram de 12,36 a 17,06 e de 12,20 a 13,18 ppm, respectivamente, para os ácidos cítrico e láctico (Tabela 22).

Para os ensaios com 0,1% de ácidos cítrico e láctico e de 0,2% de NaOH, o valor final foi, respectivamente, de 7,82 e 9,98 ppm de fósforo no óleo degomado (Tabela 22).

Aumentando-se a concentração de soda cáustica no processo de degomagem total, ocorreu maior remoção de gomas. Utilizando-se a soda em quantidade estequiométrica para neutralizar o ácido adicionado, o teor de fósforo do óleo degomado ficou acima de 23 ppm, contra valores abaixo de 10 ppm, para uma concentração de soda de 0,2%. Entretanto, quanto maior a quantidade de NaOH adicionada, maior a neutralização dos ácidos graxos livres, que levam a maior arraste de óleo neutro na centrifugação.

Aparentemente o aumento no tempo de contato do ácido com o óleo e da concentração da solução de ácido e a utilização de quantidade estequiométrica de NaOH não promoveram maior redução de fósforo, no processo de degomagem total. Entretanto, quando os insumos foram adicionados em separado, ocorreu maior remoção de fósforo.

O desempenho dos ácidos cítrico, láctico e fosfórico na remoção de fósforo, no processo de degomagem total, foi equivalente, inclusive para a mesma concentração de ácido.

Observando-se os resultados de cor Lovibond dos óleos do processo de degomagem total, ocorreu um aumento de intensidade do vermelho de 14 para 18 a 21 unidades. A cor do óleo degomado depende do agente utilizado e da temperatura de degomagem, devido aos teores residuais de gomas e água.

O inconveniente da degomagem do óleo de milho bruto utilizando-se a degomagem total seria a inadequação das gomas para produção de lecitina. Entretanto, com a adição de ácido ocorre remoção de metais, que poderia ser benéfico para estabilidade oxidativa.

Através dos resultados das tabelas 15 a 22, constatou-se que a maior eficiência na remoção de fósforo ocorreu na degomagem a baixas temperaturas, que o aumento na concentração de ácido não promoveu maior redução no conteúdo de fósforo e que o aumento na concentração de NaOH melhora a eficiência da degomagem e remove cor, mas leva a neutralização parcial do óleo.

A temperatura de 30°C promoveu maior remoção de fósforo do óleo bruto com conteúdo em torno de 400 ppm, na degomagem com água e ácido. A degomagem com água promoveu maior redução de fósforo que a degomagem com ácido.

Foi observada uma dependência da eficiência da degomagem do óleo de milho bruto e o pH dos agentes de degomagem, ocorrendo maior remoção de fósforo quando os agentes neutros e alcalinos foram utilizados.

Tabela 22. Resultados do processo de degomagem total do óleo de milho bruto com 2% de água a 30°C, em escala de laboratório.

Lote óleo milho bruto	Agente ácido (%)	Concent. ácido (%)	NaOH (%)	Tempo contato (min.)	Óleo degomado		
					Fósforo (ppm)	Cor Lovibond am.-verm.-azul	AGL (%)
V	fosfórico 85%	0,05	esteq	15+5+15	-	40 - 21	-
V	fosfórico 85%	0,05	esteq	15+3+12	-	40 - 21	-
V	cítrico 46%	0,46	esteq	20+5+5	26,57	40 - 21	-
X	cítrico 58%	0,46	esteq	60+5+5	27,17	60 - 18	-
X	cítrico 64%	0,50	esteq./ 2	60+5+15	27,38	60 - 20	-
XIII	lático 85%	0,1	esteq.	17+7+11	23,86	50 - 21	5,06
XIII	fosfórico 85%	0,05	0,1	15 + 15	14,97	40 - 20	4,47
XIII	cítrico 50%	0,1	0,1	15 + 15	12,36	41 - 20	4,52
XIII	lático 85%	0,1	0,1	15 + 25	12,20	50 - 19	4,48
XIII	fosfórico 85%	0,05	0,1	30	20,44	60 - 18 - 0,1	4,59
XIII	cítrico 58%	0,1	0,1	30	17,06	60 - 16	4,61
XIII	lático 85%	0,1	0,1	30	13,18	50 - 14	4,39
XIII	lático 85%	0,05	0,1	30	17,10	40 - 18 - 2	4,33
XIII	cítrico 58%	0,05	0,1	30	15,50	40 - 17 - 0,5	4,29
XIV	lático 85%	0,10	0,10	30	12,87	50 - 21 - 0,1	-
XIV	cítrico 50%	0,1	0,2*	30	7,82	50 - 14 - 0,2	3,82
XIV	lático 85%	0,1	0,2*	30	9,98	70 - 17 - 0,2	3,46

V - óleo de milho bruto com 375,36 ppm de fósforo; e

cor Lovibond 72 amarelo - 14 vermelho (Célula 5 1/4")

X - óleo de milho bruto com 367,38 ppm de fósforo; e

cor Lovibond 70 amarelo - 14 vermelho (Célula 5 1/4")

XIII - óleo de milho bruto com 379,33 ppm de fósforo; 5,27% de AGL e

cor Lovibond 50 amarelo - 12 vermelho - 0,6 azul (Célula 5 1/4")

XIV - óleo de milho bruto com 367,45 ppm de fósforo, 4,81% de AGL e

Cor Lovibond 60 amarelo - 14 vermelho - 0,3 azul (Célula 5 1/4")

AGL - Ácidos graxos livres - método AOCS

* - Conteúdo final de água de 2,60%

esteq - quantidade estequiométrica para neutralizar o ácido adicionado

(-) Valor não determinado

4.2.2 BRANQUEAMENTO

Os óleos degomados, em diversas condições, foram branqueados visando redução de fósforo e cor adequadas, tanto para o refino físico, quanto para extração líquido-líquido.

Foram testadas diversas terras branqueadoras ativadas nacionais e importadas e a eficiência da sílica para remoção de fósforo e sabões do óleo degomado.

4.2.2.1 Branqueamento dos óleos da degomagem total

Os óleos degomados pelo processo de degomagem total com ácido fosfórico foram branqueados com diversas terras branqueadoras e a sílica foi testada como auxiliar do branqueamento (Tabela 23).

Nos óleos degomados pelo processo de degomagem total com ácido fosfórico, onde se utilizou quantidade estequiométrica de NaOH, o branqueamento com 0,5%, 1, 1,5 e 2% de terra branqueadora reduziu fósforo no óleo branqueado para 18,28 ppm, na faixa de 7,90 a 12,06 ppm, para 5,92 e 7,46 ppm e para 5,68 ppm, respectivamente (Tabela 23). As diferenças encontradas possivelmente, sejam devido a diferença de atividade entre as terras branqueadoras e ao ácido fosfórico remanescente no óleo ou que reagiu quimicamente, estando incorporado ao óleo.

Quanto a cor do óleo branqueado, apenas 1,5 e 2% de terra branqueadora foram suficientes para reduzir a intensidade de vermelho (Cor Lovibond - célula de 5 1/4") para 7 e 5, respectivamente (Tabela 23).

Quando a sílica Trysil3000 foi adicionada ao óleo junto com a terra branqueadora na concentração de 0,5%, para cada uma delas, não promoveu remoção considerável de fósforo, restando ainda, 10,78 ppm no óleo branqueado. Uma alternativa para esse insumo é adicioná-la antes da terra, já que de acordo com o fabricante, a sílica atua com certo nível de umidade (Tabela 23).

Tabela 23. Teores de fósforo e cor Lovibond (célula de 5 1/4") dos óleos branqueados a 100°C por 30 minutos, a partir do óleo degomado pelo processo de degomagem total com ácido fosfórico

Auxiliar branqueamento	Terra branqueadora	Concentração terra branqueadora (% p/p)	Óleo branqueado	
			Fósforo (ppm)	Cor Lovibond amarelo-vermelho (Célula 5 1/4")
Secagem	TO	1,5	7,46*	40 - 7
Secagem	TO + Trysil3000	0,5/0,5	10,78*	30 - 11
Secagem	PF	1,0	10,30*	30 - 10
Secagem	FP	1,0	12,06*	40 - 11
Secagem	TO + TS	1,0 + 0,5	5,92*	30 - 7
Secagem	TO	1,0	7,90*	40 - 8
Secagem	TO	2,0	5,68*	40 - 5
Secagem	TO	0,5	18,28*	40 - 16
Secagem	TO	1,0	11,47*	30 - 10
Secagem	TS + PF	0,5 + 0,5	6,37**	40 - 8
Sílica/60°C	TS + TO	0,5 + 1,0	4,73***	40 - 6

* Óleo da degomagem total com quantidade estequiométrica de NaOH.

** Óleo degomado: 14,97 ppm fósforo; cor Lovibond 40 - 20 (amarelo-vermelho - célula 5 1/4")

*** Óleo degomado: 20,44 ppm fósforo; cor Lovibond 60 - 18 - 0,1 (amarelo-vermelho-azul célula 5 1/4")

PF - Pure Flo B-80

TO - Tonsil Optimun FF

TS - Tonsil Supreme

FP - Fulmont Premiere

Sílica - 0,1% (p/p) Trysil3000/15 minutos

Secagem - 100°C por 30 minutos

Após a degomagem total com ácido fosfórico e 0,1% de NaOH, o branqueamento com 1,0% de terra, reduziu o teor de fósforo do óleo degomado de 14,97 para 6,37 ppm. Quando a sílica foi empregada em concentração de 0,1%, antes do branqueamento com 1,5% de terra, promoveu redução de 20,44 para 4,73 ppm (Tabela 23).

O conteúdo residual de sabões desses óleos da degomagem total com 0,1% de NaOH, foi possivelmente maior, comparado com aqueles que utilizaram quantidade estequiométrica de base. Assim, a sílica promoveu remoção expressiva de fósforo quando utilizada antes do branqueamento com 1,5% de terra (Tabela 23).

Comparando-se o branqueamento com diversas terras branqueadoras, na concentração de 1%, verificaram-se pequenas diferenças de atividade entre elas. Aparentemente, o emprego de duas terras diferentes, aumentou a eficiência de remoção de fósforo (Tabela 23).

Os resultados da tabela 24, referem-se ao branqueamento dos óleos provenientes da degomagem total com ácidos cítrico e láctico.

Os óleos da degomagem total com ácidos cítrico e láctico e quantidade estequiométrica de NaOH, foram secos e branqueados com 1,5% de terra, promovendo redução de fósforo de 26,57 a 27,38 ppm, para a faixa de 7,07 a 8,51 ppm. A utilizando-se Trisyl junto com terra, novamente não aumentou a redução de fósforo. Entretanto, quando foi utilizada em separado e antes do branqueamento, o conteúdo de fósforo variou de 23,86 para 3,42 ppm (Tabela 24).

Os óleos da degomagem total com ácidos cítrico e láctico e 0,1% de NaOH, sofreram secagem e branqueamento com 1,5% de terra, reduzindo-se o conteúdo de fósforo de 15,50 e 17,10 para 5,25 e 5,60 ppm, respectivamente. Enquanto que, utilizando-se sílica com branqueamento posterior, mas com 1,0% de terra, o teor de fósforo variou de 12,20 a 17,06 para 4,19 a 4,52 ppm (Tabela 24).

Tabela 24. Resultados do branqueamento dos óleos degomados pelo processo de degomagem total com ácidos cítrico e láctico

Auxiliar do branqueamento	% Terra (100°C)	Tempo contato (min.)	Fósforo (ppm)		Cor Lovibond (Célula 5 1/4")
			Óleo degomado	Óleo branqueado	óleo branqueado am.-verm.
Sílica/60°C 15minutos/vácuo	0,5TS + 1,0TO	30	23,86	3,42	40 - 6
Secagem	1,5TO	30	26,57	7,07	30 - 8
Secagem	1,0TO+0,5 Trysil3000	30	26,57	10,03	30 - 8
Secagem	1,5TO	30	27,17	7,34	30 - 8
Secagem	1,5TO	30	27,38	8,51	40 - 8
Sílica/60°C/ 15minutos	0,5TS +0,5PF	30	12,36	4,19	30 - 8
Sílica/60°C/ 15minutos	0,5TS + 0,5TO	30	12,20	4,46	40 - 8
Sílica/60°C/ 15minutos	0,5TS+ 0,5TO	30	17,06	4,52	40 - 9
Sílica/60°C/ 15minutos	0,5PF + 0,5TS	30	13,18	4,25	40 - 7
Secagem	1,0TO+ 0,5TS	15 + 15	17,10	5,60	50 - 7
Secagem	1,0PF+0,5 TS	15 + 20	15,50	5,25	30 - 6
Sílica/80°C/ vácuo/15minutos	1,0 TS	30	7,82	4,98	40 - 9
Sílica/vácuo/ 80°C/30 minutos	0,5 TO + 0,75 TS	15 + 30	9,98	5,47	40 - 9,7

Sílica- 0,1% (p/p) Trisyl 3000

PF - Terra branqueadora Pure Flo B-80

TO - Terra branqueadora Tonsil Optimun

TS - Terra branqueadora Tonsil Supreme

Secagem a 90°C por 30 minutos sob vácuo

am. - verm. - amarelo vermelho

Assim, o tratamento com 0,1% de sílica seguida de branqueamento, possibilitou a redução de 0,5% na quantidade de terra branqueadora.

Enquanto que, para os óleos da degomagem total com ácidos cítrico e láctico e 0,2% de NaOH, a redução foi pequena, de 7,82 e 9,98 ppm, para 4,98 e 5,47 ppm, respectivamente, utilizando-se 0,1% de sílica, seguida de branqueamento com 1,0 e 1,25% de terra. Comparativamente aos testes anteriores, a redução de fósforo ficou comprometida, possivelmente, por maiores teores residuais de sabões presentes no óleo.

Com relação redução de cor no branqueamento com 1 e 1,5% de terra, a cor do óleo branqueado (cor Lovibond - célula de 5 1/4") variou de 30 a 50 unidades de amarelo e de 6 a 9,7 unidades de vermelho.

Quanto ao emprego da sílica, à temperatura de 60°C sem vácuo e a 80°C com vácuo, o resultado obtido não é conclusivo, devido aos teores residuais de sabões, possivelmente muito discrepantes, nos óleos degomados.

4.2.2.2 Branqueamento dos óleos degomados com agente ácido, neutro e alcalino

Os óleos degomados com ácido láctico, lactato, citrato e hidróxido de sódio, foram branqueados com diferentes terras branqueadoras à temperatura de 100°C. Antes do branqueamento, o óleo degomado foi seco, ou tratado com sílica Trisyl 3000 numa concentração de 0,1%, em diferentes temperaturas, com ou sem utilização de vácuo, com ou sem a presença de sabões, ficando em contato por 15 minutos. Em seguida, foi adicionada a terra branqueadora (Figura 07).

No branqueamento do óleo degomado com ácido láctico, a soda cáustica foi adicionada para gerar 460 ppm de sabões e sílica Trisyl foi utilizada a 60°C sem vácuo, antes do branqueamento com 1,5% de terra, resultando em redução do teor de fósforo de 25 ppm para 3,75 ppm (Tabela 25).

Os óleos degomados com lactato e citrato de sódio foram secos e branqueados com 2,0 e 1,5% de terra, com redução no conteúdo de fósforo de 12,44 e 13,73 para 2,00 e 2,09 ppm, respectivamente (Tabela 25).

Tabela 25. Resultados do branqueamento a 100°C dos óleos degomados com agente ácido, neutro e alcalino

Auxiliar do branqueamento	Terra (%)	Tempo contato terra (min.)	Fósforo (ppm)		Cor Lovibond (Célula 5 1/4") Óleo branqueado am.-verm. *
			Óleo degomado	Óleo branqueado	
Sílica/ 60°C/15 minutos/460 ppm sabões	1,0TO + 0,5TS	30	25,11 ¹	3,75	40 - 6
Secagem	1,0TO + 1,0TS	30	12,44 ²	2,00	30 - 5
Secagem	1,0TO + 0,5TS	30	13,73 ³	2,09	30 - 6
Secagem	1,0FAA + 0,5TS	15 + 20	14,82 ⁴	8,93	50 - 7
Sílica/60°C/15 minutos/vácuo	1,0TO + 0,5TS	30	11,34 ⁴	3,03	40 - 6
Sílica/80°C/30 minutos/vácuo	0,75TO + 0,75TS	15 + 20	10,44 ⁴	5,66	30 - 6

¹ Degomado com ácido láctico

² Degomado com lactato de sódio

³ Degomado com citrato de sódio

⁴ Degomado com NaOH

Sílica- 0,1 % (p/p) Trisyl 3000

* - Cor Lovibond Amarelo Vermelho

Secagem - 90°C/30 minutos/vácuo

TO-Tonsil Optimun

TS - Tonsil Supreme

FAA - Fulmont AA

Secagem - 90°C por 30 minutos sob vácuo

No óleo degomado com 0,05% de NaOH, a secagem e branqueamento com 1,5% de terra, promoveu remoção de 14,82 para 8,93 ppm de fósforo, indicando que o sabão residual reduziu a capacidade da terra de remover fosfolipídios (Tabela 25).

Assim sendo, os óleos degomados com 0,1 e 0,2% de NaOH, foram tratados com sílica, à temperatura de 60 e 80°C, sob vácuo, seguida de branqueamento com 1,5% de terra, com variação no conteúdo de fósforo de 11,34 e 10,44 para 3,03 e 5,66 ppm, respectivamente, novamente devido a interferência do sabão residual (Tabela 25).

A cor Lovibond (célula de 5 /14") do óleo branqueado ficou abaixo de 7 unidades de vermelho (Tabela 25). Em alguns casos, a quantidade de terra poderia ser reduzida, já que pode ocorrer redução de vermelho de 9 para 3 na etapa de desodorização.

A otimização do branqueamento dependeu do tipo de degomagem utilizada, já que a presença de sabão residual interferiu no branqueamento. A sílica exibiu capacidade para adsorver fosfolipídios e sabões. Mas quando a quantidade de sabões no óleo aumentou, a remoção de fósforo ficou comprometida.

4.2.2.3 Branqueamento dos óleos degomados com água

Nos óleos degomados com água, foram otimizadas as condições ideais para utilização das sílicas Trisyl300 e Trisyl3000. A eficiência da sílica na remoção de fósforo, foi avaliada variando-se a temperatura, tipo de sílica, necessidade ou não de vácuo e de outros insumos como umidade, sabões e ácido (Figura 07).

A sílica foi adicionada ao óleo numa concentração de 0,1%, ficando em contato por 15 minutos, em seguida, adicionou-se a terra branqueadora.

Em alguns casos, após o tratamento com a sílica, o óleo foi filtrado e a determinação do conteúdo de fósforo foi realizada, a fim de se determinar as condições mais adequadas para utilização da mesma. O resultado de "ppm de fósforo reduzido pela sílica", foi obtido pela diferença entre o teor do óleo degomado menos o teor presente no óleo, após o tratamento com sílica, referindo-se exclusivamente à ação da mesma (Tabela 27).

Tabela 26. Resultados dos testes com sílica nos óleos degomados com água seguidos de branqueamento

Auxiliar do branqueamento	% Terra (100°C)	Tempo contato terra (min.)	Fósforo (ppm)		Cor Lovibond Célula 5 1/4" Amarelo Vermelho
			Óleo degomado	Óleo branqueado	
T3000/70°C/0,1% cítrico/0,1%água/vácuo	1,0TO	30	9,81	2,42	30 - 8
Secagem	1,0TO+ 0,5TS	15+15	16,58	5,38	40 - 7
Secagem	0,75TO+ 0,75TS	30	13,10	5,36	40 - 8
T3000/70°C/vácuo/380 ppm sabões	1,0TO+ 0,5TS	30	13,10	4,41	40 - 6
T3000/70°C /0,05% cítrico/50 ppm sabões/ 0,45% água/vácuo	1,5TS	30	17,22	4,26	40 - 6
T3000/70°C/ 0,1% cit./50ppm sabões	1,0TS+ 0,5TO	30	17,22	5,13	40 - 6
T3000/70°C/0,3%água/ vácuo	0,5TO+ 0,5TS	30	9,98	2,79	30 - 7
T3000/80°C/0,3% água/ vácuo	0,5FP	30	10,15	3,45	30 - 11

T3000 - 0,1% (p/p) Sílica Trisyl 3000/15 minutos

FP - Terra branqueadora Fulmont Premiere

FA - Terra branqueadora Fulmont AA

A - Terra branqueadora Argitex

TO - Terra branqueadora Tonsil Optimun

TS - Terra branqueadora Tonsil Supreme

Secagem - 90°C por 30 minutos sob vácuo

No óleo que foi degomado com água existe uma umidade que não foi determinada. Para se atingir os teores desejados, a água foi adicionada, do mesmo modo que o ácido e o hidróxido de sódio, para gerar os sabões. Assim, o conteúdo de água nas tabelas 26 e 27, referem-se exclusivamente à quantidade de água adicionada, isoladamente ou para solubilizar os sabões ou o ácido.

No óleo degomado com conteúdo de fósforo de 16,58 e 13,10 ppm, após secagem e branqueamento com 1,5% de terra, restaram 5,38 e 5,36 ppm, respectivamente (Tabela 26).

Comparando-se os ensaios com sílica utilizada sob vácuo à temperatura de 70°C, seguidos de branqueamento com 1,5% de terra, a redução foi de 13,10 para 4,41 ppm, quando 380 ppm de sabões estavam presentes no óleo. No óleo com 50 ppm de sabões, o mesmo processo reduziu o fósforo de 17,22 para 4,26 e 5,13 ppm, respectivamente, para os ensaios com e sem vácuo (Tabela 26).

Nos óleos degomados com 9,81 e 9,98 ppm de fósforo, resultados semelhantes foram obtidos com sílica sob vácuo a 70°C, com adição de 0,1 e 0,3% de umidade, seguida de branqueamento com 1,0% de terra, com redução para 2,42 e 2,79 ppm, respectivamente (Tabela 26).

No tratamento com sílica, sob vácuo à temperatura de 80°C, seguido de branqueamento com 0,5% de Fulmont Premiere, a remoção foi de 10,15 para 3,45 ppm de fósforo, indicando que essa temperatura tem influência positiva na eficiência da sílica (Tabela 26).

Os resultados de "ppm de fósforo reduzido pela sílica" (Tabela 27), indicam que a 60°C sem vácuo, não ocorreu adsorção de fosfolipídios pela sílica. No entanto, nas mesmas condições, mas sob vácuo, onde ocorreu pequena redução de fósforo pela sílica. O conteúdo de fósforo dos óleos degomados após branqueamento com 1,0% de terra variou de 12,47 e 10,07 para 4,55 e 1,88 ppm, respectivamente.

Nos tratamentos com sílica a 70 e 80°C sob vácuo, foi observada maior remoção de fósforo quando sabões não estavam presentes no óleo, com resultados praticamente equivalentes para as duas temperaturas (Tabela 27).

Nos óleos degomados com 9,03 e 10,60 ppm de fósforo, após tratamento com sílica Trisyl3000 a 70°C, sob vácuo, na presença de 50 e 100 ppm de sabões, seguido de branqueamento com 1,0% de terra, o conteúdo final de fósforo foi de 1,13 e 3,75 ppm, respectivamente (Tabela 27).

Foi observada remoção muito semelhante de fósforo para a sílica Trisyl300, à temperatura de 70 e 80°C, sob vácuo (Tabela 27). Entretanto, quando essa sílica foi adicionada ao óleo ocorreu enorme formação de espuma, que dificultou a sua utilização quando comparada com a Trisyl3000.

Os resultados encontrados indicam ainda que, para a remoção de fósforo de óleo degomado com água, não existe necessidade de se adicionar NaOH ao óleo para formar sabões, provavelmente, devido a quantidade de fosfolipídios presente saturar a capacidade de adsorção da sílica. A necessidade de adição de água depende da temperatura em que foi feita a degomagem, mas aparentemente poderíamos utilizar temperaturas de até 80°C, no tratamento com sílica, sem a adição de água.

Com a adição de ácido cítrico ao óleo no tratamento com sílica (Tabela 27), os resultados encontrados foram satisfatórios, indicando que após a degomagem com água, este tratamento posterior pode ser útil para a remoção de metais.

A partir dos resultados obtidos nos branqueamentos realizados, concluiu-se que a sílica Trisyl3000 pode ser utilizada como auxiliar na remoção de fósforo, em concentração de 0,1%, às temperaturas de 70 e 80°C, com vácuo, com ou sem adição de água ou ácido cítrico e sem presença de sabões.

Com o emprego da sílica, a quantidade de terra branqueadora pode ser reduzida para 1,0 ou 0,5%, para se obter teor residual de fósforo abaixo de 5 ppm. No entanto, a cor Lovibond com intensidade de vermelho abaixo de 9 unidades (célula de 5 1/4"), só pode ser atingida no branqueamento com 1,0% de terra branqueadora.

Tabela 27. Resultados dos testes com sílica seguidos de branqueamento (100°C por 30 minutos) dos óleos degomados com água

Auxiliar do branqueamento	% Terra	Fósforo (ppm)			Cor Lovibond (Célula 5 1/4") am.-verm.
		Óleo degomado	Reduzido pela Sílica	Óleo branqueado	
T3000/60°C/50ppm sabões/0,37% água	1,0A	12,47	zero	4,55	40 - 9
T3000/60°C/ vácuo 50ppm sabões/0,37% água	1,0FP	10,07	2,16	1,88	40 - 8
T3000 /80°C/ vácuo/0,05% ac. cítrico	0,5FP	17,22	4,35	7,41	40 - 14
T3000/70°C/vácuo/50 ppm sabões/0,37% água	1,0TS	9,03	2,43	1,13	40 - 6
T3000/70°C/100 ppm sabões/0,36%água/vácuo	1,0TO	10,60	3,73	3,75	40 - 7
T3000/50 ppm /80°C sabões/vácuo/0,36%água	0,5TS	10,31	2,37	3,86	40 - 10
T3000/70°C/0,2% água/vácuo	1,0PF	13,74	4,10	3,71	40 - 6
T300/70°C/vácuo	1,0FA	16,34	3,76	5,86	40 - 9,5
T300/80°C/vácuo	1,0A	17,27	4,34	4,06	40 - 6,3

Cor Lovibond amarelo - vermelho

T300 - 0,1% (p/p) Sílica Trisyl300/15 minutos

T3000 - 0,1% (p/p) Sílica Trisyl3000/15 minutos

FP - Terra branqueadora Fulmont Premiere

FA - Terra branqueadora Fulmont AA

A - Terra branqueadora Argitex

PF- Terra branqueadora Pure Flo B-80

TO - Tonsil Optimun

TS - Tonsil Supreme

No branqueamento, a mistura de duas terras branqueadoras, apresentou um efeito sinérgico. Mas a adição de uma delas, deixando em contato e depois de outra de melhor qualidade, não mostrou diferença significativa.

A redução da intensidade de vermelho do óleo (Cor Lovibond) foi mais significativa quando Tonsil Supreme foi associada a outra terra branqueadora, por se tratar de uma terra ativada de maior qualidade.

Utilizando-se a sílica, o branqueamento pode ser efetuado com 1% de terra branqueadora na temperatura de 100 °C, podendo-se utilizar terras nacionais ou importadas, ou ainda mistura de duas terras de qualidades diferentes.

A otimização das condições do branqueamento dependeram das condições utilizadas na degomagem.

Após o branqueamento, os óleos estavam secos e foram submetidos a teste de frio a 0°C, por um período de 6 horas.

Todos os óleos que foram degomados à temperatura de 30°C, após o branqueamento, foram aprovados no teste de frio. Esses resultados indicam que a temperatura de degomagem é o fator decisivo na remoção simultânea das gomas e das ceras, independente do agente de degomagem utilizado e do teor de fósforo residual dos óleos branqueados.

Os óleos degomados com água à temperatura menor que 35°C, (Tabela 19), foram aprovados no teste de frio, enquanto que nos óleos degomados acima de 40°C, ocorreu início de turvação.

No processo de degomagem do óleo de milho bruto à temperatura menor que 30°C, independente do agente utilizado, ocorreu degomagem e winterização simultâneas. Assim sendo, esse processo evita a etapa de winterização, em separado, resultando em menor consumo de energia, menores perdas de óleo e possivelmente menores alterações na qualidade do óleo.

4.3 Refino químico e físico de óleo de milho

Os ensaios de refino químico e físico de óleo de milho foram realizados em planta piloto, com capacidade para 2 kg/batelada, inicialmente com o objetivo de se comparar os óleos obtidos por esses processos, com aqueles do refino com solvente.

Foram realizados dez ensaios, codificados de A a J. As condições utilizadas estão apresentadas nas tabelas 28, 30, 32 e 33, referentes a degomagem, branqueamento, winterização e desodorização, respectivamente.

No refino alcalino, omitiu-se a etapa de degomagem e o óleo de milho bruto sofreu neutralização direta, com separação simultânea da borra e das gomas, como ocorre na maioria das plantas que processam óleo de milho no Brasil.

Nas tabelas 29, 31 e 34 encontram-se os resultados de conteúdo de fósforo, cor Lovibond e teor de ácidos graxos livres, respectivamente, para todos os testes realizados.

A degomagem foi realizada utilizando-se água, ácidos cítrico, fosfórico e láctico, à várias temperaturas.

Na degomagem com ácido fosfórico, a determinação de fósforo do óleo degomado não foi realizada devido a possíveis traços residuais do mesmo presentes no óleo.

Foram obtidos resultados equivalentes na remoção de fósforo nos processos de degomagem total com ácido cítrico e quantidade estequiométrica de NaOH a 30°C (Teste D), na degomagem com água a 70°C (Teste C), na degomagem com ácido láctico a 30°C (Teste J) e na degomagem com ácido cítrico a 30°C (Teste G), com valores finais de fósforo nos óleos degomados de, respectivamente, 27,04, 23,27, 26,93, 26,81 ppm. A degomagem com água a 30°C (Teste E) foi mais eficiente na remoção de fósforo, resultando num teor final de 14,47 ppm (Tabelas 28 e 29).

Tabela 28. Condições da degomagem de óleo de milho bruto em planta piloto.

Teste	Agente	Conc. ácido (%)	Quant. NaOH	Água (%)	Tempo contato (min)	Temperatura (°C)	Perdas de óleo (%)
A*	ácido fosfórico 85%	0,05	esteq.	2	15+5+10	30	5,2
B*	ácido fosfórico 85%	0,05	esteq	2	15+5+10	10	7,0
C	água	2	–	–	30	70	3,8
D*	ácido cítrico 58,5%	0,46	esteq.	2	60+5+15	30	4,3
E	água	2	–	–	30	30	4,5
F	ácido fosfórico 85%	0,05	–	2	15+15	30	4,9
G	ácido cítrico 64%	0,1	–	2	15+15	30	4,0
H*	ácido fosfórico 85%	0,05	esteq.	2	15+5+10	30	6,1
I**	NaOH	–	neutralização	4	15	40	14
J	ácido láctico 85%	0,1	–	2	15+15	30	–

* Processo de degomagem total

** - Após neutralização, lavagem a 70°C com água

esteq. - quantidade estequiométrica para neutralizar ácido adicionado

Em escala de laboratório, a degomagem de óleo de milho de alta acidez, com água também foi mais eficiente que a degomagem ácida e que a degomagem total com quantidade estequiométrica de NaOH.

O pH ideal para degomagem de óleo de milho com alta acidez deve ser mais próximo à neutralidade, já que aparentemente, os ácidos adicionados interferem no processo de hidratação das gomas. Possivelmente, ocorreu redução na velocidade de hidratação das gomas, que se tornaram mais solúveis no óleo em pH ácido.

A neutralização direta do óleo bruto com NaOH (Teste I), reduziu o conteúdo de ácidos graxos livres de 4,94 para 0,51%, e o teor de fósforo para 14,58 ppm, no óleo neutralizado e lavado (Tabelas 28 e 29). A degomagem com NaOH a 30°C (Tabela 21), resultou em menores teores de fósforo, apesar do menor grau de neutralização, possivelmente, devido a temperatura mais baixa utilizada nesse caso.

Assim, a remoção de fósforo novamente, foi influenciada pela temperatura e pelo pH dos agentes de degomagem utilizados. A maior redução de fósforo foi promovida pela degomagem com água à temperatura de 30°C.

Verificou-se um aumento expressivo da intensidade de vermelho (Cor Lovibond - célula de 5 1/4"), em todos os ensaios de degomagem realizados, provavelmente devido à separação das gomas que promovem turvação do óleo bruto, exceto nos testes C, I e J (Tabela 31).

A degomagem não removeu cor do óleo de milho, como ocorreu no refino alcalino (teste I), onde reduziu-se significativamente a cor Lovibond de 70 - 15 (célula de 5 1/4") para 70 - 8 - 0,1 (Tabela 31).

Na degomagem com ácido láctico ocorreu semelhante redução da intensidade de vermelho, para qual não foi encontrada resposta satisfatória até o presente momento (Tabela 31).

A diferença na cor dos óleos degomados em temperaturas diferentes, provavelmente, foi devido aos diferentes teores residuais de água de gomas no óleo degomado. Após a degomagem com água nas temperaturas de 70 e 30°C, a cor Lovibond do óleo degomado foi, respectivamente, de 70 - 13 e 50 - 18 (célula de 5 1/4"). A leitura de cor fica prejudicada para óleos com turvação (Tabela 31).

As perdas de óleo durante a degomagem, para a maioria dos testes, variaram de 3,8 a 6,1%. Na degomagem a 10°C, as perdas chegaram a 7%, devido ao aumento da viscosidade do óleo, que ficou ocluído nas gomas. Na degomagem a 70°C ocorreu a menor perda de óleo, devido a menor remoção de gomas. No refino alcalino onde ocorreu neutralização direta e lavagem, as perdas chegaram a 14%, justificando assim, a busca por outros processos alternativos de refino (Tabela 28).

As perdas foram significativas, devido também ao processo descontínuo e em pequena escala, mas resultados semelhantes foram observados no refino alcalino de óleo de milho bruto com acidez equivalente, no processo industrial.

Como os teores de fósforo obtidos para os óleos degomados variaram de 14,47 a 27,04 ppm, a degomagem seca e a utilização de sílica ou de ácido silícico foram comparados como alternativas anteriores ao processo de branqueamento.

Após o processo de degomagem total com ácido fosfórico e quantidade estequiométrica de NaOH, o óleo degomado foi seco e branqueado com teores de terra que variaram de 1,5 a 2%, resultando em conteúdos finais de fósforo de 9,02, 7,87 e 5,89 ppm, respectivamente, para os testes A, B e H, podendo ser devido ainda, a traços residuais do ácido (Tabela 29 e 30).

A cor Lovibond (célula de 5 1/4") do óleo branqueado no teste A, foi de 40 - 11, no qual 1,5% de terra foi empregada e respectivamente, de 30 - 8 e 30 - 6,6 para os testes B e H, com 2% de terra (Tabela 30 e 31).

O branqueamento do óleo degomado com ácido fosfórico (Teste F), após tratamento com sílica a 60°C, sem vácuo, na presença de 500 ppm de sabões, seguido de 1,5% de Tonsil Optimun, resultou em teor de fósforo de 8,10 ppm e cor Lovibond (célula de 5 1/4") de 40 - 8 (Tabelas 29 a 31). A utilização de sílica possibilitou a redução de terra, para se obter resultado de cor e fósforo menores, em relação aos ensaios de degomagem total com ácido fosfórico.

Na degomagem total com ácido cítrico e quantidade estequiométrica de NaOH (Teste D), a sílica Trisyl3000 atuando à temperatura de 60°C sem vácuo, foi associada ao branqueamento com 1,5% de terra, possibilitando a redução de fósforo de 27,04 para 4,82 ppm e com cor Lovibond (célula de 5 1/4") do óleo branqueado de 30 para 8 (Tabelas 29 e 31).

Tabela 29. Teores de fósforo (ppm) dos óleos processados em planta piloto.

Teste	Óleo bruto	Óleo degomado	Óleo branqueado	Óleo winterizado
A	381,03	-	9,02	7,33
B	381,03	-	7,87	8,04
C	374,71	23,27	4,94	4,79
D	367,38	27,04	4,82	-
E	381,03	14,47	4,52	-
F	367,38	-	8,10	-
G	367,38	26,81	8,81	-
H	374,89	-	5,89	-
I	374,89	14,58*	7,75	8,54
J	374,89	26,93	8,38	-

* óleo neutralizado e lavado

(-) não determinado

A degomagem seca com ácido cítrico seguida de branqueamento com 1,5% de terra, do óleo previamente degomado com água a 70°C (Teste C), reduziu o conteúdo de fósforo de 23,27 para 4,94 ppm e cor Lovibond para 30 - 6 (Tabela 29 e 31).

Os óleos degomados com água (Teste E) e com ácido cítrico (Teste G) a 30°C, foram tratados com a sílica Trysil3000, sob contato a 60°C, com adição de 500 ppm de sabões e, em seguida, branqueados com 1,5% de terra, ocorrendo variação de fósforo de 14,47 para 4,52 ppm e de 26,81 para 8,81 ppm, respectivamente. Maior remoção foi observada quando sílica foi utilizada sob vácuo (Tabela 29 e 30). A cor Lovibond (célula de 5 1/4") foi de 40 - 9 e 50 - 9, respectivamente, para os óleos branqueados nos testes E e G (Tabela 31).

O óleo neutralizado e lavado foi seco e branqueado com 1,0% de terra, com redução de fósforo de 14,58 para 7,75 ppm, enquanto que a cor Lovibond foi reduzida significativamente de 70 - 8 - 0,1 para 60 - 3, que foi o valor mais baixo de intensidade de vermelho atingido, em todos os ensaios de branqueamento realizados (Tabelas 29 e 31).

Tabela 30. Condições do branqueamento do óleo de milho degomado em planta piloto

Teste	Tratamento anterior ao branqueamento	Terra (%)	Temperatura branqueamento (°C)**
A	60°C / 30min / 1mbar	1,5 TO	90
B	60°C / 30min / 1mbar	2,0 TO	100
C	60°C / 30min / 1mbar / a. cítrico (64%) 0,1%/30°C/30minutos	1,5 PF	100
D	0,2% Trisyl* / 60°C / 15minutos	1,5 PF	100
E	0,2% Trisyl*/500 ppm sabões/60°C /15 minutos	1,5PF	100
F	0,2% Trisyl*/500 ppm sabões/60°C /15minutos	1,5TO	100
G	0,2% Trisyl*/500 ppm sabões/60°C 15minutos/vácuo	1,5 PF	100
H	60°C / 30min / 1mbar	2,0 TO	100
I	70°C / 30min / 1mbar	1,0 TO	100
J	60°C / 30min / 1mbar / 0,2% A. silícico	1,5 TO	100

* Silica Trisil3000

** Tempo de contato da terra de 30 minutos

TO - Tonsil Optimun FF

PF - Pure Flo B-80

Tabela 31. Cor Lovibond (cubeta 5¼" - amarelo-vermelho-azul) de diversos óleos processados em planta piloto.

Teste	Óleo bruto	Óleo degomado	Óleo branqueado	Óleo winterizado	Óleo desodorizado
A	70 - 15	60 - 18	40 - 11	30 - 10	70 - 11 - 2
B	70 - 15	50 - 24	30 - 8	40 - 8	-
C	72 - 14	70 - 13	30 - 6	40 - 7	-
D	70 - 14	60 - 20	30 - 8	-	50 - 6
E	70 - 15	50 - 18	40 - 9	-	60 - 8 - 1
F	73 - 14	50 - 21	40 - 8	-	60 - 5
G	73 - 14	60 - 21	50 - 9	-	60 - 6 - 0,2
H	70 - 15	40 - 21 - 0,1	30 - 6,6	-	40 - 5
I	70 - 15	70 - 8 - 0,1*	60 - 3	50 - 4,2	30 - 2,3
J	70 - 12 - 0,1	70 - 9	60 - 8	-	50 - 5,5

* Óleo neutralizado e lavado

(-) não determinado

O ácido silícico foi comparado a sílica, no óleo degomado com ácido láctico (Teste J), antes do branqueamento com 1,5% de terra. A redução de fósforo foi de 26,93 para 8,38 ppm, apresentando desempenho inferior à sílica. Devido a sua granulometria, resíduos de pó foram observados no óleo, após a filtração. (Tabela 29).

A utilização da sílica possibilitou a redução da quantidade de terra branqueadora de 2 para 1,5%, apresentando maior eficiência na remoção de fósforo sob vácuo e sem a presença de sabões no óleo.

Os resultados de fósforo dos óleos branqueados indicam que, tanto a degomagem seca, como o tratamento com sílica seguidos de branqueamento, possibilitam a utilização do óleo branqueado no refino físico, pois os teores finais de fósforo foram menores que 5 ppm.

Tabela 32. Condições da winterização do óleo de milho branqueado em planta piloto.

Teste	Etapa de formação dos cristais		Etapa de crescimento dos cristais		Velocidade de filtração (g/min)
	Temp. (°C) inicial	Tempo final (horas)	Temp. (°C)	Tempo (horas)	
A	30 - 0	15	0	10	75
B	30 - 0	15	0	20	194
C	30 - 5	10	5	10	28
I	30 - 5	12,5	5	10	140

Ocorreu uma redução dos teores de ácidos graxos livres após o branqueamento, devido a adsorção parcial dos mesmos à terra branqueadora, como pode ser observado pela Tabela 34.

Os ensaios em planta piloto foram acompanhados com teste de frio à temperatura de 0°C, durante 6 horas. Todos os óleos branqueados foram aprovados no teste, quando a degomagem do óleo foi realizada às temperaturas de 10 e 30°C, com vários agentes de degomagem diferentes. Nessas temperaturas, ocorreu remoção simultânea de gomas e ceras. Com exceção da degomagem com ácido láctico (Teste J), que não foi aprovado, devido possivelmente, a resíduos do ácido silícico utilizado.

Os óleos branqueados nos testes A, B, C e I foram winterizados nas temperaturas finais de 0 e 5°C (Tabela 32).

Após a winterização do óleo do Teste B, que foi degomado a 10°C, não havia ceras no filtro. Como resultado disso, a velocidade de filtração foi alta, indicando que toda cera foi arrastada com as gomas, durante o processo de degomagem nessa temperatura (Tabela 32).

Foi obtido um pequeno resíduo, após a filtração do óleo winterizado do teste A. Assim, na degomagem à temperatura de 30°C, não ocorreu remoção total de ceras pelas gomas. Como esse óleo branqueado passou no teste de frio, a quantidade de ceras remanescente não foi suficiente para promover turvação do óleo.

Nos ensaios A e B, foram utilizadas 15 horas para reduzir a temperatura de 30 a 0°C, para formação dos cristais. No teste B, o tempo para crescimento dos cristais foi prolongado de 10 para 20 horas, pois o óleo não apresentava turvação depois de 10 horas (Tabela 32).

O tempo de filtração, após winterização do óleo do teste C, foi excessivamente longo, quando comparado com os demais. Após a filtração, o óleo winterizado continuou turvo, não passando no teste de frio.

Substâncias como ácidos graxos livres, fosfatídios e glicerídios parciais prejudicam a formação dos cristais, dificultando a remoção de ceras do óleo. Na filtração, os cristais pequenos formam uma massa muito compacta, provocando entupimento do filtro, e como, os cristais são frágeis, podem ser destruídos.

No teste I, proveniente da neutralização, o tempo de filtração foi menor, apesar do grande volume de ceras formado (Tabela 32). A velocidade de filtração desse óleo winterizado foi de 140 gramas/minuto contra 28 gramas/minuto do teste C.

Apesar do menor conteúdo de fosfatídios do óleo branqueado do teste C, em relação ao óleo do teste I, a neutralização removeu grande parte dos ácidos graxos livres e provavelmente uma fração dos glicerídios parciais. Assim, o processo de winterização do óleo neutralizado sofreu menor interferência que o óleo do teste C, ainda com alto conteúdo de ácidos graxos livres.

Comparando-se a temperatura final de winterização do óleo de milho, nos testes A e I, a 0 e 5°C, respectivamente, não existe a necessidade de do emprego da temperatura de 0°C, para separar as ceras do óleo de milho. O óleo do teste I, winterizado a 5°C, também foi aprovado no teste de frio, a 0°C por 6 horas.

Tabela 33. Condições da desodorização/destilação do óleo de milho em planta piloto.

Teste	Temperatura (°C)	Pressão (mbar)	Tempo (h)
A	240	8	3
D	250	7	1
E	250	10	3
F	250	18	1,5
G	250	15	2
H	250	15	3
I	250	10	2
J	240	11	2

A degomagem do óleo de milho bruto abaixo de 30°C possibilitou a eliminação da etapa de winterização, na qual ocorrem perdas que chegaram a 3%, no óleo winterizado do ensaio de refino alcalino.

Para se evitar a etapa de winterização do óleo de milho, a degomagem poderia ser realizada à temperatura de 30°C, com água ou ácido cítrico ou fosfórico ou ainda por processo de degomagem total com ácidos cítrico ou fosfórico. Não haveria necessidade de se realizar a degomagem à temperaturas mais baixas.

O processo de destilação foi realizado em óleos com teores de fósforo variando de 4,52 a 9,02 ppm, para se estudar a influência das condições de degomagem na estabilidade do óleo.

No processo de destilação/desodorização utilizado, o tempo de residência variou de 1 a 3 horas, por tratar-se de equipamento por batelada (Tabela 33).

No sistema utilizado não foi possível medir o volume de vapor, que teve a desvantagem de ser gerado à pressão atmosférica, podendo arrastar água. Na tentativa de solucionar o problema, o vapor foi superaquecido por passagem pelo óleo térmico, antes de entrar no reator.

A destilação à temperatura de 240°C por 3 horas, sob vácuo de 8 mbar, reduziu acidez de 4,87 para 0,67%. Nesta mesma temperatura, sob vácuo de 11 mbar em 2 horas de processo, foi possível reduzir acidez de 4,88 para 0,74% (Tabela 33 e 34).

O processo de destilação à temperatura de 250°C, por 1 hora com vácuo de 7 mbar, promoveu redução de acidez de 4,91 a 1,87%. Nessa mesma temperatura, sob vácuo de 10 mbar, após 3 horas, a redução foi de 5,09 para 0,75%, enquanto que sob vácuo de 18 mbar, após 1,5 horas, a variação foi de 4,89 a 0,79%, no conteúdo de ácidos graxos livres (Tabela 33 e 34).

A destilação à temperatura de 250°C sob vácuo de 15 mbar, com tempo de residência de 2 e 3 horas, reduziu o conteúdo de ácidos graxos livres de 4,97 a 0,73% e de 4,91 a 0,49%, respectivamente (Tabela 33 e 34).

A acidez final dos óleos submetidos ao refino físico nos ensaios A,E,F,G,H e J, variou de 0,49 a 79%, enquanto que a acidez removida variou de 4,14 a 4,42%, nas temperaturas de 240 e 250°C, sob vácuo de 8 a 15 mbar, quando o tempo de residência foi de 1,5 a 3 horas. No teste D, o teor final de AGL foi significativamente maior, para 1 hora de tempo de residência.

No óleo neutralizado, lavado, branqueado e winterizado a acidez foi reduzida de 0,53 para 0,26%, após 2 horas de destilação a 250°C, sob vácuo de 10 mbar, onde praticamente só foi removido metade do conteúdo inicial, muito menor em relação aos outros ensaios (Tabela 34).

Os resultados indicam maior dependência do tempo de residência, que pela diferença de temperatura e vácuo. Quanto maior o tempo de destilação, menor a acidez, mas após 1,5 horas, os resultados são praticamente equivalentes. Após três horas, o menor valor encontrado foi de 0,49%, para o refino físico (Tabela 34).

Assim, não foi possível reduzir a acidez do óleo desodorizado para valores de 0,05%, possivelmente pela deficiência na área de contato entre óleo e vapor ou pela hidrólise dos triglicerídios gerando ácidos graxos livres.

Tabela 34. Teores de ácidos graxos livres expresso em de ácido oleico (% p/p) dos diversos óleos processados em planta piloto

Teste	Óleo bruto	Óleo degomado	Óleo branqueado	Óleo winterizado	Óleo desodorizado
A	5,10	-	4,87	4,87	0,67
B	5,10	5,21	5,06	4,77	-
C	-	-	5,26	5,32	-
D	-	-	4,91	-	1,87
E	5,10	5,15	5,09	-	0,75
F	-	4,94	4,89	-	0,79
G	-	5,14	4,97	-	0,73
H	-	5,10	4,91	-	0,49
I	4,94	0,51*	0,46	0,53	0,26
J	5,03	5,00	4,88	-	0,74

* - neutralizado e lavado

(-) não determinado

Provavelmente, no sistema empregado, ocorreu hidrólise do óleo devido à presença de água no vapor. A hidrólise e a destilação dos ácidos graxos livres ocorrem paralelamente, até o momento em que se atinge o regime permanente, na concentração dos ácidos graxos livres.

Com relação aos resultados de cor Lovibond (célula de 5 1/4") do óleo desodorizado, foi observado que apesar das diferentes condições empregadas na destilação, ocorreu apenas uma pequena redução de no máximo 3 unidades de vermelho (cor Lovibond - célula de 5 1/4") (Tabela 31).

Na desodorização do teste de refino alcalino, a intensidade de vermelho ficou abaixo de 3 unidades (cor Lovibond - célula de 5 1/4"), no entanto, o óleo entrou no desodorizador com 4 de vermelho (Tabela 31).

No óleo winterizado do teste A com 7,33 ppm de fósforo, após destilação a cor Lovibond (célula de 5 1/4") variou de 30 - 11 para 70 - 11 - 2, indicando que possivelmente, ocorreu fixação e alteração de cor devido a presença de pigmentos, que não foram removidos no branqueamento (Tabela 31).

Nos outros ensaios, a cor Lovibond (célula de 5 1/4") variou pouco, ao contrário do esperado, que seria um branqueamento térmico do óleo. Em alguns casos, apareceu o componente da cor azul. A cor final do óleo fisicamente refinado foi inadequada, já que o aceitável seria abaixo de 3 unidades de vermelha.

A alteração da cor final do óleo desodorizado, provavelmente não foi devido ao teor residual de fósforo do óleo branqueado, já que mesmo com o fósforo abaixo de 5 ppm, o resultado foi semelhante.

No teste I, o conteúdo de fósforo do óleo neutralizado e branqueado de 7,75 ppm, não comprometeu a cor final do óleo desodorizado (Tabela 29).

As alterações de cor de óleo de refino físico podem ser devido a degradação de tocoferóis e quinonas ou a fixação ou alteração de pigmentos que não foram removidos no branqueamento.

Nos resultados obtidos por FORSTER & HARPER (1983), no refino físico de óleo de milho, ocorreu redução de acidez de 5,24% para 0,03%, e de cor Lovibond de 36 - 4,2 para 34 - 2,5 (célula 5 1/4"), respectivamente, para os óleos branqueado e destilado. A cor final foi bastante aceitável, mas o óleo branqueado apresentava cor muito mais clara, que os óleos branqueados obtidos deste experimento.

No sistema utilizado para destilação, não foi possível remover acidez e a cor do óleo, implicando no caso da acidez da necessidade de maior área de contato entre vapor e óleo e da necessidade de gerar vapor mais seco.

Com relação a cor final do óleo no refino físico, talvez não seja possível se obter óleo de cor aceitável, se a cor do óleo branqueado estiver acima de 30 - 6,6 (cor Lovibond - célula de 5 1/4").

Como a acidez final não foi reduzida para valores desejados, não foi possível estudar a estabilidade oxidativa dos óleos obtidos, e conseqüentemente, comparar os processos de refino químico, físico e a desacidificação por solvente do óleo de milho.

4.4 DESACIDIFICAÇÃO DE ÓLEO DE MILHO POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

O estudo da desacidificação de óleo de milho com etanol por extração líquido-líquido em coluna de discos rotativos (RDC), envolveu etapas anteriores de degomagem e branqueamento, para obtenção de matéria-prima de alimentação com menor teor possível de fosfatídeos e água. Além da determinação de dados de equilíbrio com o próprio óleo de alimentação da coluna, determinação das condições operacionais de desacidificação para o sistema óleo/etanol no RDC e estudo da influência das variáveis de processo na transferência de ácidos graxos livres, triglicerídeos e diglicerídeos.

4.4.1 Pré-processamento do óleo de milho bruto para extração líquido-líquido

Óleo de milho foi degomado e branqueado para se reduzir ao mínimo o conteúdo de fosfolipídios, a fim de ser utilizado na desacidificação do óleo de milho com etanol.

A degomagem foi realizada com água à temperatura de 30°C, para se obter máxima remoção de fósforo. A quantidade de água utilizada na degomagem, variando de 0,5 a 2%, dependeu do conteúdo inicial de fósforo do óleo bruto, que variou de 42,15 a 403,99 ppm (Tabela 35).

Os resultados obtidos foram bastante distintos, já que para os lotes XVI a XX, a degomagem reduziu o conteúdo de fósforo do óleo bruto de 31,15 a 403,99 para a faixa de 4,52 a 15,23 ppm (Tabela 35). Esses resultados foram compatíveis com os obtidos em outros lotes de óleo de milho bruto, na degomagem com água a 30°C (Tabela 19).

Entretanto, para os lotes XXI a XXIV, com conteúdo de fósforo inicial de 379,92, 380,79 e 385,40 ppm, após degomagem, restaram no óleo degomado 24,97, 72,03 e 24,00 ppm, respectivamente, implicando em aumento considerável dos fosfatídeos não hidratáveis (Tabela 35).

Tabela 35. Características dos óleos degomados e branqueados para a desacidificação com etanol

Lote óleo milho bruto	Temperatura Sílica* (°C)	Terra	Óleo de milho					
			Bruto		Degomado**		Branqueado***	
			Fósforo (ppm)	Cor	Fósforo (ppm)	Cor	Fósforo (ppm)	Cor
XVI	80	TO+TS	403,99	75 - 12	6,92	40 - 19	2,10	40 - 10
XVIII	80	TO+TS	42,15	60 - 10	4,52	40 - 12	0,89	30 - 6
XVIII	70	TO+TS	42,15	60 - 10	4,52	40 - 12	1,38	30 - 6
XIX	70	TO+TS	380,40	75 - 12	12,58	40 - 16	4,05	30 - 6
XIX	80	TO+PF	380,40	75 - 12	12,58	40 - 16	2,09	30 - 6
XVII	80	TO+PF	380,30	75 - 10	15,25	70 - 18	1,64	30 - 6
XX	80	TO+PF	31,15	70 - 22	9,51	70 - 24	0,88	30 - 6
XXI/XXII	80	TO+TS	385,40	74 - 14	24,00	50 - 17	8,55	40 - 12
XXIII	80	TO+PF	379,92	72 - 18	24,97	50 - 17	7,70	60 - 13
XXIV	80	TO+PF	380,79	79 - 10	72,03	50 - 15	25,40	60 - 10

*Sílica Trysil3000 - 0,1% (p/p)/15 minutos/ vácuo

**Degomagem com água 30°C /30 minutos

***Branqueamento 100°C/30 minutos/ 1,0% terra branqueadora (%p/p)

Cor Lovibond - amarelo - vermelho (célula 5 1/4")

TO - Tonsil Optimun FF

TS - Tonsil Supreme

PF - Pure Flo B-80

Os lotes XXI a XIV foram os últimos recebidos, já no final da entre-safra do milho, quando quase não havia óleo bruto disponível no mercado.

Considerando que esse óleo foi obtido a partir de grão que ficou muito mais tempo armazenado que os demais, possivelmente esteve mais sujeito a danos mecânicos e condições favoráveis de umidade, que possibilitaram ação de fosfolipases, aumentando o conteúdo de fosfatídeos não hidratáveis.

Esses fatores contribuem para a perda de qualidade deste óleo em relação ao óleo produzido com o grão colhido mais próximo da safra do milho.

As amostras de óleo degomado para extração líquido-líquido sofreram pré-tratamento com sílica Trysil3000, às temperaturas de 70 e 80°C por 15 minutos, sob vácuo e foram branqueados em seguida com 1% de mistura de duas terras branqueadoras.

Os óleos degomados com conteúdo de fósforo de 4,52 e 12,58 ppm, após o tratamento com sílica, sob vácuo, sem adição de insumos, seguido de branqueamento, sofreram redução de fósforo na faixa de 1,38 e 4,05 ppm para 0,89 e 2,09 ppm, respectivamente, para os tratamentos com sílica, à temperatura de 70 e 80°C (Tabela 35).

Nos óleos degomados com conteúdo de fósforo de 6,92, 9,51 e 15,25 ppm, após tratamento com sílica a 80°C e branqueamento, restaram 2,10, 0,88 e 1,64 ppm (Tabela 35).

Por outro lado, os óleos degomados que continham 24,00, 24,97 e 72,03 ppm de fósforo, após o mesmo tratamento, ainda apresentavam 8,55, 7,70 e 25,40 ppm de fósforo, respectivamente (Tabela 35). No dia seguinte, após o branqueamento, foram observadas partículas em suspensão. Tratavam-se provavelmente, de fosfatídios não hidratáveis que não puderam ser retidos pela terra ou pela sílica e acabaram por se insolubilizar, finalmente no óleo.

Para evitar que essas partículas se depositassem dentro da coluna, o álcool foi adicionada aos óleos branqueados, dos lotes XXI a XXIV, que em seguida foram filtrados. Esse processo possibilitou redução de fósforo para 2,03 e 5,99 ppm.

Como já foi observado nos resultados oriundos na degomagem e branqueamento, nas tabelas 26, 27 e 35, não é possível se obter um óleo branqueado com menos de 5 ppm de fósforo, se o conteúdo de fósforo do óleo degomado com água a 30°C, estiver acima de 20 ppm.

O controle de qualidade do óleo de milho bruto a ser utilizado no refino físico ou na extração líquido-líquido, deve envolver além das análises usuais, a determinação do conteúdo de fosfatídios não hidratáveis. A degomagem à temperatura de 30°C pode ser utilizada como referência. O conteúdo de fósforo no óleo degomado deve ser necessariamente inferior a 20 ppm, para se atingir menos que 5 ppm, após o branqueamento.

Foi observado, novamente, que ocorreu um aumento da intensidade de vermelho dos óleos degomados, como resultado da remoção das gomas. Nos óleos branqueados a cor Lovibond (célula de 5 1/4") foi de 30 - 6, para os lotes XVII a XX, e de 40 - 10, para o lote XVI. Enquanto que para os lotes XXI a XXIV, a cor variou de 30 a 40 de amarelo e de 10 a 13 de vermelho (Tabela 35).

Quanto à eficiência das terras branqueadoras, a combinação de Tonsil Optimun e Pure Flo B-80, foi superior a Tonsil Optimun mais Tonsil Supreme, no branqueamento à temperatura de 100°C, numa concentração de 0,5% (p/p), de cada uma delas (Tabela 35).

Os óleos branqueados dos lotes XVI a XX foram submetidos ao teste de frio a 0°C por 6 horas. Os óleos que foram degomados a 30°C foram aprovados no teste, indicando que durante esse processo ocorreu degomagem e winterização simultâneas. Os óleos branqueados dos lotes XXI a XIV, com partículas em suspensão, não passaram no teste.

4.4.2 Determinação de dados de equilíbrio

Os dados de equilíbrio disponíveis na literatura para o etanol anidro e hidratado, como solventes de extração de ácidos graxos livres de óleo/trioleína, não levam em consideração a presença de diglicerídios e fosfatídios, que são emulsificantes e podem interferir na extração. A maior parte dos estudos de equilíbrio utilizou trioleína ou óleo refinado, com adição de ácidos graxos livres.

A presença de glicerídios parciais pode interferir no processo, mas não existem dados publicados sobre o assunto. Os fosfatídios além disso, se insolubilizaram no álcool formando depósitos dentro da coluna.

Os ensaios de equilíbrio entre óleo de milho e etanol foram realizados, a fim de se determinar alguns parâmetros necessários ao cálculo da eficiência do processo, definida por TREYBAL (1981), como para comparar o desempenho do etanol hidratado e anidro.

O equilíbrio foi determinado com óleo de milho branqueado com conteúdo de ácidos graxos livres de 1,04, 3,60, 4,01 e 4,30%. O teor de fósforo do óleo variou de 1,38 a 8,55 ppm, já que os fosfatídios não foram totalmente

eliminados no branqueamento. No entanto, esse processo tem a vantagem de fornecer óleo com conteúdo controlado de água, de 0,06 a 0,08% (Tabelas 36 a 39).

No ensaio de equilíbrio, o tempo de contato de 15 minutos com agitação vigorosa foi considerado aceitável. O tempo de repouso foi de 24 horas, para se obter separação completa das fases, pois na relação óleo/solvente de 3/1, a separação foi mais lenta.

O conteúdo de álcool solubilizado pelo óleo à temperatura de 30°C variou de 9,43 a 11,40% para o etanol hidratado e de 16,05 a 20,59% para o etanol anidro. À temperatura de 40°C, o conteúdo de álcool hidratado na fase inferior variou de 13,00 a 13,52%, e de 20,00 a 24,13% para o etanol anidro (Tabela 36 a 39).

Tabela 36. Resultados do equilíbrio entre óleo de milho branqueado* com acidez de 1,04% e etanol anidro e hidratado à temperatura de 30°C.

	Etanol	Relação óleo/solvente			
		3/1	2/1	1/1	0.5/1
Álcool fase inferior (%p/p)	hidratado	9,43	9,52	9,69	9,54
	anidro	16,97	17,10	16,79	16,05
Extrato seco (%p/p)	hidratado	2,72	2,68	2,62	2,25
	anidro	8,36	8,40	7,83	7,03
Acidez extrato seco (%p/p)	hidratado	26,24	24,16	19,19	14,49
	anidro	10,54	8,99	6,96	4,96
Acidez fase inferior (%p/p)	hidratado	0,76	0,71	0,56	0,46
	anidro	0,76	0,70	0,50	0,39
Acidez fase superior (%p/p)	hidratado	0,71	0,65	0,50	0,333
	anidro	0,88	0,75	0,55	0,35
Acidez óleo refinado (%p/p)	hidratado	0,84	0,78	0,62	0,51
	anidro	0,91	0,84	0,60	0,46

* - teor fósforo = 1,38 ppm; % umidade = 0,08 e diglicerídio = 1,79%

Fase superior ou fase alcoólica

Fase inferior ou fase de óleo

Extrato seco - fase superior após evaporação do álcool

Álcool hidratado com 5,83% de água

Álcool anidro com 0,77% de água

Tabela 37. Resultados do equilíbrio entre óleo de milho branqueado* com acidez de 4,01% e etanol anidro e hidratado à temperatura de 30°C.

	Etanol	Relação óleo/solvente			
		3/1	2/1	1/1	0,5/1
Álcool fase inferior (%p/p)	hidratado	11,17	11,40	10,94	10,54
	anidro	20,59	20,01	19,28	17,52
Extrato seco (%p/p)	hidratado	5,82	5,62	4,82	3,81
	anidro	14,18	15,06	11,74	9,49
Acidez extrato seco (%p/p)	hidratado	50,61	47,41	41,50	35,18
	anidro	25,67	20,17	18,80	14,88
Acidez fase inferior (%p/p)	hidratado	3,02	2,70	2,08	1,35
	anidro	2,97	2,60	1,85	1,15
Acidez fase superior (%p/p)	hidratado	2,94	2,66	2,00	1,34
	anidro	3,64	3,04	2,21	1,41
Acidez óleo refinado (%p/p)	hidratado	3,40	3,05	2,34	1,51
	anidro	3,74	3,25	2,29	1,39

* - teor fósforo = 4,05 ppm; % umidade = 0,06; diglicerídio = 3,36%

Fase superior ou fase alcoólica

Fase inferior ou fase de óleo

Extrato seco - fase superior após evaporação do álcool

Álcool hidratado com 5,84% de água

Álcool anidro com 0,60% de água

Assim, quase o dobro de álcool anidro foi solubilizado pelo óleo, em relação ao hidratado, devido à maior solubilidade mútua. Como após o processo de extração líquido-líquido, o álcool deve ser recuperado, quanto maior a quantidade de álcool presente no óleo, mais energia deve ser empregada na recuperação.

O teor extrato seco, como foi chamado o resíduo da fase superior ou fase alcoólica, após evaporação do álcool, variou de 2,25 a 2,72% e de 7,03 a 8,40%, respectivamente, para o etanol hidratado e anidro, no equilíbrio para o óleo de milho branqueado com acidez inicial de 1,04%, a 30°C (Tabela 36).

Tabela 38. Resultados do equilíbrio entre óleo de milho branqueado* com acidez de 4,30% e etanol anidro e hidratado à temperatura de 40°C.

	Etanol	Relação óleo/solvente			
		3/1	2/1	1/1	0,5/1
Álcool fase inferior (%p/p)	hidratado	13,25	13,49	13,52	13,00
	anidro	24,13	21,41	22,35	20,00
Extrato seco (%p/p)	hidratado	6,40	6,32	5,61	4,49
	anidro	-	17,09	15,02	12,49
Acidez extrato seco (%p/p)	hidratado	47,24	42,94	36,76	30,26
	anidro	-	17,91	14,61	11,36
Acidez fase inferior (%p/p)	hidratado	3,17	2,79	2,14	1,42
	anidro	-	2,73	1,95	1,30
Acidez fase superior (%p/p)	hidratado	3,02	2,71	2,06	1,37
	anidro	-	3,06	2,19	1,42
Acidez óleo refinado (%p/p)	hidratado	3,65	3,23	2,48	1,63
	anidro	-	3,47	2,51	1,63

* teor fósforo = 4,05 ppm; % umidade = 0,06; diglicerídio = 3,36%

Extrato seco - fase superior após evaporação do álcool

Fase superior ou fase alcoólica

Fase inferior ou fase de óleo

(-) não ocorreu separação de fases

Álcool hidratado com 5,84% de água

Álcool anidro com 0,60% de água

No equilíbrio entre óleo de milho branqueado com acidez de 4,01% e álcool hidratado e anidro, à temperatura de 30°C, o conteúdo de extrato seco variou de 3,81 a 5,82% e de 9,49 a 15,06%, respectivamente (Tabela 37).

Para o óleo de milho branqueado com acidez de 3,60%, no equilíbrio com álcool hidratado e anidro, o teor de extrato seco variou de 3,37 a 5,37% e de 8,24 a 12,28%, respectivamente (Tabela 39).

A concentração de extrato seco variou de 4,49 a 6,40% e de 12,49 a 17,09%, respectivamente para o etanol hidratado e anidro, à temperatura de 40°C, (Tabela 38).

O teor de extrato seco aumentou com o aumento da temperatura de equilíbrio, da acidez inicial do óleo e da relação óleo/solvente. O conteúdo de extrato seco, foi ainda, consideravelmente maior para o álcool anidro, em relação ao hidratado.

A acidez do extrato seco, variou de 14,49 a 26,24% e de 4,96 a 10,54%, respectivamente para equilíbrio com o etanol hidratado e anidro e óleo de milho com acidez inicial de 1,04%, à temperatura de 30°C (Tabela 36).

Enquanto que para o óleo de milho com acidez de 3,60 e 4,01%, à temperatura de 30°C, a acidez do extrato seco variou de 35,18 a 51,31% e de 14,88 a 27,43%, respectivamente, para o etanol hidratado e anidro, aumentando com a relação óleo/solvente (Tabela 37 e 39).

No equilíbrio à temperatura de 40°C, a acidez do extrato seco variou de 30,26 a 47,24%, para o etanol hidratado e de 11,36 a 17,91% para o etanol anidro, aumentando com a relação óleo/solvente (Tabela 38). Como a acidez do extrato seco foi menor a 40°C, maior quantidade de triglicerídios foi solubilizada nessa temperatura que a 30°C.

A quantidade de extrato seco obtido após a evaporação do álcool (Tabelas 36 a 39), foi cerca de 3 vezes maior para o álcool anidro, entretanto, a acidez do extrato seco foi maior para o álcool hidratado. O etanol anidro promoveu maior arraste de óleo em comparação com o álcool hidratado, tornando-se uma desvantagem, implicando em perdas de óleo neutro.

O álcool hidratado mostrou-se mais seletivo que o anidro, apresentando capacidade de separação dos ácidos graxos livres do óleo neutro, com menor arraste de triglicerídios e menor solubilidade no óleo.

Comparando-se os resultados de acidez da fase superior e inferior, (Tabelas 36 a 39), verificou-se que a acidez final da fase alcoólica foi maior que da fase de óleo, para o equilíbrio com álcool anidro, ocorrendo o contrário para o álcool hidratado. Assim, o coeficiente de distribuição do etanol anidro é maior que o hidratado, sendo pouco superior a 1, ou seja, o anidro tem maior capacidade para solubilizar os ácidos graxos livres que o hidratado. Mesmo assim, o coeficiente de distribuição para o etanol hidratado é muito próximo de 1 (Figura 11).

Tabela 39. Resultados do equilíbrio de óleo de milho branqueado* com acidez de 3.60% e etanol anidro e hidratado a 30°C.

	ETANOL	Relação óleo/solvente			
		3/1	2/1	1/1	0.5/1
Álcool fase inferior (% p/p)	hidratado	10,98	11,05	10,73	10,57
	anidro	19,24	18,94	17,46	17,26
Extrato seco (% p/p)	hidratado	5,37	4,97	4,23	3,37
	anidro	12,28	11,65	9,39	8,24
Acidez extrato seco (% p/p)	hidratado	51,31	49,79	44,02	37,32
	anidro	27,43	24,98	18,85	15,98
Acidez fase inferior (% p/p)	hidratado	2,73	2,52	1,91	1,28
	anidro	2,69	2,37	1,72	1,13
Acidez fase superior (% p/p)	hidratado	2,75	2,47	1,86	1,26
	anidro	3,37	2,91	1,77	1,32
Acidez óleo refinado (% p/p)	hidratado	3,07	2,83	2,14	1,43
	anidro	3,33	2,92	2,08	1,37
Perdas triglicerídios (% p/p)	hidratado	0,40	0,70	1,66	3,36
	anidro	1,01	2,71	6,35	13,50
Transferência diglicerídios (% p/p)	hidratado	5,32	14,21	28,04	51,94
	anidro	6,43	18,46	30,90	65,05
Composição extrato seco - TLC FID					
% FFA	hidratado	55,09	52,84	45,89	36,23
	anidro	26,10	22,74	19,15	15,63
% Triglicerídios	hidratado	31,30	32,66	39,57	47,70
	anidro	64,84	67,22	73,07	76,34
% Diglicerídios	hidratado	13,59	14,50	14,61	16,08
	anidro	9,05	10,01	7,76	8,03

* teor de diglicerídios = 2,06%; teor fósforo = 8,55 ppm; % umidade = 0,06

Fase superior ou fase alcoólica

Fase inferior ou fase de óleo

Extrato seco - fase superior após evaporação do álcool

FFA - ácidos graxos livres determinado por TLC FID

Etanol hidratado com 5,83% de água

Etanol anidro com 0,60% de água

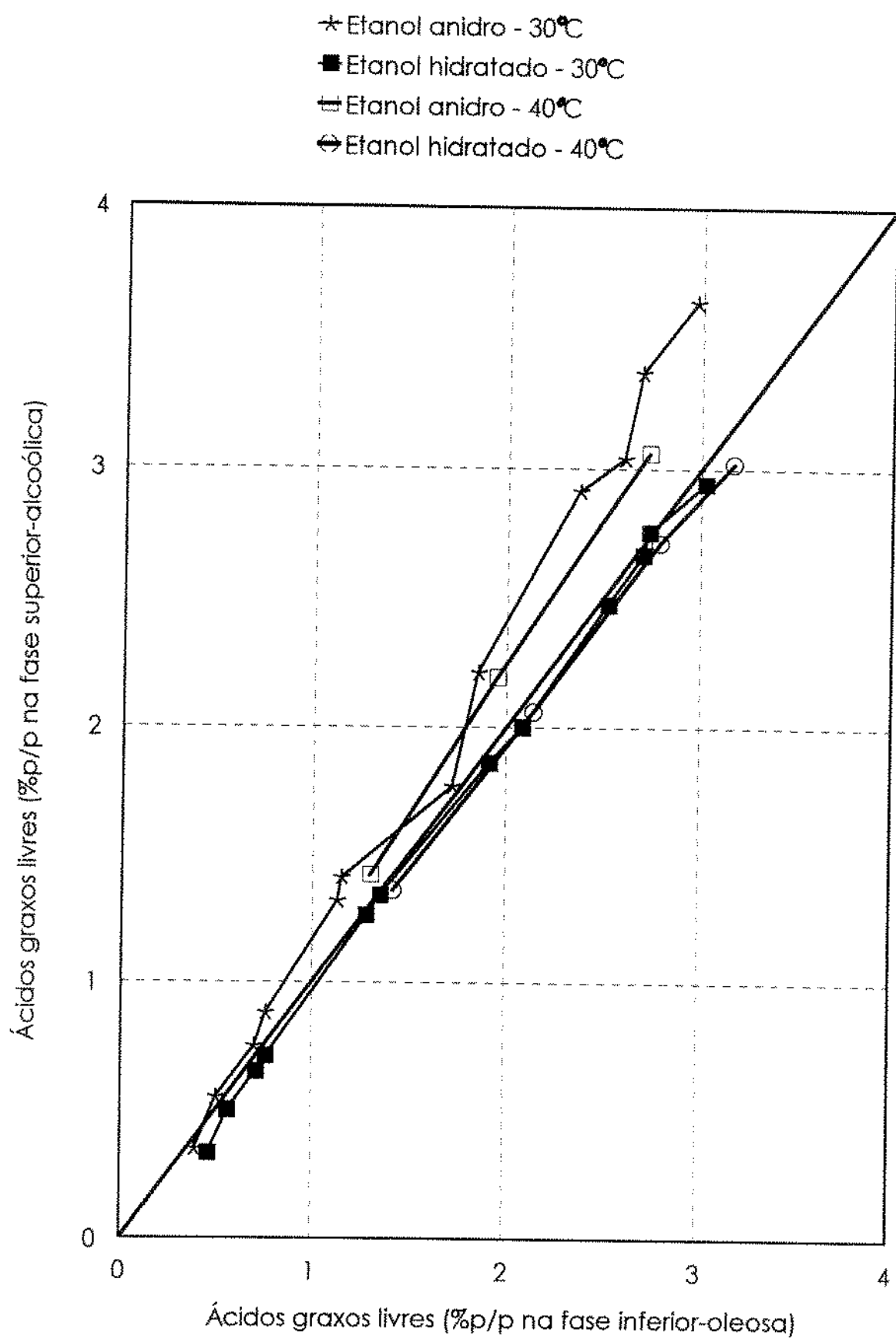


Figura 11. Diagrama de distribuição para o sistema etanol - ácidos graxos livres - óleo de milho às temperaturas de 30 e 40°C

No entanto, a seletividade foi maior para o hidratado. A acidez do extrato seco foi muito maior para o álcool hidratado, em relação ao anidro, ocorrendo assim, menor arraste de óleo. O etanol hidratado apresentou maior seletividade, com pequena redução no coeficiente de distribuição, em relação ao álcool anidro.

A acidez final do óleo refinado variou de 0,51 a 3,65% e de 0,46 a 3,74%, respectivamente, para o equilíbrio entre etanol hidratado e anidro, reduzindo-se a medida que diminui a relação óleo/solvente e a acidez inicial do óleo (Tabelas 36 a 39). Apesar da menor acidez do extrato seco do álcool anidro, a quantidade de extrato seco foi muito maior, o que resultou na acidez final dos óleo refinados, equivalente para o equilíbrio de álcool anidro e hidratado.

Com relação às temperaturas de 30 e 40°C, notou-se que a extração dos ácidos graxos livres apresentou pior desempenho a 40°C, com agravante de promover maior arraste de óleo no álcool e de álcool no óleo. Na relação óleo/solvente de 3/1, não ocorreu separação do óleo e álcool anidro. Com o aumento da temperatura ocorreu redução da região de duas fases, devido ao aumento da solubilidade mútua dos componentes.

Através dos diagramas de equilíbrio em coordenadas retangulares, podemos verificar que o álcool hidratado possui uma maior região de separação em relação ao anidro, implicando em menor solubilidade mútua e que um maior número de misturas podem ser separadas pelo hidratado, em relação ao anidro (Figura 12).

O desempenho da extração de ácidos graxos livres do óleo, de acordo com critérios de seletividade, capacidade, solubilidade foi superior para o etanol hidratado, o mesmo ocorrendo em relação à temperatura 30°C, que foi superior a 40°C, em todos os parâmetros estudados.

No equilíbrio com óleo de milho de acidez inicial de 3,60% e 8,55 ppm de fósforo, após a separação das fases, havia partículas acima do álcool, na interface entre as fases superior e inferior, devido possivelmente à insolubilização de alguns fosfatídios no etanol.

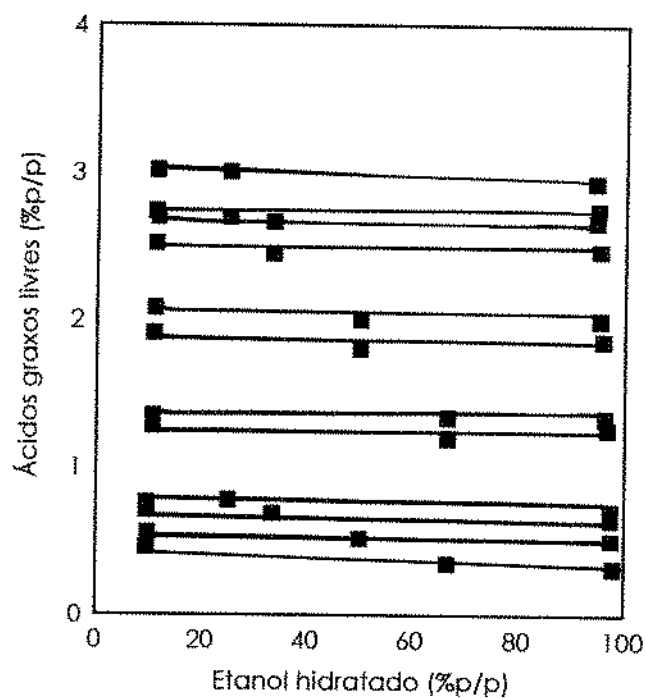
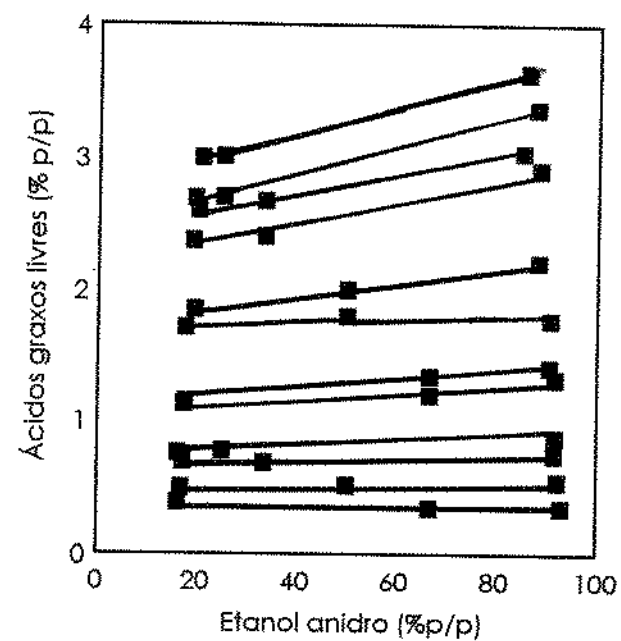


Figura 12. Diagrama de equilíbrio para óleo de milho - ácidos graxos livres - etanol hidratado e anidro à temperatura de 30°C (coordenadas retangulares)

4.4.2.1 Determinação da composição do extrato alcoólico por cromatografia de TLC-FID

A figura 13 apresenta o cromatograma de composição do extrato seco obtido por cromatografia de TLC-FID. Apesar do emprego do detector de ionização de chama, a sensibilidade dessa técnica, não é a mesma que para a cromatografia gasosa. Os melhores resultados foram obtidos para análise de compostos de composição homogênea, do que para análise de traços. O limite de detecção para os compostos de interesse foi de 1 µgrama,

De acordo com a separação obtida, os diglicerídios são uma mistura de 1,3 e 1,2 diglicerídios, que foram somados para simplificar a apresentação dos resultados. Em todos os extratos analisados, a concentração do 1,3 foi sempre superior ao 1,2 diglicerídios.

Na maioria dos extratos analisados os monoglicerídios não foram detectados ou porque não estavam presentes ou por estarem abaixo do limite de detecção da técnica.

Em alguns casos, os cromatogramas apresentaram picos, que no sistema de eluição utilizado coincidem com o tempo de retenção dos monoglicerídios e de outros compostos polares, como produtos de oxidação e fosfolipídios, mas sem quantificação. Assim, esses picos foram descartados no cálculo de composição do extrato, que ficou simplificado aos três componentes principais: ácidos graxos livres, triglicerídios e diglicerídios.

Os monoglicerídios têm sido pouco detectados mesmo em óleos de alta acidez.

De acordo com os resultados de composição do extrato seco obtidos do equilíbrio entre óleo de milho branqueado com acidez de 3,60%, à temperatura de 30°C, verificou-se que o álcool anidro, solubilizou uma maior quantidade de triglicerídios e menor de ácidos graxos, que o álcool hidratado (Tabela 39 e Figuras 14 e 15).

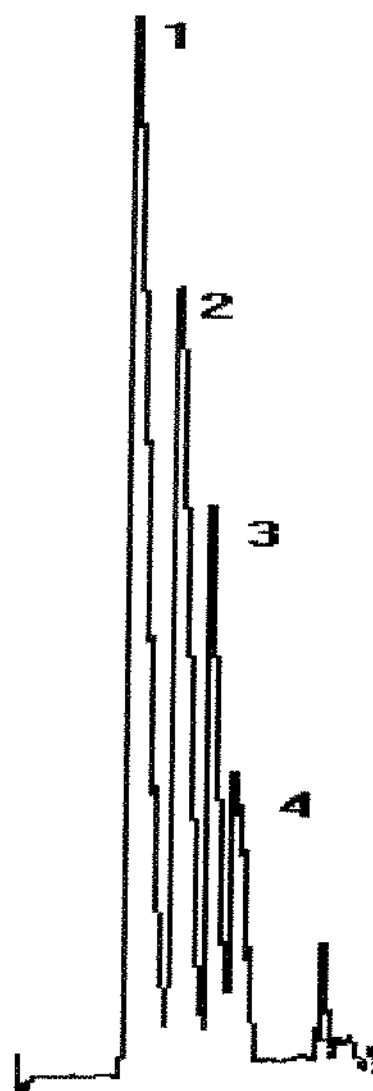


Figura 13. Cromatograma de extrato seco por TLC FID

1 - Triglicerídios

2 - Ácidos graxos livres

3 - 1,3 diglicerídios

4 - 1,2 diglicerídios

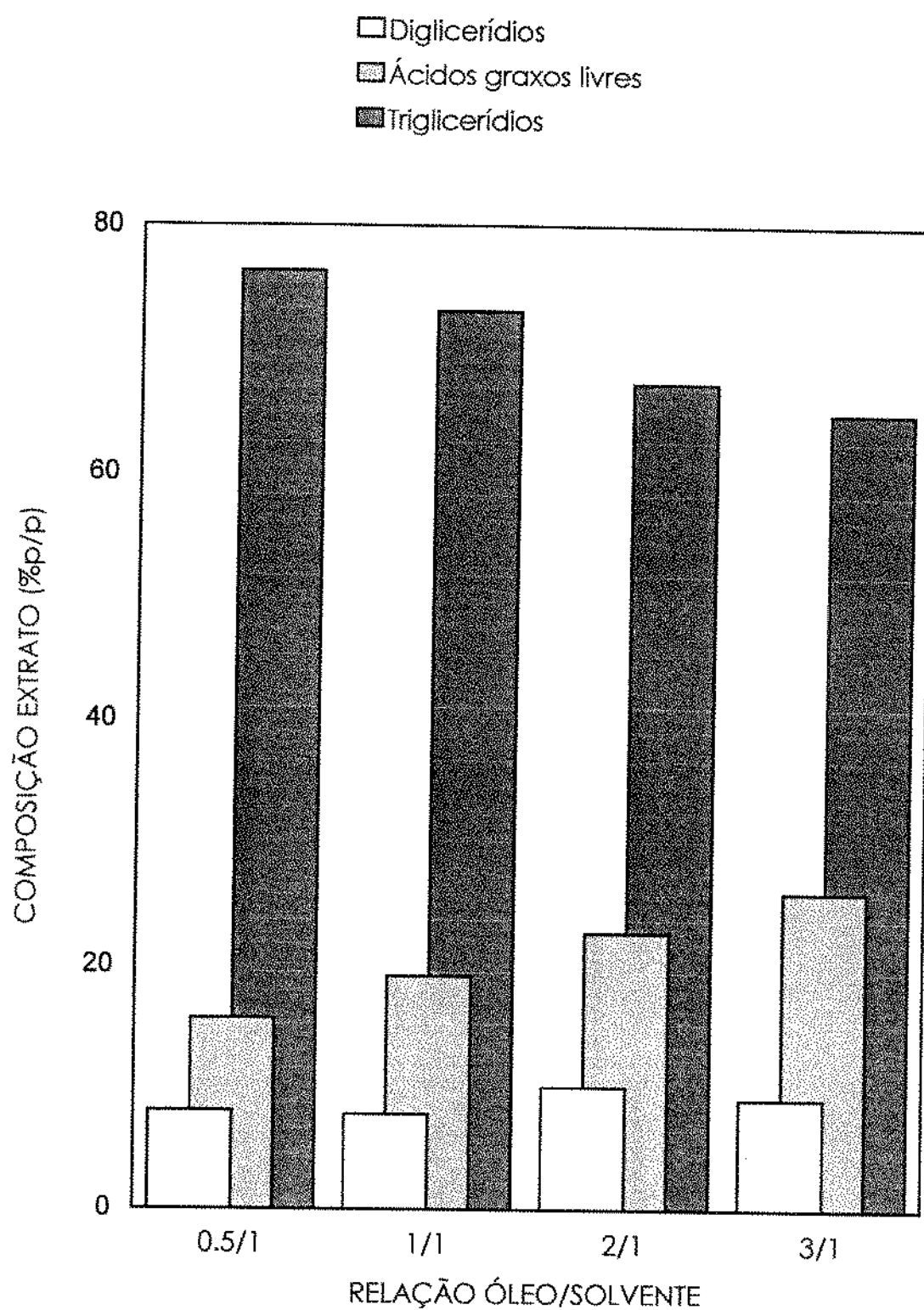


Figura 14. Composição do extrato do equilíbrio etanol anidro - óleo de milho por cromatografia de TLC FID

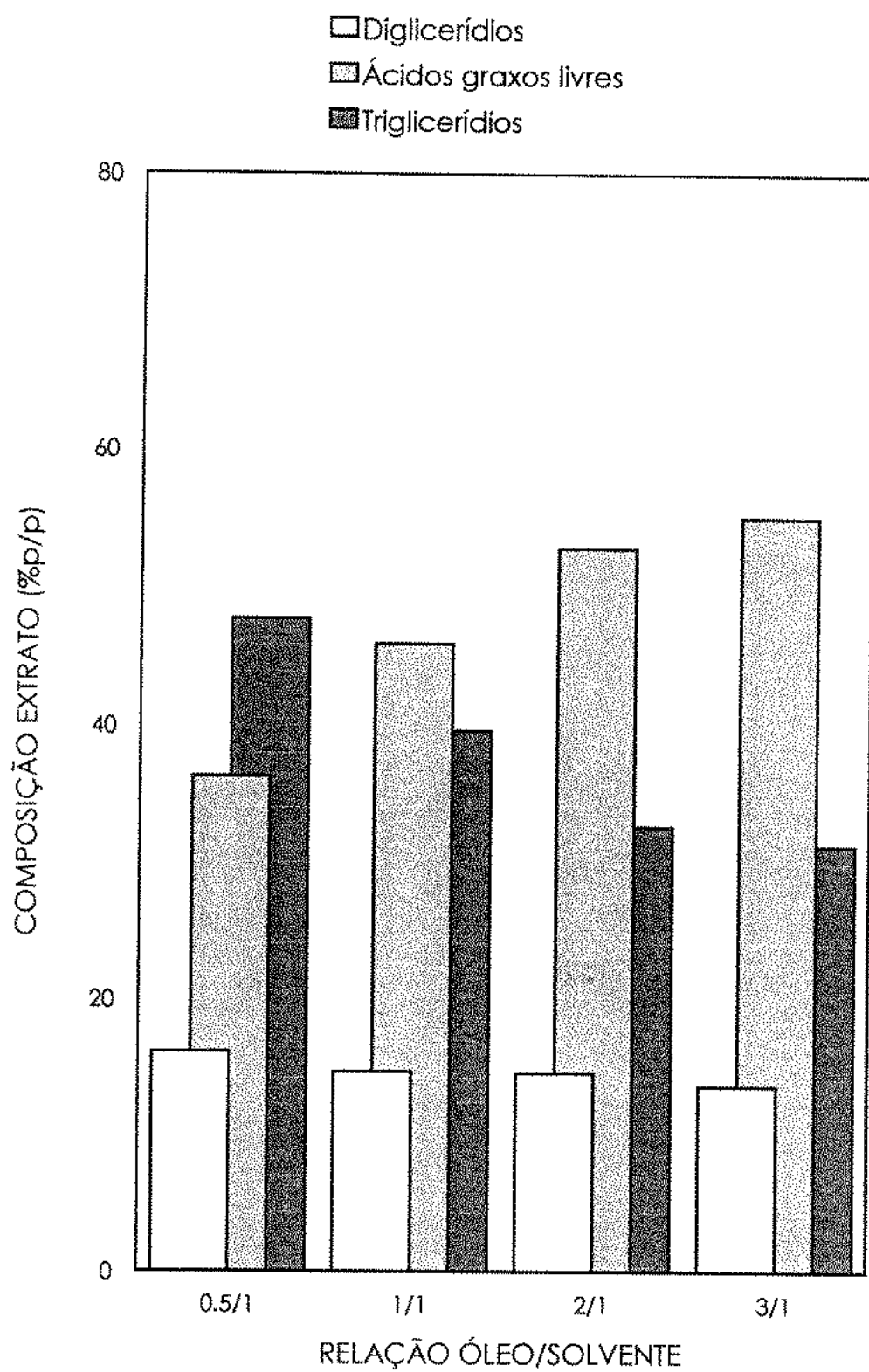


Figura 15. Composição do extrato do equilíbrio etanol hidratado - óleo de milho por cromatografia de TLC FID

O conteúdo de ácidos graxos livres no extrato variou de 36,23 a 55,09% e de 15,63 a 26,10%, para o etanol hidratado e anidro, respectivamente, ocorrendo enriquecimento a medida que se aumentou a relação óleo/solvente. Enquanto que, o teor de triglicerídios no extrato seco variou de 31,30 a 47,70% para o etanol hidratado e de 64,84 a 76,34% para o etanol anidro, aumentando com a redução na relação óleo/solvente (Tabela 39)

Os componentes predominantes no extrato do álcool anidro foram os triglicerídios, que chegaram a representar 74,55%, na relação óleo/solvente de 0,5/1. Enquanto que, para o hidratado, ocorreu o inverso, onde os principais componentes do extrato foram os ácidos graxos livres (Figuras 14 e 15).

A partir da composição do extrato, foi possível calcular as quantidades de diglicerídios e triglicerídios transferidas para o álcool, em relação ao seu conteúdo inicial.

As perdas de triglicerídio para a fase alcoólica ficaram na faixa de 0,40 a 3,36%, para o álcool hidratado e de 1,01 a 13,50%, para o álcool anidro, aumentando com a redução da relação óleo/solvente (Tabela 39).

O teor de diglicerídios no extrato do álcool anidro variou de 8,03 a 10,01% (p/p), contra valores de 13,59 a 14,61% (p/p) para o etanol hidratado, não indicando dependência significativa com a relação óleo/solvente. No entanto, a transferência de diglicerídios para a fase alcoólica variou de 5,32 a 51,94% e de 6,43 a 65,05%, respectivamente para o álcool hidratado e anidro, aumentando consideravelmente com a redução na relação óleo/solvente (Tabela 39).

Embora, a concentração dos diglicerídios no extrato seco praticamente não tenha variado, a quantidade de extrato seco variou com a relação óleo/solvente, justificando tal comportamento na transferência de diglicerídios.

A transferência de diglicerídios em relação ao seu conteúdo inicial foi muito significativa na desacidificação com solvente, ao contrário do que ocorre no refino químico e físico, nos quais são pouco removidos. A única referência encontrada na literatura que monitorou a remoção de diglicerídios nos processos de refino químico e físico, reportou valores respectivamente, entre 18 a 29% e de 7 a 9%, para o refino químico e físico, respectivamente, mas para acidez final do óleo de 0,05 a 0,9%.

4.4.3 Desacidificação de óleo de milho com etanol em coluna de discos rotativos

O etanol hidratado com conteúdo de água de 5,83% foi selecionado como solvente mais adequado para o processo contínuo, pois apesar de possuir um coeficiente de distribuição levemente menor que o anidro, foi mais seletivo, é bio-renovável, abundante e menos tóxico, já que o anidro pode conter traços de benzeno.

O RDC foi escolhido para o processo de desacidificação, pois os equipamentos para contato líquido-líquido com agitação mecânica são os mais indicados devido à alta viscosidade do óleo e alta tensão interfacial. Apresenta em geral, características médias de eficiência e custo de construção, por volume processado.

No modelo de RDC utilizado as chicanas foram eliminadas, utilizando-se discos perfurados de modo a se obter área livre de escoamento de 4 e 20%, tratando-se portanto, de um "perforated Rotating disc contactor" (TAMBOURGI, 1989). O distribuidor da fase de alimentação foi otimizado para distribuir o óleo como gotículas ao redor do eixo de agitação, de acordo com a figura 04.

Os discos com 48 mm de diâmetro, contra 50 mm de diâmetro interno da coluna, foram utilizados para que as gotas da fase dispersa passassem pelas perfurações, à medida que desciam de um disco para o outro, evitando que coalescessem perto da parede da coluna.

4.4.3.1 Condições operacionais do RDC

Ensaio preliminares foram realizados para se determinar as condições operacionais do RDC, com as fases de óleo e álcool.

A coluna foi montada de acordo com a figura 03, com uma região de extração de 31 cm de altura, com 6 discos perfurados com área livre de escoamento de 20%.

Quando coluna foi alimentada com a fase de óleo como fase contínua, não ocorria separação do álcool, com a formação de duas fases, devido à alta viscosidade do óleo. Quando o álcool foi utilizado como a fase contínua, o óleo percolava pelo solvente como gotículas, que depois coalesciam e se separavam do álcool, com a formação de uma interface nítida.

Na desacidificação contínua de óleo de oliva e etanol em coluna empacotada utilizada por MARTINEZ MORENO (1947), óleo foi a fase contínua. Enquanto que, no trabalho de TRUJILLO-QUIJANO (1994) na desacidificação de óleo de dendê com etanol, também em coluna empacotada, o álcool foi fase contínua na parte superior, ocorrendo o inverso na parte inferior.

Provavelmente, esse fenômeno é função não só do empacotamento, onde o álcool pode percolar através do recheio da coluna, enquanto que no RDC o óleo formaria uma coluna contínua, como também do diâmetro e volume interno de coluna, que foram muito superiores para o RDC.

Como o álcool foi escolhido como fase contínua, a interface ficou abaixo da entrada do solvente e o distribuidor do álcool não se tornou fator limitante do processo.

Para a alimentação do óleo foram estudadas diversos formatos para o distribuidor, pois nesse caso a distribuição inicial é importante, afetando a eficiência de extração. Quanto maior o número de gotas, maior é a área de transferência de massa. O desenho escolhido para esse distribuidor foi um tubo com furos em toda sua extensão que circulava o eixo do agitador (Figura 04).

Foi estudado também, o comportamento do processo quando ao invés de discos perfurados, oito pás foram colocadas no eixo da agitação. Mesmo utilizando-se 300 rpm, não foi possível promover a dispersão das gotículas de óleo, que entravam e percolavam pelo solvente sem sofrer a ação das membranas. Quando os discos foram utilizados na região de extração, ocorreu redução gradual do tamanho das gotas, à medida que o óleo passava de um disco para o outro.

Estabelecidas as condições operacionais, foi observado que durante o processo de desacidificação de óleo de milho branqueado com etanol hidratado, as gotículas de óleo percolavam pelo solvente e coalesciam na região de separação inferior da coluna. As fases de saída de extrato e refinado se comportavam como soluções de uma fase única. Apesar do conteúdo de álcool

no refinado superar os 10%, não ocorria inicialmente, separação do álcool e óleo da fase de refinado. A coluna operava sem problemas, com interface nítida.

4.4.3.2. Determinação do tempo de operação da coluna

Para se determinar o tempo de operação da coluna para se atingir o regime permanente para extração de ácidos graxos livres, amostras de saída da fase de óleo refinado foram retiradas em intervalos de 10 minutos, enquanto que amostras do extrato foram coletadas após 30 minutos.

Nas condições utilizadas de relação alimentação/solvente, velocidade de rotação, de acidez inicial do óleo e de carga total, o regime permanente para a remoção de ácidos graxos livres do óleo e para a quantidade de álcool solubilizado pelo refinado, foi atingido no máximo, após 30 minutos de operação (Figura 16).

O tempo de operação de cada ensaio foi de 60 minutos.

4.4.3.3 Comparação entre diversas matérias-primas na alimentação

Diversas matérias-primas foram comparadas para alimentação da coluna, como o óleo degomado com água, óleo degomado com água em seguida degomado com álcool e óleo branqueado (Tabela 40).

A coluna foi alimentada com as fases numa relação óleo/solvente de 0,5/1 e com vazões de alimentação de 21 a 23 gramas/minuto e de solvente de 36 a 40 gramas/minuto.

Como o distribuidor foi construído com furos pequenos, ocorreram vazamentos e rompimentos constantes na tubulação de alimentação, devido à alta viscosidade do óleo. A solução encontrada foi a solubilização de 8% de álcool no óleo para reduzir viscosidade da alimentação.

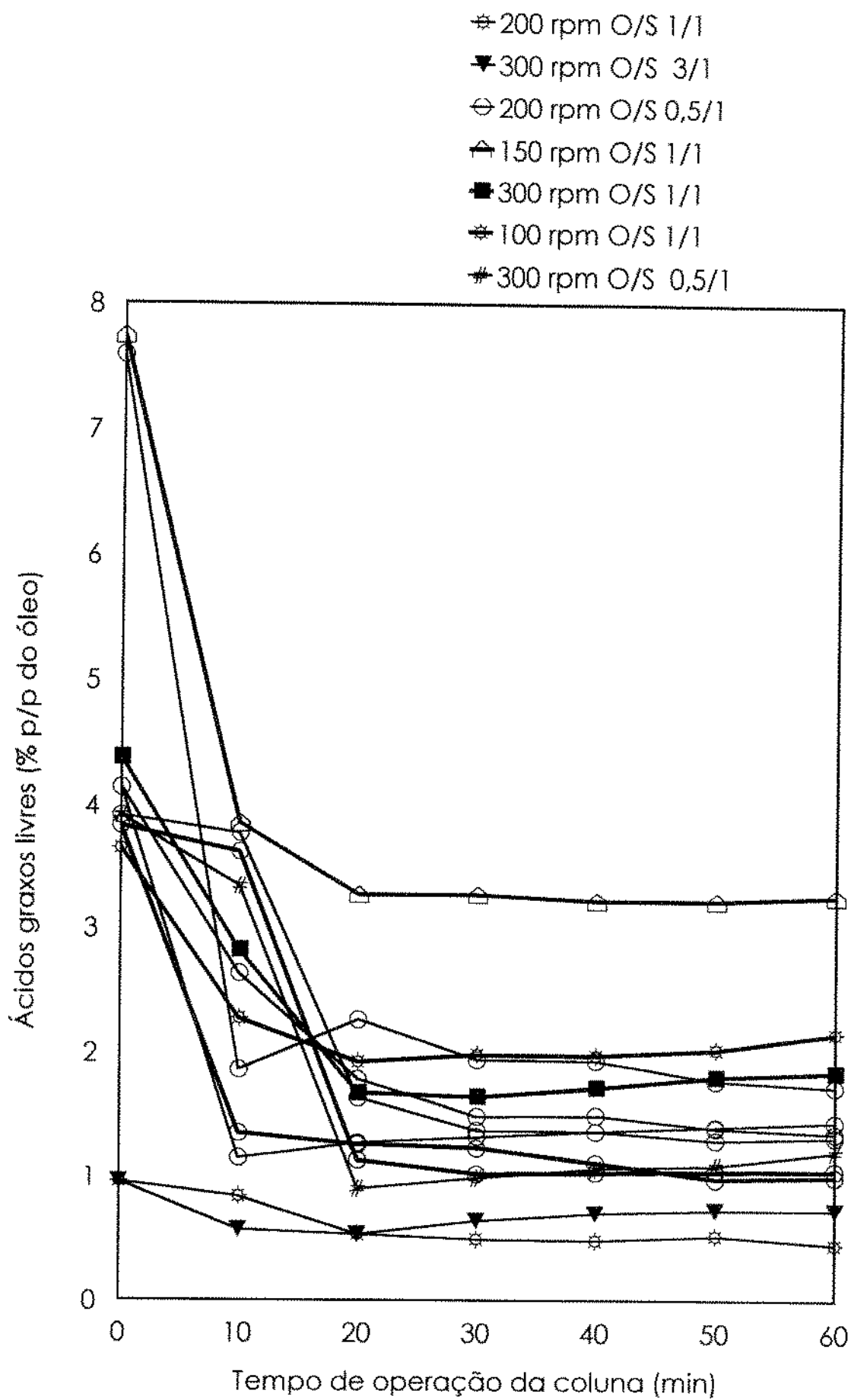


Figura 16. Variação da acidez do óleo durante a desacidificação no RDC

Comparando-se os resultados obtidos, entre o óleo degomado e o mesmo óleo degomado mais 8% de álcool, a acidez inicial foi reduzida de 4,14% para 1,44 e 1,35%, respectivamente (Tabela 40).

Os resultados de redução de acidez encontrados são praticamente equivalentes, mas a adição de álcool à alimentação solucionou alguns problemas operacionais. Teoricamente a transferência de massa é mais eficiente quando ocorre da fase dispersa para a fase contínua. O óleo entrando na coluna vai solubilizar o álcool e alguns componentes do óleo serão transferidos para o álcool. Nesse caso, a transferência ocorreria nos dois sentidos, enquanto que, se o óleo já estivesse com o álcool adicionado, a transferência de massa seria no sentido do óleo para o álcool.

O conteúdo de fósforo do óleo degomado foi reduzido de 6,92 para 3,09 e 3,64 ppm, após a passagem pelo extrator, que foi transferido tanto para o álcool, como ficou acumulado na coluna (Tabela 40).

Ocorreu insolubilização de alguns fosfatídios no álcool, que acumularam na coluna, nos discos e entupiram o distribuidor de óleo, levando a problemas nos testes seguintes. A questão do acúmulo poderia ser solucionada com limpezas frequentes, mas que gerariam problemas operacionais, tanto em escala de laboratório, quanto em escala industrial.

Além disso, como são emulsificantes potentes, os fosfolípídios podem formar emulsão dentro da coluna e interferir na coalescência das gotículas de óleo, e ainda, precipitar e se depositar na interface óleo/álcool, interferindo na transferência de massa.

HAMM (1992) previu que as gomas poderiam sujar o extrator e sugeriu um pré-tratamento com degomagem. No entanto, a remoção de fósforo promovida pela degomagem do óleo de milho bruto, não foi suficiente para eliminar esse problema.

Tabela 40. Resultados da extração líquido-líquido em coluna de discos rotativos com 20% de área livre de escoamento, utilizando-se diversas matérias primas numa relação alimentação/solvente de 0,5/1

	Alimentação - Óleo milho						
	D	D+8%A	DA	DA	B+8%A	B+8%A	B+8%A
Rotação (rpm)	200	200	312	200	200	200	312
Temperatura processo(°C)	30	30	30	40	30	40	30
Temperatura óleo(°C)	30	30	28	28	29	33	24
Vazão alimentação (g/min)	22,93	22,93	22,93	22,93	20,80	20,80	22,88
Vazão solvente (g/min)	36,13	36,13	36,13	36,13	41,96	41,96	36,59
% AGL óleo inicial	4,14	4,14	3,91	3,91	3,83	3,83	4,99
% AGL óleo refinado	1,44	1,35	1,20	1,32	1,05	1,00	1,17
% Extrato seco	4,85	4,49	4,43	4,34	4,02	4,23	4,89
% AGL extrato seco	36,11	36,41	34,85	34,89	36,53	34,89	32,07
% Álcool alimentação	-	-	7,63	7,63	-	-	6,45
% Álcool fase óleo	10,09	10,75	10,05	10,28	9,71	10,47	9,60
Fósforo (ppm) óleo	6,92	6,92	3,62	3,62	2,10	2,10	2,10
Fósforo (ppm) refinado	3,09	3,64	2,12	2,37	-	-	-
Composição extrato seco por TLC FID							
% FFA	-	40,14	35,54	39,72	40,38	37,52	33,87
% Triglicerídios	-	43,60	42,31	38,15	39,73	43,77	43,19
% Diglicerídios	-	16,26	22,14	22,13	19,88	18,71	22,95

D - Óleo de milho degomado com água

DA - Óleo de milho degomado com álcool

B - Óleo de milho branqueado

A - Álcool etílico hidratado

Extrato seco - fase rica em solvente após evaporação do álcool

AGL - Ácidos graxos livres - Método AOCS

FFA - Ácidos graxos livres - Método TLC FID

Solvente - etanol hidratado com 5,84% de água

(-) valor não determinado

MARTINEZ MORENO (1947), na desacidificação contínua em coluna empacotada, utilizou óleo de oliva refinado, no qual as gomas já foram eliminadas, não encontrando o mesmo problema.

Enquanto que, TRUJILLO-QUIJANO (1994) percebeu a formação de depósitos no empacotamento da coluna, na desacidificação de óleo de palma bruto. O pré-tratamento do óleo com degomagem com álcool solucionou o problema.

No nosso estudo, como o óleo degomado gerava problemas operacionais, mesmo com conteúdo de fósforo de 6,92 ppm, a degomagem com álcool foi testada. O processo consistia na dissolução de etanol no óleo previamente degomado, com posterior filtração em celite, a fim de reter os fosfatídios que acabariam por se insolubilizar na coluna.

O processo de degomagem com álcool promoveu uma redução de 6,92 para 3,62 ppm de fósforo, mostrando que este pode ser um processo de interesse para um estudo futuro mais aprofundado. Ainda assim, o óleo degomado sofria uma nova redução do conteúdo de fósforo após passagem pela coluna, de 3,62 até 2,12 ppm, mas nesse caso sem promover entupimentos no distribuidor (Tabela 40).

No óleo degomado com álcool ocorreu redução de acidez de 3,91 para 1,20 e 1,32%, na extração líquido-líquido no RDC, nas velocidades de rotação 312 e 200 rpm, respectivamente (Tabela 40).

O óleo branqueado foi avaliado como alternativa para alimentação da coluna, pois em relação ao óleo degomado, tem a vantagem de ser seco, com menor teor de fósforo, tratando-se de uma matéria-prima mais reprodutível que as demais.

Nos óleos branqueados com 3,83% de ácidos graxos livres ocorreu desacidificação no RDC para 1,05 e 1,00%, à temperatura de 29 e 33°C, enquanto que, a quantidade de extrato seco foi de 4,02 e 4,23%, com acidez de 36,53 e 34,89%, respectivamente. O aumento de temperatura implicou em maior arraste de óleo neutro (Tabela 40).

No óleo branqueado com acidez de 4,99% ocorreu remoção de acidez no RDC para 1,17%, gerando 4,89% de extrato seco com acidez de 32,07% (Tabela 40). O aumento na velocidade de agitação para 312 rpm, aumentou a dispersão do óleo, com consequente aumento na área de transferência de massa. Mas existe um limite de operação do equipamento, pois acima de 300 rpm, a trepidação poderia quebrar as partes de vidro da coluna.

O óleo branqueado com 2,10 ppm de fósforo não apresentou os problemas de precipitação de fosfatídios na coluna e os entupimentos do distribuidor de óleo foram resolvidos.

Comparando-se o desempenho do óleo degomado e branqueado, a maior eficiência de desacidificação foi observada quando se utilizou óleo branqueado, provavelmente, devido à menor interferência de compostos que podem se depositar na interface de transferência de massa.

A extração à temperatura maior que 30°C ficou comprometida, devido deficiência de isolamento térmico do equipamento. Quando se tentou condicionar a coluna a 40°C, a temperatura de saída do óleo não ultrapassou os 33°C. O aumento de temperatura piorou a extração de ácidos graxos livres, com maior arraste de triglicerídios. No entanto, a acidez final de 0,05% só foi atingida na desacidificação contínua de óleo de palma, à temperatura de 50°C.

Apesar da bomba peristáltica fornecer fluxos constantes de alimentação e de solvente, as vazões de saída de extrato e refinado diferiram de um teste para outro, devido ao controle manual da saída da fase de refinado que por sua vez, influencia a vazão de extrato.

Os cálculos de rendimento e eficiência não foram realizados já que nestes ensaios preliminares, as vazões de saída não foram determinadas.

4.4.3.4 Efeito da velocidade de agitação na desacidificação no RDC

O processo de desacidificação do óleo de milho branqueado de conteúdo de ácidos graxos livres (AGL) de 3,49 a 4,54%, e etanol hidratado com 5,83% de água, foi avaliado na coluna de discos rotativos (RDC), variando-se a velocidade de agitação até 300 rpm, nas relações de alimentação/solvente de 0,5/1, 1/1 e 3/1.

O conteúdo de álcool adicionado ao óleo na fase de alimentação da coluna variou de 5,86 a 7,59%, para reduzir viscosidade e para evitar a etapa de transferência de álcool para o óleo, dentro da coluna.

A temperatura de processo foi condicionada a 30°C, mas a temperatura de saída de óleo variou de 23 a 31°C (Tabela 41, 42 e 43).

O RDC foi utilizado na faixa de rotação até 300 rpm, pois além disso, ocorria forte trepidação da coluna de vidro. No eixo do agitador, na zona de extração foram utilizados seis discos de área livre de escoamento de 20%.

Óleo de milho branqueado, com acidez de 4,38 a 4,54%, foi desacidificado com velocidade de agitação de zero a 303 rpm, na relação óleo/solvente de 0,94/1, 0,97/1 e 1,14/1, devido a variação na vazão de alimentação de 20,80 a 21,97 gramas/minuto e de vazão de solvente de 17,89 a 21,39 gramas/minuto. Assim, a carga total foi de 39,86 a 43,16 gramas/minuto (Tabela 41).

As vazões de refinado e de extrato variaram de 19,77 a 21,85 gramas/minuto e de 19,51 a 23,47 gramas/minuto, respectivamente. A relação óleo/solvente foi calculada subtraindo-se o conteúdo de álcool da vazão de alimentação. As variações das vazões de saída em relação à entrada, ocorreram devido ao controle manual na saída de refinado.

O cálculo do erro no balanço de massa das fases foi realizado para determinar as oscilações entre as vazões de entrada e saída. Quanto menor esse valor, menores foram as flutuações no fluxo das fases na saída da coluna. Para essa condição de relação alimentação/solvente de 1/1, o erro do balanço de massa das fases oscilou entre 0,7 a 3,7%, que foi considerado bastante aceitável, sendo o limite máximo fixado em 10% (Tabela 41).

O erro no balanço de massa dos ácidos graxos livres foi calculado para se controlar o processo de transferência dos mesmos, da alimentação para a fase extrato, ficando em 2,6 a 9,2%, sendo que 10% foi considerado o limite máximo aceitável. O erro nesse caso dependeu do bom controle de saída das fases da coluna, das determinações de extrato seco, conteúdo de álcool no óleo e da acidez inicial e final do óleo e do extrato seco (Tabela 41).

A acidez do óleo refinado variou de 1,84 a 3,45%, reduzindo-se com o aumento na rotação, enquanto que a quantidade de extrato seco variou de 3,06 a 5,24%, aumentando com a velocidade de rotação (Tabela 41).

A acidez do extrato seco, pelo método da AOCS e por cromatografia de TLC FID, variou respectivamente, de 40,62 a 45,96% e de 42,62 a 48,77%, aumentando com a rotação, que tende a concentrar os AGL no extrato (Tabela 41).

A eficiência E^{**} , definida como a fração de ácidos graxos transferida, variou de 0,24 a 0,63, aumentando com a rotação. Na faixa de 150 a 300 rpm, oscilou de 0,52 a 0,63 (Tabela 41), implicando que nessas condições 52 a 63% do conteúdo inicial de ácidos graxos livres foi removido.

Enquanto que a eficiência E^* , definida por TREYBAL (1981), variou de 0,35 a 1,34, com valores entre 1,06 a 1,34, para velocidade de rotação de 150 a 300 rpm, indicando que mais de um estágio de equilíbrio foi atingido pelo processo contínuo, nessas condições (Tabela 41).

A eficiência do processo aumentou com a velocidade de rotação, atingindo-se mais de um estágio de equilíbrio. Aumentando-se a rotação, ocorreu um processo de redução gradativa do tamanho das gotas pelos discos, aumentando a área de transferência de massa. Quando se atingiu 250 rpm, não se distinguia mais as fases que pareciam uma emulsão, na região de extração.

O conteúdo de triglicerídios no extrato seco variou de 31,27 a 39,26%, reduzindo-se com o aumento da velocidade de agitação. Esta determinação possibilitou o cálculo de perdas de triglicerídios, em relação ao seu conteúdo inicial, que foram de 1,24 a 2,26%, aumentando com a rotação. Essa aparente contradição foi devida ao aumento de concentração de extrato seco, com a velocidade de agitação (Tabela 41).

Tabela 41. Extração líquido-líquido de óleo de milho branqueado^a e álcool hidratado em coluna de discos rotativos com 20% de área livre de escoamento e relação alimentação/solvente de 1/1

	Velocidade de rotação (RPM)					
	zero	100	150	200	250	303
Vazão alimentação(g/min)	21,97	20,80	21,08	20,80	21,08	21,77
Vazão solvente (g/min)	17,89	20,05	20,93	20,05	20,93	21,39
Vazão fase óleo (g/min)	21,85	20,42	19,77	20,38	20,32	20,04
Vazão saída extrato (g/min)	19,51	21,23	21,94	19,98	22,09	23,47
Temperatura (°C)	30	30	30	30	31	29
Relação óleo/solvente	1,14/1	0,97/1	0,94/1	0,97/1	0,94/1	0,94/1
% Álcool alimentação	6,82	6,81	6,75	6,81	6,75	7,31
%Álcool na fase óleo	9,01	10,20	10,46	10,70	10,76	10,42
% AGL óleo inicial	4,44	4,44	4,54	4,44	4,54	4,38
%AGL óleo refinado	3,45	2,56	2,42	2,04	2,26	1,84
%Extrato seco ^b	3,06	3,63	4,89	5,21	5,24	5,13
%AGL extrato seco	41,38	40,62	45,73	44,74	45,96	43,10
% Perdas triglicerídios	1,24	1,69	1,85	1,88	2,09	2,26
% Transferência diglicerídios	14,97	21,18	31,56	30,09	32,72	34,48
% Rendimento	97,08	96,02	94,54	94,63	94,11	94,03
EFICIÊNCIA*	0,35	0,70	1,06	1,31	1,24	1,34
EFICIÊNCIA**	0,24	0,45	0,52	0,57	0,54	0,63
% Erro balanço massa fases	3,7	2,0	0,7	1,2	0,9	0,8
% Erro balanço massa AGL	2,6	9,2	3,0	2,7	5,5	3,9
Composição extrato seco por TLC FID						
%FFA	43,29	42,62	48,77	48,69	48,46	45,49
%Triglicerídios	39,24	39,26	31,27	32,25	32,65	34,86
%Diglicerídios	17,46	18,11	19,66	19,05	18,89	19,65

^a Óleo de milho branqueado com 4,38 a 4,54% de AGL; 2,09 ppm de fósforo; teor de diglicerídios de 3,40%;

^b Extrato seco = (%p/p) fase rica em solvente após evaporação do etanol

AGL - ácidos graxos livres - Método AOCS

FFA - ácidos graxos livres determinado por TLC FID

EFICIÊNCIA* - definida por TREYBAL (1981)

EFICIÊNCIA** - fração de ácidos graxos livres transferida

Apesar do conteúdo de diglicerídios no extrato seco variar pouco, de 17,46 a 19,66%, quando se totaliza a transferência de diglicerídios para a fase alcoólica, em relação ao seu conteúdo inicial, chegamos a valores entre 14,97 a 34,48%, que dependeram do aumento da rotação, novamente devido ao aumento na quantidade de extrato seco (Tabela 41).

Na desacidificação no RDC, em relação óleo/solvente de 0,45/1 e 0,46/1 com velocidade de rotação de 98 a 303 rpm, a vazão de alimentação e de extrato variaram respectivamente, de 21,45 a 21,58 gramas/minuto e de 43,18 a 44,72 gramas/minuto, com carga total de 64,76 e 66,17 gramas/minuto(Tabela 42).

A acidez no óleo foi reduzida de 3,49 a 3,75%, para valores entre 1,01 a 2,12%, com o aumento de velocidade, enquanto que o teor de extrato seco variou de 1,97 a 3,31%, aumentando com a rotação (Tabela 42).

A acidez do extrato seco variou de 37,19 a 40,46%, pelo método da AOCS, e de 36,10 a 40,82%, por TLC FID, enquanto que, a fração de ácidos graxos livres transferida, E**, oscilou de 0,42 a 0,76, aumentando com o aumento da velocidade de agitação (Tabela 42).

A eficiência E* variou de 0,55 a 1,17, atingindo-se mais de um estágio de equilíbrio acima de 200 rpm(Tabela 42).

Comparando-se os resultados na relação alimentação/solvente de 0,5/1 (Tabela 42), com aqueles da relação de 1/1 (Tabela 41), apesar desta última atingir maior concentração em AGL no extrato, a quantidade transferida foi superior na relação óleo/solvente 0,5/1, que se refletiu numa menor acidez final (Tabela 41 e 42).

A concentração de triglicerídios no extrato, na relação óleo/solvente de 0,5/1, variou de 42,36 a 48,12%, com tendência a diminuir com o aumento da rotação. As perdas de triglicerídios, em relação ao conteúdo inicial, foram de 2,05 a 3,54%, aumentando com a rotação, indicando que a desacidificação foi maior na relação 0,5/1, mas com perdas de triglicerídios muito maiores que na relação 1/1 (Tabelas 41 e 42).

Tabela 42. Extração líquido-líquido de óleo de milho branqueado^a e etanol hidratado em coluna de discos rotativos de 20% de área livre de escoamento em relação alimentação/solvente de 0,5/1

	Velocidade de rotação (RPM)					
	98	101	151	202	250	303
Vazão alimentação(g/min)	21,58	21,45	21,58	21,45	21,45	21,45
Vazão solvente (g/min)	43,18	44,72	43,18	44,72	44,72	44,72
Vazão saída fase óleo (g/min)	21,17	18,97	19,45	20,54	22,00	20,16
Vazão saída extrato (g/min)	43,00	45,35	44,65	46,76	43,27	45,28
Temperatura (°C)	28	23	26	24	25	25
Relação óleo/solvente	0,46/1	0,45/1	0,46/1	0,45/1	0,45/1	0,45/1
% Álcool alimentação	7,59	6,01	7,59	6,01	6,01	6,01
%Álcool na fase óleo	9,67	9,04	9,49	9,22	9,76	9,37
% AGL óleo inicial	3,49	3,75	3,49	3,75	3,75	3,75
%AGL óleo refinado	2,12	2,00	1,57	1,15	1,04	1,01
%Extrato seco ^b	2,07	1,97	2,58	3,05	3,25	3,31
%AGL extrato seco	38,85	40,46	38,04	38,99	38,49	37,19
% Perdas triglicerídios	2,28	2,05	2,83	3,30	3,13	3,54
% Transferência diglicerídios	34,15	33,38	41,73	56,49	60,17	62,83
% Rendimento	95,54	95,57	94,22	92,93	93,02	92,57
EFICIÊNCIA*	0,55	0,64	0,83	1,09	1,17	1,17
EFICIÊNCIA**	0,42	0,54	0,60	0,72	0,73	0,76
% Erro balanço massa fases	0,9	2,8	1,0	1,7	1,4	1,1
% Erro balanço massa AGL	7,9	6,5	2,7	1,8	1,1	1,9
Composição extrato seco por TLC FID						
%FFA	36,10	40,82	38,89	39,48	39,86	37,66
%Triglicerídios	48,12	43,65	46,21	44,04	42,36	44,92
%Diglicerídios	15,76	15,52	14,88	16,45	17,77	17,41

^a %AGL = 3,49 a 3,75%; teor fósforo = 2,03 ppm; diglicerídio = 2,06%

^b Extrato = (%p/p) fase rica em solvente após evaporação do etanol

AGL - ácidos graxos livres - Método AOCS

FFA - ácidos graxos livres determinado por TLC FID

EFICIÊNCIA* - definida por TREYBAL (1981)

EFICIÊNCIA** - fração de ácidos graxos livres transferida

Assim, o rendimento em óleo variou de 94,03 a 97,08% na relação 1/1, contra valores de 92,57 a 95,57% na relação óleo/solvente de 0,5/1 (Tabelas 41 e 42). Entretanto, o menor rendimento deve-se também à transferência de diglicerídeos para a fase alcoólica, que foi maior na relação 0,5/1, variando de 33,38 a 62,83%, em relação ao seu conteúdo original no óleo, apesar da sua concentração no extrato seco variar entre 14,88 a 17,77%.

O erro do balanço de massas das fases variou de 0,9 a 2,8%, e do balanço de massa dos AGL, entre 1,1 a 7,9%, implicando que a coluna não apresentou problemas operacionais, com pequenas oscilações nas fases de saída (Tabela 42).

O conteúdo de álcool na fase de óleo refinado variou de 9,04 a 9,76% e de 9,01 a 10,76%, respectivamente para as relações alimentação/solvente de 0,5/1 e 1/1 (Tabelas 41 e 42).

Os ensaios na relação alimentação/solvente de 0,5/1, em 98 e 101 rpm, foram realizados com vazão de alimentação bastante próximas, mas com diferenças nas vazões de saída da coluna. Esses fatores aliados a outros, como temperatura e acidez inicial, levaram a diferenças nos resultados finais.

Analizando-se as figuras 17 e 18, o efeito do aumento da velocidade de rotação pode ser percebido no aumento da quantidade de extrato seco e na redução de acidez do óleo refinado, que nas relações óleo/solvente de 0,5/1 e 1/1, tornaram-se praticamente constantes acima de 200 e 150 rpm, respectivamente.

Comparando-se os resultados obtidos, maior remoção de ácidos graxos livres, resultando em menor acidez do óleo refinado, foi atingida na relação alimentação/solvente de 0,5/1, enquanto que a desacidificação na relação 1/1, promoveu menor arraste de óleo neutro pela fase alcoólica.

Foi observado que, à medida que a gota de óleo percolava pela região de extração, ficava temporariamente retida acima de cada disco, mas em movimento, até que passava através dos furos do disco ou próximo da parede da coluna, para o compartimento de baixo. Como a coluna foi montada com seis discos, a zona de extração funcionava como se tivesse seis compartimentos.

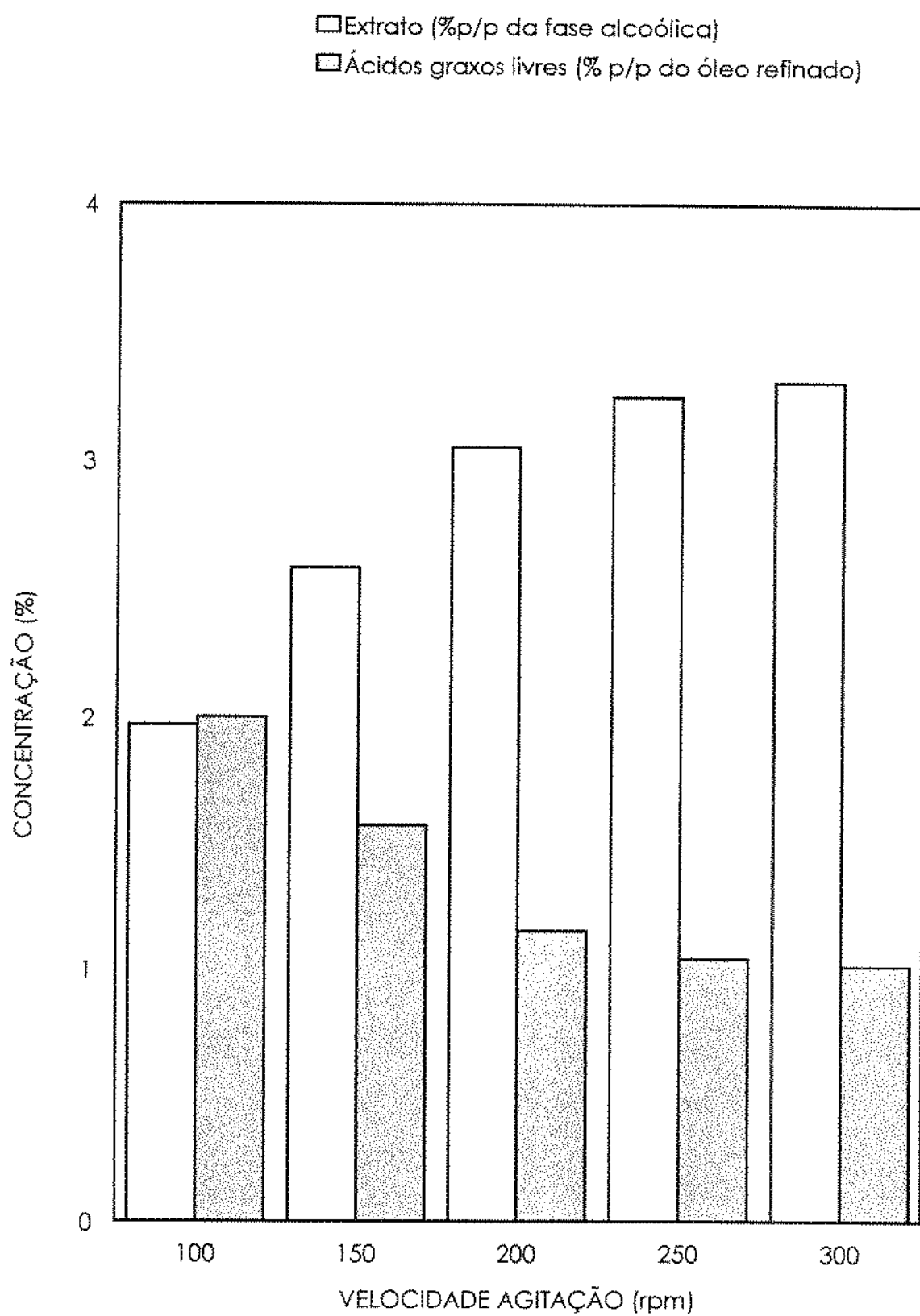


Figura 17. Concentração do extrato e acidez do óleo refinado na desacidificação no RDC na relação óleo/solvente de 0,5/1

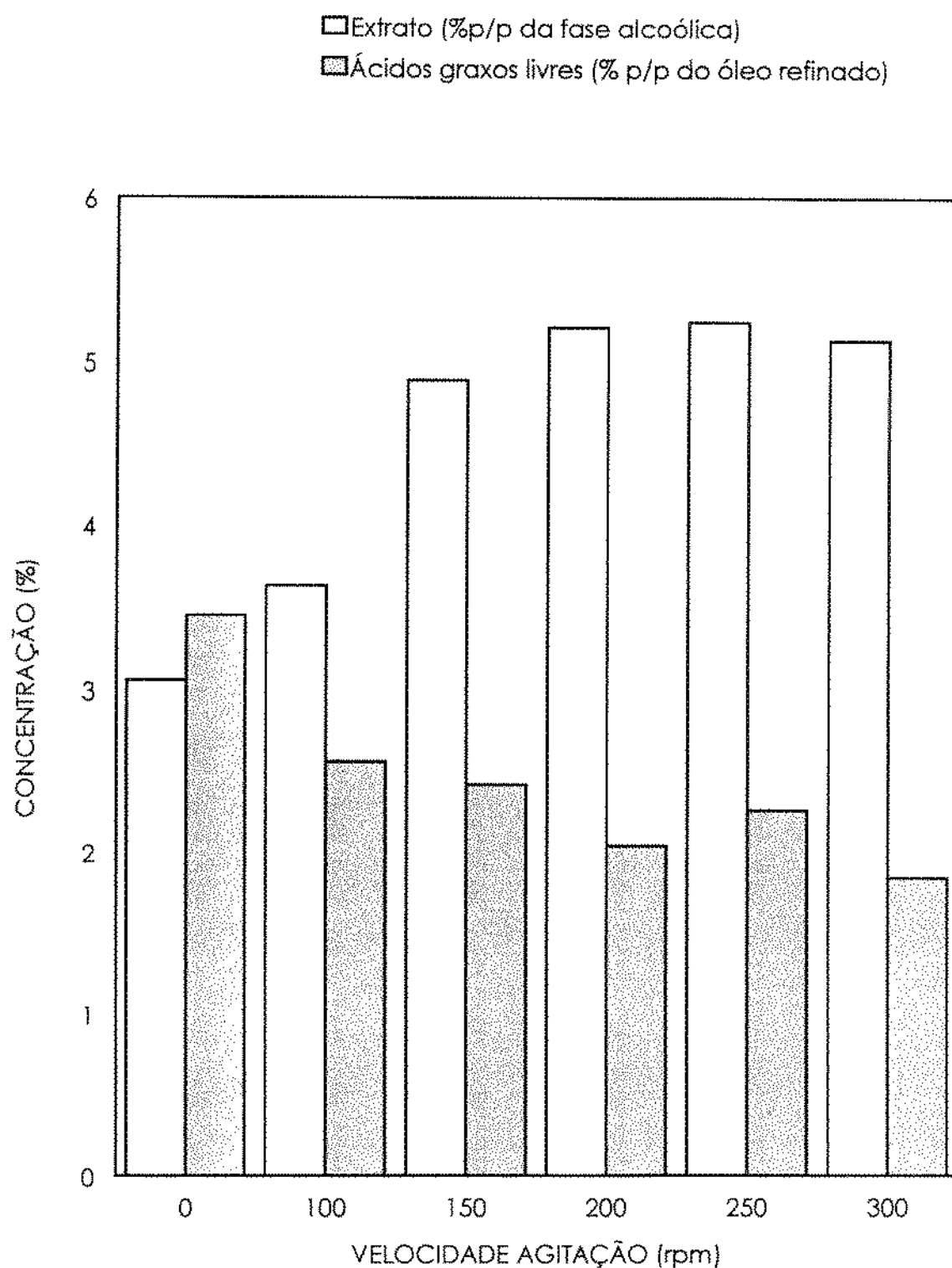


Figura 18. Concentração do extrato e acidez do óleo refinado na desacidificação no RDC na relação óleo/solvente de 1/1

Durante o trajeto pela região de extração, as gotas de óleo sofriam redução gradual do tamanho pela ação dos discos, com o aumento da velocidade de rotação. Foi observado que, a coluna operava sem problemas, com interface nítida e com duas fases de saída homogêneas, mesmo com velocidade de 300 rpm (Figuras 19 e 20).

A desacidificação no RDC na relação alimentação/solvente de 3/1, a velocidade de rotação variou de 99 a 302 rpm, com vazão de alimentação de 21,39 e 21,79 gramas/minuto, mas com vazão de solvente de 6,83 e 9,05 gramas/minuto, implicando em carga total de 28,22 e 30,76 gramas/minuto (Tabela 43).

Nessas condições a acidez do óleo foi reduzida de 3,61 a 3,74% para 2,08 e 2,77% (Tabela 43).

O conteúdo de extrato seco variou de 2,31 a 3,70%, surpreendentemente inferior ao que se esperava pelos resultados do equilíbrio e das relações alimentação/solvente menores. Como as perdas no extrato foram pequenas, o rendimento foi alto, variando de 98,23 a 98,97% (Tabela 43)

A concentração de AGL no extrato seco variou de 40,71 a 51,38% e a fração de AGL transferida, entre 0,26 a 0,51 (Tabela 43).

O erro do balanço de massas fases oscilou de 0,4 a 2,3%, pois foi possível controlar o fluxo de saída apesar da baixa vazão de extrato, entretanto o erro do balanço de massa dos AGL variou de 5,3 a 30,7%.

Foi observado nos ensaios na coluna na relação alimentação/solvente de 3/1, que formou-se uma emulsão ou terceira fase difícil de separar acima da interface óleo/álcool. Nos ensaios de equilíbrio, ao se misturar o óleo e álcool na relação 3/1, o tempo necessário para separação das fases foi maior, que nas relações óleo/solvente menores.

Possivelmente, a altura da região de separação inferior foi muito pequena e não proporcionou tempo suficiente, para separação completa das fases, para essa relação alimentação/solvente de 3/1. Nessas condições, como a vazão de solvente foi muito baixa, reduziu-se muito a turbulência dentro da coluna, com agravante de que o distribuidor do solvente fica acima da interface e seu fluxo não passou por essa terceira fase, de modo a quebrar a emulsão.



Figura 19. Desacidificação contínua de óleo de milho branqueado com etanol em coluna de discos rotativos com área livre de escoamento de 20%, operando a 100 rpm

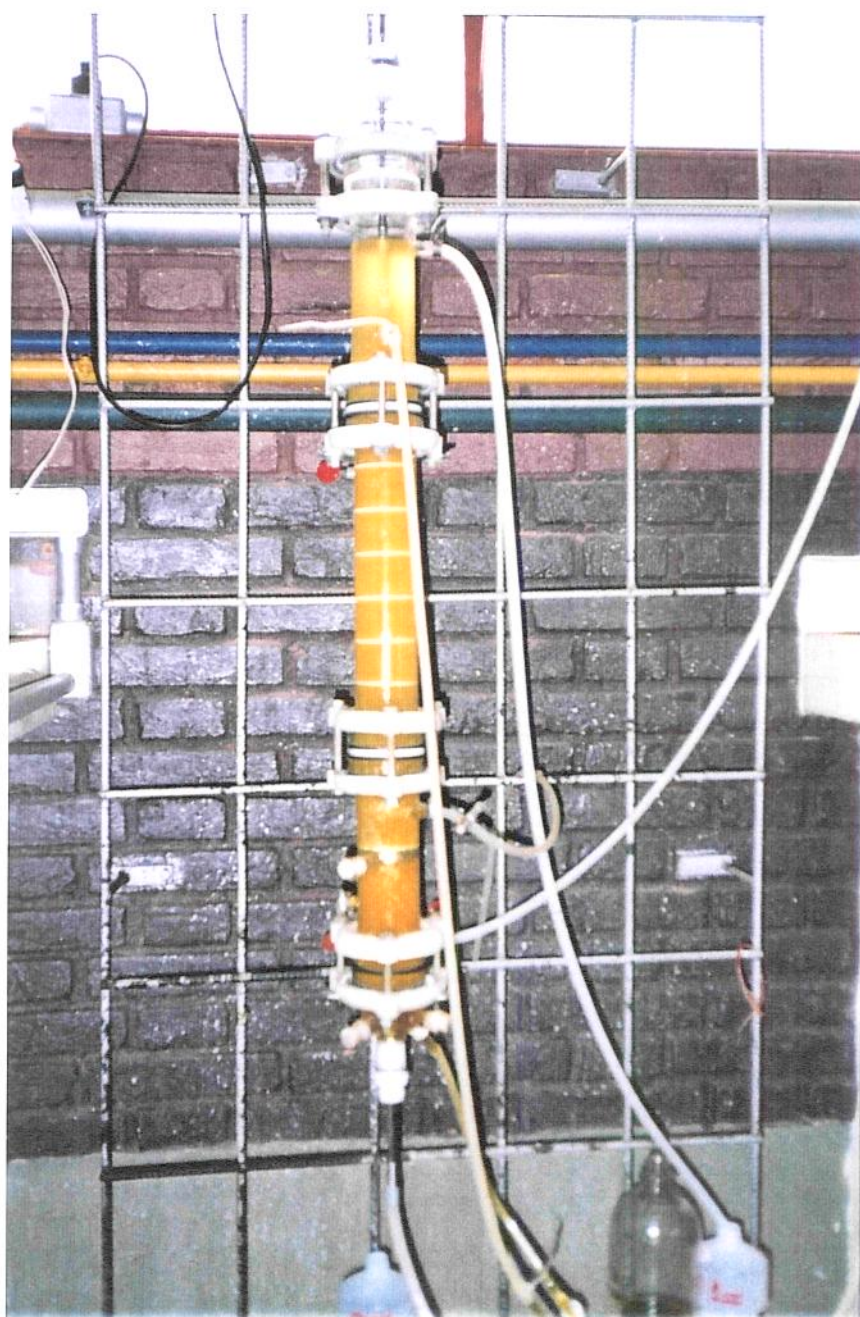


Figura 20. Desacidificação contínua de óleo de milho branqueado com etanol em coluna de discos rotativos com área livre de escoamento de 20%, operando a 300 rpm

Tabela 43. Extração líquido-líquido de óleo de milho branqueado^a e etanol hidratado em coluna de discos rotativos de 20% de área livre de escoamento na relação alimentação/solvente de 3/1

	Velocidade de rotação (RPM)					
	99	102	148	200	248	302
Vazão alimentação(g/min)	21,71	21,39	21,39	21,71	21,71	21,71
Vazão solvente (g/min)	9,05	6,83	6,83	9,05	9,05	9,05
Vazão saída fase óleo (g/min)	21,87	20,48	21,17	20,62	20,93	20,07
Vazão saída extrato (g/min)	9,11	7,64	7,70	9,84	9,61	11,29
Temperatura (°C)	24	26	28	25	26	26
Relação óleo/solvente	2,26/1	2,9/1	2,9/1	2,26/1	2,26/1	2,26/1
% Álcool alimentação	5,86	7,53	7,53	5,86	5,86	5,86
%Álcool na fase óleo	9,32	9,94	10,13	9,84	9,87	10,25
% AGL óleo inicial	3,74	3,61	3,61	3,74	3,74	3,74
%AGL óleo refinado	2,38	2,58	2,77	2,26	2,28	2,08
%Extrato seco ^b	2,31	2,67	3,90	3,55	3,70	3,21
%AGL extrato seco	43,70	45,40	49,77	46,91	47,11	42,66
% Perdas triglicerídios	0,41	0,43	0,55	0,66	0,65	0,77
% Transferência diglicerídios	8,10	7,06	10,82	14,53	13,44	15,86
% Rendimento	98,97	98,97	98,48	98,29	98,26	98,23
EFICIÊNCIA*	-	-	0,63	-	-	-
EFICIÊNCIA**	-	-	0,26	-	-	-
% Erro balanço massa fases	0,7	0,4	2,3	1,0	0,7	1,9
% Erro balanço massa AGL	26,2	20,4	5,3	23,6	21,8	30,7
Composição extrato seco por TLC FID						
%FFA	46,24	46,46	51,38	45,74	48,90	40,71
%Triglicerídios	37,58	39,42	33,92	36,72	35,17	40,86
%Diglicerídios	16,20	14,11	14,68	17,52	15,92	18,43

^a %AGL = 3,61 a 3,74%; teor de fósforo = 2,03 ppm; diglicerídio = 2,06%

^b Extrato = (%p/p) fase rica em solvente após evaporação do etanol

AGL - ácidos graxos livres - Método AOCS

FFA - ácidos graxos livres determinado por TLC FID

EFICIÊNCIA* - definida por TREYBAL (1981)

EFICIÊNCIA** - fração de ácidos graxos livres transferida

(-) não calculado

A medida que se formou a emulsão acima da interface foi muito difícil manter fixa a altura da interface e a coluna ficou mais difícil de operar.

Para tentar solucionar esse problema, a altura da região de separação deve ser maior. Infelizmente, não tivemos condições de realizar essa alteração no equipamento, pois não havia material disponível.

4.4.3.5 Efeito do aumento de acidez do óleo na desacidificação no RDC

O processo de desacidificação no RDC, com discos de área livre de escoamento de 20%, entre álcool hidratado e óleo de milho branqueado foi avaliando variando-se a acidez de 0,96 a 7,74%.

A desacidificação de óleo de milho com 0,96 a 1,00% de AGL foi realizada na relação óleo/solvente de 0,48/1, 0,55/1, 0,89/1 e 2,40/1 com velocidade de agitação de 312, 222, 223 e 220 rpm, respectivamente (Tabela 44).

No ensaio a 312 rpm o erro do balanço de massa para os AGL foi de 27,4%, não pela formação de espuma acima da interface, mas possivelmente devido ao acúmulo de erros nas determinações químicas. Nos outros ensaios para o mesmo óleo, o erro do balanço de massa dos AGL variou de 0,22 a 2,08% (Tabela 44).

Para a faixa de velocidade de rotação em torno de 220 rpm, ocorreu redução do conteúdo inicial de AGL de 1,00, 0,96 e 0,96%, para 0,37, 0,45 e 0,73% no óleo refinado, respectivamente, para relação óleo/solvente de 0,55/1, 0,89/1 e 2,40/1 (Tabela 44).

A quantidade de extrato seco variou de 2,20 a 2,54%, enquanto a concentração de AGL no extrato esteve entre 17,41 a 23,05% e entre 18,38 a 24,43%, respectivamente, para os métodos da AOCS e TLC FID, aumentando com o aumento na relação óleo/solvente (Tabela 44).

A fração de AGL transferida oscilou de 0,29 a 0,66, aumentando com a redução na relação óleo/solvente. Enquanto que a eficiência E^* variou de 0,94 a 1,39; concordando com o ensaios anteriores, nos quais os maiores valores foram atingidos na relação óleo/solvente de 1/1, depois 0,5/1 e 3/1 (Tabelas 42 a 44).

As perdas de triglicerídios e a transferência de diglicerídios, em relação ao conteúdo inicial, foram de 0,53 a 2,26% e de 19,01 a 56,67%, reduzindo-se consideravelmente com o aumento na relação óleo/solvente (Tabela 44).

Para o óleo de acidez inicial de 4,09 a 4,15% a desacidificação foi comparada na relação alimentação/solvente de 0,5/1 e 3/1, com velocidade de rotação de 100 a 250 rpm. As vazões de alimentação e de solvente foram, respectivamente, de 20,02 a 20,55 e de 42,38 a 7,40 gramas/minuto, com carga total de 62,40 e 27,95 gramas/minuto (Tabela 45).

Na relação alimentação/solvente de 3/1 com velocidade de 100 e 150 rpm, ocorreu remoção de acidez do óleo de 4,15 para 2,89 e 2,76%, com transferência de AGL de 0,33 e 0,36, respectivamente. Entretanto, o erro do balanço de massa dos AGL foi de 20,3 e 21,0% implicando que a acidez removida não foi transferida para a fase extrato, já que a concentração de extrato seco foi de 3,55 e 3,44 com acidez de 40,49 a 47,03%. Novamente, nessas condições ocorreu formação de uma terceira fase acima da interface óleo/álcool (Tabela 45).

Enquanto que na relação óleo/solvente de 0,44/1, a variação de acidez do óleo foi de 4,09 para 1,08 e 1,04%, respectivamente, para as velocidades de 198 e 250 rpm (Tabela 45).

A concentração de extrato seco foi de 3,89 e 3,90%, com acidez variando de 37,21 a 40,46%. Foi transferido 76 e 77% do conteúdo inicial de AGL com eficiência de 1,23 e 1,26 e rendimento de 90,83 e 91,06%, respectivamente para as velocidades de agitação de 198 e 250 rpm (Tabela 45).

A transferência de diglicerídios e triglicerídios não foi calculada, pois o conteúdo inicial de diglicerídios do óleo não foi determinado, já que esse óleo resultou de mistura de diversos óleos branqueados.

O óleo de milho branqueado com acidez de 5,40 a 5,62%, foi desacidificado na relação alimentação/solvente de 0,5/1, 1/1 e 3/1, com velocidade de 99 a 197 rpm. A vazão de alimentação variou de 20,79 a 21,04 gramas/minuto e de solvente de 7,05 a 42,34 gramas/minuto (Tabela 46).

Tabela 44. Extração líquido-líquido de óleo de milho branqueado^a com 0,96 a 1,00% de AGL e etanol hidratado em coluna de discos rotativos de 20% de área livre de escoamento

	Velocidade de rotação (RPM)			
	312	222	223	220
Vazão alimentação(g/min)	20,22	21,71	21,64	31,33
Vazão solvente (g/min)	38,87	36,61	22,54	12,14
Vazão saída fase oleosa (g/min)	20,63	20,15	20,87	29,87
Vazão saída extrato (g/min)	36,93	36,20	22,38	12,95
Relação alimentação/solvente	0,52/1	0,59/1	0,96/1	2,58/1
Relação óleo/solvente	0,48/1	0,55/1	0,89/1	2,40/1
Temperatura (°C)	25	25	25	25
% Álcool alimentação	6,71	6,71	7,13	7,27
% Álcool na fase óleo	8,61	8,66	8,68	8,79
% AGL óleo inicial	1,00	1,00	0,96	0,96
%AGL óleo refinado	0,42	0,37	0,45	0,73
%Extrato seco ^b	2,40	2,20	2,37	2,54
%AGL extrato seco	18,18	17,41	20,24	23,05
% Perdas triglicerídios	2,68	2,26	1,40	0,53
% Transferência diglicerídios	66,25	56,67	38,56	19,01
% Rendimento	95,30	96,07	97,36	98,87
EFICIÊNCIA*	-	1,24	1,39	0,94
EFICIÊNCIA**	-	0,66	0,55	0,29
% Erro balanço massa fases	2,6	3,4	2,1	1,5
% Erro balanço massa AGL	27,4	2,08	0,22	1,46
Composição extrato seco por TLC FID				
%FFA	19,27	18,38	22,42	24,43
%Triglicerídios	55,50	55,81	51,42	45,51
%Diglicerídios	25,24	25,80	26,15	30,06

^a 1,38 ppm fósforo; diglicerídio = 1,79%.

^b Extrato = (%p/p) fase rica em solvente após evaporação do etanol

AGL - ácidos graxos livres - Método AOCS

FFA - ácidos graxos livres determinado por TLC FID

EFICIÊNCIA* - definida por TREYBAL (1981)

EFICIÊNCIA** - fração de ácidos graxos livres transferida

(-) não calculado

Tabela 45. Extração líquido-líquido de óleo de milho branqueado ^a com acidez de 4,09 a 5,25% e álcool hidratado em coluna de discos rotativos de 20% de área livre de escoamento

	Relação alimentação/solvente			
	0,5/1		3/1	
Rotação (rpm)	198	250	100	150
Vazão alimentação(g/min)	20,02	20,02	20,55	20,55
Vazão solvente (g/min)	42,38	42,38	7,40	7,40
Vazão saída fase óleo (g/min)	18,39	18,21	20,41	20,70
Vazão saída extrato (g/min)	43,51	42,31	7,17	7,68
Temperatura (°C)	29	28	30,5	32
Relação óleo/solvente	0,44/1	0,44/1	2,57/1	2,57/1
% Álcool alimentação	7,80	7,80	7,44	7,44
% Álcool na fase óleo	9,88	9,48	10,89	11,23
% AGL óleo inicial	4,09	4,09	4,15	4,15
%AGL óleo refinado	1,08	1,04	2,89	2,76
%Extrato seco ^b	3,89	3,90	3,55	3,44
%AGL extrato seco	37,21	37,90	40,59	44,22
% Rendimento	90,83	91,06	98,66	98,61
EFICIÊNCIA*	1,23	1,26	-	-
EFICIÊNCIA**	0,76	0,77	-	-
% Erro balanço massa fases	0,8	3,0	1,3	1,5
% Erro balanço massa AGL	7,1	5,5	20,3	21,0
Composição extrato seco por TLC FID				
%FFA	38,92	40,46	41,17	47,03
%Triglicerídios	40,25	39,63	40,94	34,60
%Diglicerídios	20,82	19,90	17,87	18,35

^a teor de fósforo = 5,93 ppm

^b Extrato = (%p/p) fase rica em solvente após evaporação do etanol

AGL - ácidos graxos livres - Método AOCS

FFA - ácidos graxos livres determinado por TLC FID

EFICIÊNCIA* - definida por TREYBAL (1981)

EFICIÊNCIA** - fração de ácidos graxos livres transferida

(-) não calculado

O erro no balanço de massa dos AGL foi de 0,9 e 1,4%, 2,8 e 18,3% e de 1,3 a 34%, respectivamente para relação alimentação/solvente de 0,5/1, 1/1 e 3/1. Os resultados dos ensaios onde esse erro foi maior que 10%, não foram considerados na discussão (Tabela 46).

A acidez do óleo variou de 5,40 a 5,62% para 1,78 a 4,35%, reduzindo-se com o aumento de rotação e diminuição na relação óleo/solvente. A quantidade de extrato seco esteve entre 3,21 a 6,95%, com acidez variando de 43,97 a 57,79%, enquanto que a fração de AGL transferida foi de 0,24 a 0,72, com eficiência de 0,81 a 1,11, aumentando com a rotação e relação óleo/solvente (Tabela 46).

A transferência de diglicerídios variou de 8,92 a 39,67% e as perdas de triglicerídios de 0,66 a 3,88%, aumentando com a rotação e redução na relação óleo/solvente, correspondendo a rendimento em óleo de 90,88 a 97,76% (Tabela 47).

O óleo de milho branqueado com acidez inicial de 7,59 a 7,74% foi desacidificado na relação alimentação/solvente de 0,5/1 e 1/1 com vazão de alimentação de 19,98 a 21,36 gramas/minuto e de solvente de 21,44 a 44,81 gramas/minuto, com faixa de rotação de 52 a 200 rpm (Tabela 47).

A acidez foi reduzida para 1,72 a 4,68%, diminuindo com o aumento da rotação e redução na relação óleo/solvente. A quantidade de extrato seco foi de 3,78 a 7,17%, com acidez variando de 50,36 a 58,62%. A fração de AGL transferida foi de 0,44 a 0,81, enquanto a eficiência foi de 0,72 a 1,33, aumentando com o aumento na rotação e na relação óleo/solvente. Valores acima de 1 foram obtidos acima de 150 rpm (Tabela 47).

As perdas de triglicerídios e de diglicerídios foram, respectivamente, de 1,80 a 4,36% e de 16,26 a 42,71%, em relação ao conteúdo inicial, aumentando com a rotação e redução na relação óleo/solvente. O rendimento em óleo variou de 87,66 a 94,25%, reduzindo-se a medida que se reduz a relação óleo/solvente e com aumento na rotação (Tabela 47).

Apesar da alta acidez inicial e da grande quantidade de AGL transferida não se formou emulsão acima da interface e o erro no balanço de massa dos AGL variou de 0,1 a 6,2% (Tabela 47).

Comparando-se os resultados dos ensaios, nos quais a acidez inicial do óleo variou de 0,96 a 7,74%, foi observado que o conteúdo de extrato seco variou de 2,20 a 7,17%, aumentando com a acidez inicial. Como resultado disso a transferência de AGL na relação alimentação/solvente de 0,5/1 a 200 rpm, foi de 66 e 81%, para os óleos de acidez inicial de 0,96 e 7,74%, respectivamente (Tabela 47).

Os teores de AGL e de triglicerídios no extrato seco se inverteram, a medida que a acidez do óleo inicial vai aumentando, os AGL se concentram no extrato e os triglicerídios se reduzem (Tabela 44 a 47).

A concentração de diglicerídios no extrato seco variou de 14,02 a 20,82% e de 25,24 a 30,05%, respectivamente para os óleos com acidez inicial de 4,09 a 7,74% e de 0,96 a 1,00%, sendo que apenas nesse último caso, maior que a concentração dos AGL no extrato seco (Tabelas 44 a 47).

Assim, a transferência de diglicerídios variou de 5,50 a 66,25%, aumentando proporcionalmente, ao seu conteúdo inicial no óleo, mas reduzindo-se com o aumento na acidez inicial do óleo.

A Eficiência aumentou com a acidez inicial do óleo e com a rotação, com valores maiores na relação alimentação/solvente de 1/1 que 0,5/1. E ainda, para um óleo de mesma acidez, a eficiência maior que 1, foi atingida na relação 1/1 em velocidade menor que na relação 0,5/1.

Nas condições estudadas em coluna de discos rotativos com 31 cm de zona de extração, com seis discos de área livre de escoamento de 20%, o menor valor de acidez do óleo refinado atingida foi de 0,37%, na relação óleo/solvente de 0,55/1 a 222 rpm, com vazão de alimentação e de solvente de 21,71 e de 36,61 gramas/minuto, respectivamente (tabela 44).

Isso implica que se um óleo, após passar pela coluna, possui acidez em torno de 1,00%, com outra passagem pela coluna, não se poderia reduzir sua acidez para valores menores que aproximadamente 0,30%, nas condições utilizadas.

Para se atingir desacidificação maior possivelmente, seja necessária uma coluna com maior altura na zona de extração, para aumentar sua eficiência.

Tabela 46. Extração líquido-líquido de óleo de milho branqueado^a com acidez de 5,40 a 5,62% e álcool hidratado em coluna de discos rotativos com 20% de área livre de escoamento a uma relação alimentação/solvente de 3/1, 1/1 e 0,5/1

	Relação alimentação/solvente						
	0,5/1		1/1		3/1		
Velocidade de rotação (rpm)	100	150	100	148	100	150	197
Vazão alimentação(g/min)	21,04	21,04	20,81	20,81	20,79	20,79	18,15
Vazão solvente (g/min)	42,34	42,34	21,48	21,48	7,05	7,05	6,90
Vazão saída óleo (g/min)	19,57	18,98	20,46	19,45	20,79	20,57	17,62
Vazão saída extrato (g/min)	43,54	43,72	22,99	21,53	6,17	5,73	7,07
Temperatura (°C)	29,5	30	32	32	31	30	27
Relação óleo/solvente	0,46/1	0,46/1	0,90/1	0,90/1	2,72/1	2,72/1	2,44/1
% Álcool alimentação	7,94	7,94	6,62	6,62	7,68	7,68	7,13
% Álcool no óleo	10,63	10,44	11,08	10,84	11,67	11,73	10,60
% AGL óleo inicial	5,62	5,62	5,50	5,50	5,46	5,46	5,40
%AGL óleo refinado	2,49	1,78	3,13	2,23	4,35	4,04	3,12
%Extrato seco ^b	3,21	4,04	4,81	4,93	6,95	6,36	3,15
%AGL extrato seco	45,61	43,97	47,90	45,78	54,97	54,29	47,97
% Perdas triglicerídios	3,09	3,88	2,21	2,17	0,66	0,60	0,60
% Transferência diglicerídios	29,56	39,67	23,44	22,95	8,92	7,03	5,50
% Rendimento	92,78	90,88	94,31	94,54	97,76	98,10	98,68
EFICIÊNCIA*	0,81	1,07	0,84	-	1,00	-	-
EFICIÊNCIA**	0,60	0,72	0,47	-	0,24	-	-
% Erro balanço massa fases	0,4	1,1	2,7	3,1	3,1	5,5	1,4
% Erro balanço massa AGL	1,4	0,9	2,8	18,3	1,3	11,0	34,0
Composição extrato seco por TLC FID							
%FFA	45,61	44,82	49,08	47,96	57,79	57,19	49,68
%Triglicerídios	38,82	38,64	35,26	36,07	27,03	28,73	34,51
%Diglicerídios	15,57	16,53	15,65	15,97	15,18	14,07	15,81

^a teor de fósforo = 1,64 ppm; diglicerídio = 3,80%

^b Extrato seco = (%p/p) fase rica em solvente após evaporação do etanol

AGL - ácidos graxos livres - Método AOCS

FFA - ácidos graxos livres determinado por TLC FID

EFICIÊNCIA* - definida por TREYBAL (1981)

EFICIÊNCIA** - fração de ácidos graxos livres transferida

(-) não calculado

Tabela 47. Extração líquido-líquido de óleo de milho branqueado^a com acidez de 7,59 a 7,74% e etanol hidratado em coluna de discos rotativos de 20% de área livre de escoamento

	RELAÇÃO ALIMENTAÇÃO/SOLVENTE					
	1/1			0,5/1		
Rotação (rpm)	52	98	152	102	148	200
Vazão alimentação(g/min)	21,36	19,98	21,36	20,79	20,79	20,79
Vazão solvente (g/min)	22,18	21,44	22,18	44,81	44,81	44,81
Vazão saída óleo (g/min)	20,64	19,45	20,40	18,98	18,57	18,29
Vazão saída extrato (g/min)	22,32	22,30	22,76	45,00	46,55	45,77
Temperatura (°C)	25	26	26	24	24	25
Relação óleo/solvente	0,90/1	0,85/1	0,90/1	0,43/1	0,43/1	0,43/1
%Álcool na fase óleo	11,37	11,67	11,42	10,75	10,29	10,05
% Álcool alimentação	6,64	8,58	6,64	6,51	6,51	6,51
% AGL óleo inicial	7,74	7,56	7,74	7,59	7,59	7,59
%AGL óleo refinado	4,68	3,81	3,26	3,09	2,22	1,72
%Extrato seco ^b	5,14	5,47	7,17	3,78	4,76	5,24
%AGL extrato	56,62	52,55	54,90	52,08	50,36	49,78
% Perdas triglicerídios	1,80	2,11	2,60	3,00	4,00	4,36
% Transferência diglicerídios	16,26	23,88	24,80	28,64	37,21	42,71
% Rendimento	94,25	93,32	91,82	91,25	88,60	87,66
EFICIÊNCIA*	0,72	0,88	1,33	0,85	1,10	1,25
EFICIÊNCIA**	0,44	0,53	0,62	0,64	0,75	0,81
% Erro balanço massa fases	1,3	0,8	0,9	2,5	0,7	2,3
% Erro balanço massa AGL	2,5	6,2	3,8	4,5	0,7	0,1
Composição extrato seco por TLC FID						
%FFA	58,62	54,68	57,21	53,79	53,10	51,95
%Triglicerídios	27,36	27,58	27,75	29,98	30,71	30,87
%Diglicerídios	14,02	17,74	15,03	16,23	16,19	17,17

^a teor de fósforo = 0,88 ppm ; teor de diglicerídio = 4,96%

^b Extrato = (%p/p) fase rica em solvente após evaporação do etanol

AGL - ácidos graxos livres - Método AOCS

FFA - ácidos graxos livres determinado por TLC FID

EFICIÊNCIA* - definida por TREYBAL (1981)

EFICIÊNCIA** - fração de ácidos graxos livres transferida

A literatura tem reportado que no refino físico, também não se atinge acidez final tão baixa como no refino químico.

De acordo com a Resolução 22/77 do CNNPA, o óleo refinado no Brasil, não deve conter mais que 0,3% de ácidos graxos livres. Implicando que o processo de desacidificação com etanol poderia ser utilizado para se atingir essa acidez final, possivelmente numa coluna maior.

O óleo branqueado de milho, após a desacidificação com solvente, deve ser dessolventizado, podendo ser desodorizado.

Ou ainda, poderia seguir para o processo de refino alcalino ou refino físico, para reduzir acidez para valores de 0,05%, e nesse caso, a extração líquido-líquido seria um processo intermediário.

4.4.3.6 Variação da carga total

O processo de desacidificação de óleo de milho com acidez de 3,58 a 3,73%, foi estudado variando-se a carga total de 20,27 a 85,65 gramas/minuto, que corresponde ao somatório de vazão de alimentação e de solvente. Foram utilizados os discos com área livre de escoamento de 20%, com velocidade de rotação de 200 e 250 rpm, na relação alimentação/solvente de 1/1 (Tabela 48).

O erro no balanço de massas das fases de 0,2 a 2,5%, indica as fases foram coletadas, mesmo com os problemas operacionais apresentados. Mas na carga total de 20,27 gramas/minuto, foi muito mais difícil controlar a interface, devido a baixa vazão de refinado, em relação a carga total de 43,18 gramas/inuto (Tabela 48).

Nos ensaios com carga total de 20,27 gramas/minuto, o erro no balanço de massa dos AGL foi de 29 e 23%, devido à emulsão formada. Como as vazões foram muito baixas, a turbulência dentro da coluna se reduz muito e o volume de álcool da fase contínua promoveu maior solubilização do óleo. Como resultado, o tempo de separação da fase de refinado aumentou muito (Tabela 48).

Tabela 48. Extração líquido-líquido de óleo de milho branqueado^a e etanol em coluna de discos rotativos de 20% de área livre de escoamento vazões na relação alimentação/solvente de 1/1, variando-se a carga total

	CARGA TOTAL (gramas/minuto)					
	20,27		43,18		85,65	
Rotação (rpm)	199	249	198	250	202	249 ^c
Vazão alimentação(g/min)	10,30	10,30	19,89	19,89	42,09	42,09
Vazão solvente (g/min)	9,97	9,97	23,29	23,29	43,56	43,56
Vazão saída óleo (g/min)	9,93	9,83	19,43	20,36	39,25	37,36
Vazão saída extrato (g/min)	10,18	10,66	23,24	22,93	48,54	48,95
Temperatura (°C)	29	29	28	28,5	27	27
Relação óleo/solvente	0,95/1	0,95/1	0,79/1	0,79/1	0,90/1	0,90/1
%Álcool na fase óleo	10,62	10,04	10,49	10,56	12,16	14,34
% Álcool alimentação	7,77	7,77	7,89	7,89	7,02	7,02
% AGL óleo inicial	3,73	3,73	3,58	3,58	3,63	3,63
%AGL óleo refinado	1,42	1,44	1,41	1,34	1,43	1,22
%Extrato seco ^b	3,13	3,36	3,77	3,80	4,34	5,09
%AGL extrato seco	39,31	40,46	42,51	42,51	43,88	42,29
% Perdas triglicerídios	1,49	1,66	2,07	1,93	2,11	2,72
% Transferência diglicerídios	30,25	32,52	39,67	41,09	45,83	50,81
% Rendimento	-	-	95,22	95,24	-	-
EFICIÊNCIA*	-	-	1,24	1,29	-	-
EFICIÊNCIA**	-	-	0,63	0,63	-	-
% Erro balanço massa fases	0,8	1,1	1,2	0,2	2,5	0,8
% Erro balanço massa AGL	29,0	23,0	5,8	6,3	0,2	1,6
Composição extrato seco por TLC FID						
%FFA	39,43	40,67	41,97	43,98	45,54	43,21
%Triglicerídios	41,99	41,55	40,93	38,21	36,92	40,34
%Diglicerídios	18,58	17,77	17,09	17,80	17,54	16,44

^a %AGL = 3,58 a 3,73%; 2,03 ppm fósforo; diglicerídio = 2,06%

^b Extrato = (%p/p) fase rica em solvente após evaporação do etanol

AGL - ácidos graxos livres - Método AOCS

FFA - ácidos graxos livres determinado por TLC FID

^c - tempo de operação da coluna de 55 minutos

EFICIÊNCIA* - definida por TREYBAL (1981)

EFICIÊNCIA** - fração de ácidos graxos livres transferida

(-) não calculado

Com carga total de 43,18 gramas/minuto, os erros dos AGL foram de 5,8 a 6,3%, comparáveis aos anteriormente obtidos. A acidez foi reduzida de 3,58 para 1,41 e 1,34%, com teor de extrato seco de 3,77 e 3,80%, respectivamente para 198 e 250 rpm. A acidez do extrato variou de 41,97 a 43,98%, com transferência de 63% dos AGL e Eficiência de 1,24 e 1,29 (Tabela 48).

Quando a carga total aumentou para 85,65 gramas/minuto, o óleo começou a ser arrastado pelo extrato, enquanto o óleo refinado arrastava muito mais álcool. Como resultado, a vazão de solvente de 43,56 aumentou para 48,54 e 48,95 gramas/minuto no extrato e a vazão de alimentação de 42,09 caiu para 39,25 e 37,36 gramas/minuto, na fase de refinado. A fase de óleo refinado chegou a arrastar 12,16 e 14,34% de álcool, contra valores anteriores de no máximo 11%. Nesses casos, o extrato e refinado não consistiam em uma fase homogênea, mas de duas fases (Tabela 48).

Nos ensaios com carga total de 85,65 gramas/minuto ocorreu arraste de fase dispersa pela fase contínua, sendo muito maior a 249 que a 202 rpm. Isso pode ser comprovado pela quantidade de extrato seco de 4,34 e 5,09%, com acidez de 43,88 e 42,29%, respectivamente para velocidade de 202 e 249 rpm (Tabela 48).

O arraste de óleo aumentou com o aumento da rotação e progrediu durante o ensaio a 250 rpm, até que após 55 minutos de operação toda fase de alimentação foi arrastada pelo solvente. Ou seja, a fase de óleo foi rejeitada, caracterizando o fenômeno de inundação.

Nestas condições atingiu-se o limite de operação da coluna. As condições utilizadas no RDC, com volume total da coluna e da zona de extração de, respectivamente, 1,59 L e 0,59 L, foram compatíveis com carga total das fases variando de 40 a 70 gramas/minuto, com vazão de alimentação em torno de 20 gramas/minuto e solvente variando de 20 a 50 gramas/minuto.

O limite de operação da coluna foi atingido com carga total, vazão de solvente e alimentação de, respectivamente, 80, 40 e 40 gramas/minuto, à temperatura de 30°C e seis discos de área livre de escoamento de 20%.

4.4.3.7 Desacidificação no RDC com área livre de escoamento de 4%

O processo de desacidificação no RDC foi avaliado utilizando-se discos de área livre de escoamento de 4%.

As vazões de alimentação e de solvente foram de 22,22 e 20,69 gramas/minuto, respectivamente, na relação óleo/solvente de 1/1. A temperatura de saída de refinado variou de 22,5 a 25°C. O óleo de milho utilizado possuía acidez inicial de 3,71% (Tabela 49).

Durante o ensaio sem agitação foi observado que o óleo coalescia nas paredes, acumulava no primeiro disco sem passar pelos furos do disco, que eram menores e em menor número, quando comparado com discos de área livre de 20%.

Nos ensaios com velocidade de rotação de 50 a 200 rpm, esse processo de retenção do óleo do primeiro disco continuou em maior ou menor escala. A maior parte do óleo escorria pelas paredes, provocando uma emulsão que se refletiu no erro no balanço de massa dos AGL que variou de 9 a 25% (Tabela 49).

Para a coluna continuar em operação, a fase de refinado continuou a ser coletada, implicando em arraste de álcool no óleo que variou de 9,34 a 25,75%, aumentando com a velocidade de rotação (Tabela 49). Não havia mais interface nítida e a vazão de saída foi mantida aleatoriamente, já que a fase de refinado não era homogênea.

Devido ao acúmulo de óleo no primeiro disco, a fase de extrato acabou por arrastar a fase dispersa, resultando em aumento do conteúdo de extrato seco de 1,86 até 6,51% (Tabela 49).

A coluna não operou de modo esperado nessas condições, já que não se conseguiu manter uma interface nítida de separação das fases. O óleo acumulava-se no primeiro disco, e nas velocidades maiores, formou-se uma barreira à passagem do extrato. Dessa maneira, aos 30 minutos de operação da coluna, atingiu-se a inundação.

Tabela 49. Desacidificação de óleo de milho branqueado^a e etanol em coluna de discos rotativos com área livre de escoamento de 4%

	Velocidade de rotação (rpm)				
	zero	50	100	150	200
Vazão alimentação(g/min)	22,22	22,22	22,22	22,22	22,22
Vazão solvente (g/min)	20,69	20,69	20,69	20,69	20,69
Vazão saída óleo (g/min)	19,75	21,55	21,04	20,32	20,88
Vazão saída extrato (g/min)	22,63	20,74	20,76	26,08	21,13
Temperatura (°C)	22,5	25	24	25	24
Relação óleo/solvente	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
% Álcool alimentação	7,14	7,14	7,14	7,14	7,14
%Álcool na fase óleo	9,34	12,66	18,94	14,98	25,75
% AGL óleo inicial	3,71	3,71	3,71	3,71	3,71
%AGL óleo refinado	2,19	2,30	2,32	2,22	1,80
%Extrato seco ^b	1,86	5,23	2,83	4,09	6,51
%AGL extrato seco	42,62	23,09	38,87	46,46	30,32
% Erro balanço massa fases	1,2	1,5	2,6	8,1	2,1
% Erro balanço massa AGL	25,0	10,7	18,4	14,8	9,0
Tempo de operação coluna (min)	60	60	60	30	30

^a %AGL = 3,71%

^b Extrato = (%p/p) fase rica em solvente após evaporação do etanol

AGL - ácidos graxos livres - Método AOCS

Utilizando-se discos com área livre de escoamento de 4%, ocorreu acúmulo acima dos discos devido a sua alta viscosidade do óleo, de modo que o equipamento não pode ser operado continuamente.

A coluna de discos rotativos não operou na desacidificação de óleo e etanol com discos de área livre de escoamento de 4% e diâmetro de 48 mm, contra 50 mm de diâmetro interno da coluna.

4.4.3.8 Análise estatística dos resultados

Os dados obtidos para a desacidificação de óleo de milho branqueado e etanol hidratado, em coluna de discos rotativos, foram analisados por Regressão Linear Múltipla (STATGRAPHICS Statistical Graphics System, vers.7.1).

Foram considerados como variáveis independentes do processo: a velocidade de agitação, a temperatura de saída de óleo refinado, a relação óleo/solvente e os conteúdos de ácidos graxos livres, diglicerídios e fósforo do óleo inicial. Como a carga total corresponde ao somatório vazões de entrada ou de saída, não é possível utilizá-las ao mesmo tempo como variáveis independentes. Assim, optou-se por se considerar a carga total como variável independente, excluindo-se as demais.

As variáveis dependentes analisadas foram: quantidade de extrato seco, composição de triglicerídios, diglicerídios e ácidos graxos livres do extrato seco, acidez final do óleo refinado, perdas de triglicerídios, transferência de diglicerídios fração de ácidos graxos livres transferida, rendimento em óleo, eficiência e erro no balanço de massa dos ácidos graxos livres.

Na análise estatística foram, inicialmente, utilizados os resultados dos 43 ensaios realizados na coluna de discos rotativos, com 20% de área livre de escoamento, relacionados nas tabelas 41 a 48. Os ensaios com discos de 4% de área livre de escoamento (Tabela 49) e carga total de 85 gramas/minuto (Tabela 48), foram desconsiderados para tal, pois o equipamento não operou nessas condições.

De acordo com a análise estatística por regressão linear múltipla podemos afirmar, a nível de 5% de significância, que o erro no balanço de massa dos ácidos graxos livres, dos 43 ensaios, dependeu apenas da redução da carga total.

Como foi observado, na maior parte dos ensaios na relação óleo/solvente de 3/1, que correspondem a menor carga total, o cálculo do erro superou os 10%, fixado como aceitável.

Os ensaios, nos quais o erro no balanço de massa dos ácidos graxos livres superou os 10%, foram eliminados, já que nesses casos o balanço de massa não fecha e assim não se poderia comparar os resultados obtidos, restando assim, 30 ensaios.

Pela análise estatística de 30 ensaios de desacidificação no RDC com área livre de escoamento de 20%, podemos afirmar a nível de 5% de significância que, o erro do balanço de massa dos ácidos graxos livres dependeu da redução da carga total e da relação óleo/solvente e do aumento no teor de fosfatídeos presentes no óleo da alimentação.

A eficiência do processo definida por TREYBAL (1981) dependeu, apenas, do aumento da velocidade de agitação.

A fração de ácidos graxos livres transferida aumentou com a velocidade de agitação utilizada e com a carga total, e com a redução na relação óleo/solvente.

A concentração de ácidos graxos livres no óleo refinado foi diretamente proporcional à concentração de ácidos graxos livres no óleo inicial e inversamente proporcional à rotação e a carga total.

A quantidade de extrato seco foi diretamente proporcional à concentração de ácidos graxos livres no óleo inicial e à velocidade de rotação e inversamente proporcional a carga total.

A concentração de ácidos graxos livres no extrato seco aumentou com a temperatura, com a concentração de ácidos graxos livres no óleo inicial e com a relação óleo/solvente e reduziu-se com o aumento na concentração de diglicerídeos no óleo inicial e da carga total.

A concentração de triglicerídeos no extrato seco foi diretamente proporcional a carga total e inversamente proporcional a relação óleo/solvente, a velocidade de agitação e a concentração de ácidos graxos livres no óleo inicial.

A concentração de diglicerídeos no extrato seco foi diretamente proporcional à rotação e à concentração de diglicerídeos no óleo inicial e inversamente proporcional à concentração de ácidos graxos livres no óleo inicial e à temperatura.

A transferência de diglicerídios, em relação ao seu conteúdo inicial no óleo, aumentou com a rotação e com a carga total e com a redução na relação óleo/solvente.

As perdas de triglicerídios, em relação ao seu conteúdo inicial no óleo, aumentam com a rotação, temperatura, carga total e acidez inicial do óleo.

Enquanto que o rendimento em óleo reduziu-se devido ao aumento da velocidade de agitação, da carga total e com o conteúdo de ácidos graxos livres e diglicerídios do óleo inicial.

Assim, a velocidade de agitação teve influência em todos os parâmetros analisados no processo de desacidificação em coluna de discos rotativos, exceto no cálculo de erro.

O aumento na concentração de diglicerídios no óleo inicial reduziu o rendimento em óleo, tendendo a concentrar os diglicerídios no extrato, reduzindo a concentração de ácidos graxos livres no extrato seco, indicando que os diglicerídios competiram com os ácidos graxos livres no processo de transferência de massa.

O aumento na temperatura levou a aumento nas perdas de triglicerídios, mas concentrando os ácidos graxos livres e reduzindo a concentração de diglicerídios no extrato seco.

O aumento no conteúdo de fósforo inicial do óleo aumentou o erro no balanço de massa dos ácidos graxos livres, possivelmente pela formação de emulsão, confirmando a necessidade de maior remoção possível de fosfatídios.

O aumento na relação óleo/solvente levou a redução na transferência de diglicerídios e ácidos graxos livres e da concentração de triglicerídios no extrato mas concentrando os ácidos graxos livres no extrato seco.

O aumento no teor de ácidos graxos livres no óleo tendeu a concentrar os ácidos graxos livres no extrato, aumentando o teor de extrato seco e as perdas de triglicerídios, reduzindo o rendimento em óleo.

4.4.3.9 Considerações sobre o desempenho do RDC no processo de desacidificação de óleo de milho com etanol

De acordo com a literatura existem patentes para desacidificação com álcool, desde 1918. No entanto, o processo contínuo só foi estudado pela primeira vez em 1947 e depois em 1994, em coluna empacotada.

O processo por batelada necessita de várias re-extrações com solvente puro, gerando um volume muito grande para recuperação. Assim, para viabilizar o processo de desacidificação por solvente, é necessário desenvolver um processo contínuo.

A coluna empacotada utilizada na desacidificação de óleo de oliva, por MARTINEZ MORENO (1947), apresentava 86 cm de altura de extração, 3,75 cm de diâmetro interno, volume útil de 0,95 L.

A coluna empacotada utilizada por TRUJILLO-QUIJANO (1994), na desacidificação de óleo de palma, possuía altura de 1,10 m, diâmetro interno de 3 cm e volume útil de 0,97 L.

A altura da região de extração do RDC foi de 31 cm, diâmetro interno de 5 e volume na região de extração de 0,59 L.

A carga total variou de 2,89 gramas/minuto a 13,13 gramas/minuto, para MARTINEZ MORENO (1947), enquanto que, no trabalho de TRUJILLO-QUIJANO (1994), a vazão total foi relatada apenas para um dos ensaios, que foi de aproximadamente 14,4 mL/minuto, substancialmente menores, em relação aquelas utilizadas neste trabalho, com o RDC, que foram da ordem de 40 a 70 gramas/minuto.

A comparação entre o desempenho das colunas ficou muito comprometido pelas diferenças nas condições utilizadas e pelas diferentes formas adotadas para medir a eficiência da coluna, que no caso da coluna empacotada foi o cálculo de altura de uma unidade de transferência e altura equivalente a um prato teórico.

A eficiência do processo de desacidificação de óleo de milho no RDC foi avaliada através da equação 1, definida por TREYBAL (1981). A eficiência aumentou significativamente com a velocidade de agitação, atingindo-se até 1,5 estágios de equilíbrio, nas condições utilizadas (Figura 21).

O RDC foi eficiente na desacidificação de óleo de milho com até 7,74% de ácidos graxos livres, processando uma carga total de 4 a 7 vezes maior que aquelas utilizadas nas colunas empacotadas, com altura na região de extração de 2 a 4 vezes maior que o RDC.

Na desacidificação de óleo de oliva e etanol a acidez final do óleo não foi inferior a 3,66%, mas a quantidade de ácidos graxos livres no extrato chegaram a 90%, reduzindo muito as perdas de óleo.

Na desacidificação de óleo de palma e etanol atingiu-se uma acidez final de 0,05%, na relação óleo/solvente de 3,57/1, à temperatura de 50°C, implicando em grandes perdas de óleo.

A menor acidez final atingida, nas condições utilizadas no RDC, foi de 0,37%, implicando na necessidade de se prosseguir o estudo aumentando-se a altura da região de extração, como alternativa para aumentar a eficiência do processo.

O óleo desacidificado com etanol no RDC, com acidez superior a 0,05% dos óleos refinados, poderia ser desodorizado e comercializado como óleo de salada, ou ainda, ser submetido aos processos de refino químico ou físico, com o intuito de reduzir a acidez final.

O rendimento em óleo da desacidificação no RDC não pode ser comparado aos processos de refino químico e físico, nos quais ocorre pequena remoção de glicerídeos parciais. O processo de desacidificação com etanol promoveu a redução de até 66% do conteúdo inicial de diglicerídeos do óleo.

As condições favoráveis ao processo de desacidificação com etanol hidratado do óleo de milho branqueado, no extrator de discos rotativos utilizado, foram na relação óleo/solvente de 0,5/1 e 1/1, com carga total de 40 a 70 gramas/minuto, com discos de área livre de escoamento de 20%, à temperatura de 23 a 32°C.

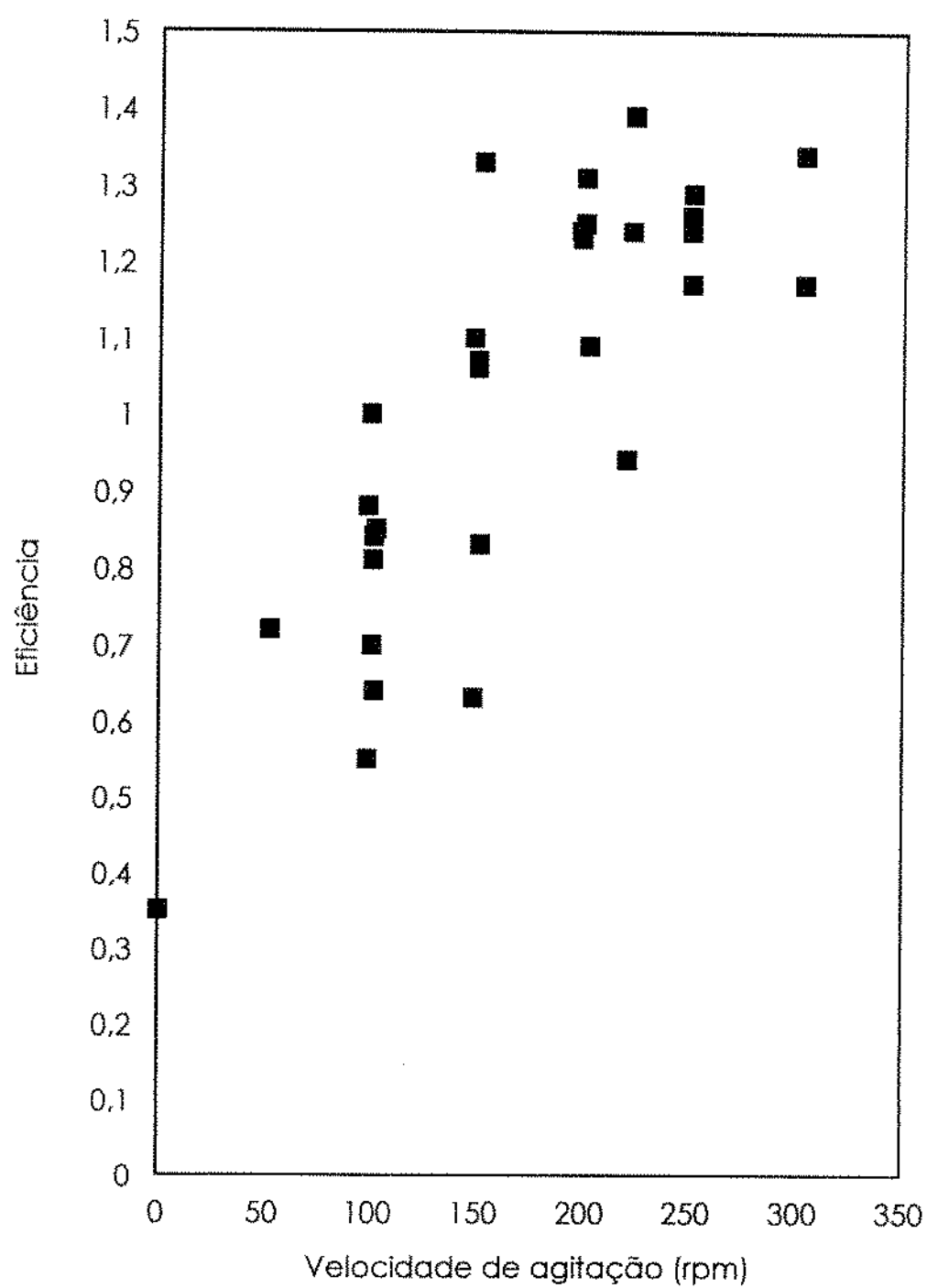


Figura 21. Influência da velocidade de agitação (rpm) do RDC na Eficiência

Na relação óleo/solvente de 3/1, formou-se uma emulsão ou terceira fase acima da interface óleo/álcool, implicando que a altura de região de separação da coluna utilizada não proporcionou tempo suficiente para permitir separação completa das fases.

Num próximo estudo sobre o processo de desacidificação no RDC algumas modificações devem ser realizadas, como aumento na altura de região de extração e das regiões de separação, alteração do número e da área livre de escoamento dos discos, emprego de dispositivos que permitam a quebra de emulsão, utilização de refluxo entre outros.

O processo requer o estudo da hidrodinâmica e de transferência de massa no RDC.

A desacidificação de óleo de milho com etanol hidratado em coluna de discos rotativos é um processo viável, eficiente, caracterizado pela alta carga processada, conduzido à temperatura e pressão ambiente, que não gera efluentes e utiliza solvente bio-renovável.

Torna-se necessário um estudo econômico comparativo para avaliar o custo de energia para recuperação do solvente e para a destilação no refino físico e as perdas de óleo no refino químico e por solvente.

5 CONCLUSÕES

A degomagem com água foi mais eficiente na remoção de fósforo do óleo de milho bruto com acidez de até 8%, que a degomagem com ácidos fosfórico, cítrico e láctico.

A degomagem do óleo de milho bruto com água e ácido cítrico, na faixa de temperatura abaixo de 40°C foi mais eficiente que nas temperaturas na faixa de 50 a 70°C, atingindo máximo de remoção de fósforo à temperatura de 30°C.

Comparando-se o pH dos agentes de degomagem, maior remoção de fósforo do óleo de milho bruto ocorreu na degomagem com água e citrato e lactato de sódio, que em relação aos agentes de degomagem ácidos.

No processo de degomagem total modificado a eficiência na remoção de fósforo foi equivalente para os ácidos cítrico, láctico e fosfórico, nas mesmas concentrações. O aumento de concentração do ácido e do tempo de contato, não se refletiu em redução do conteúdo de fósforo do óleo degomado. Enquanto que, o aumento da concentração de soda levou à maior remoção de fósforo, mas com neutralização dos ácidos graxos livres.

O processo de degomagem à temperatura abaixo de 30°C, promoveu degomagem e winterização simultâneas, independente do agente de degomagem utilizado. Nesses casos, o óleo branqueado foi aprovado teste de frio a 0°C, implicando que a etapa de winterização em separado é desnecessária.

A sílica Trysil3000, utilizada no pré-tratamento do óleo de milho degomado, foi mais eficiente na remoção de fósforo residual na concentração de 0,1%, à temperatura de 70 ou 80°C, sob vácuo, sem adição de NaOH ao óleo para formar sabões.

Quando o conteúdo de fósforo do óleo de milho degomado com água à temperatura de 30°C, for menor que 20 ppm, é possível se atingir conteúdo de fósforo no óleo branqueado abaixo de 5 ppm, através de tratamento com sílica, seguido de branqueamento com 1% de terra branqueadora, à temperatura de 100°C por 30 minutos de contato.

O refino físico do óleo de milho, nas condições utilizadas, não reduziu a acidez do óleo abaixo de 0,4% e promoveu alteração de cor final do óleo, que não foi devido ao conteúdo de fósforo residual. O processo de refino alcalino do óleo de milho bruto possibilitou a redução de cor e acidez aceitáveis para o óleo refinado, mas com grandes perdas de óleo neutro.

O óleo de milho para ser utilizado no processo de desacidificação com solvente deve sofrer pré-tratamento para eliminar os fosfolipídios, que se insolubilizam no etanol, precipitam dentro do equipamento, favorecem a formação de emulsão e interferem no processo de extração dos ácidos graxos livres. O óleo de milho branqueado foi considerado como o mais adequado para alimentação da coluna de discos rotativos, pelo baixo conteúdo de umidade e fósforo.

No equilíbrio entre óleo de milho e etanol hidratado ou anidro, às temperaturas de 30 e 40°C, foi observado que o álcool anidro apresentou coeficiente de distribuição maior que 1, enquanto que para o álcool hidratado com 5,83% de água, foi menor que 1. A seletividade para extrair ácidos graxos livres foi maior para o álcool hidratado, resultando em menores perdas de triglicerídios. A solubilidade mútua foi maior para o álcool anidro, implicando em maior arraste de óleo neutro e de álcool no óleo. O aumento de temperatura promoveu maior arraste de triglicerídios e aumentou a solubilidade mútua, reduzindo a região bifásica do diagrama de equilíbrio.

As condições operacionais favoráveis ao processo contínuo de desacidificação com etanol hidratado do óleo de milho branqueado, no extrator de discos rotativos utilizado, foram para a relação óleo/solvente de 0,5/1 e 1/1, com carga total de 40 a 70 gramas/minuto, com discos de área livre de escoamento de 20%, à temperatura de 30°C e álcool como fase contínua.

O regime permanente para remoção de ácidos graxos livres, nas condições utilizadas no RDC, foi atingido até os 30 minutos de operação, independente da relação óleo/solvente, velocidade de agitação e conteúdo inicial de ácidos graxos livres no óleo.

O RDC foi eficiente na desacidificação de óleo de milho com 0,96 a 7,74% de ácidos graxos livres, ocorrendo redução da acidez na faixa de 26 a 81%, em relação ao conteúdo inicial. Nas condições utilizadas foi possível se atingir uma eficiência de 1,5 estágios de equilíbrio.

O aumento da velocidade de agitação do RDC se refletiu em aumento da eficiência, da quantidade de extrato seco, da concentração de ácidos graxos livres no extrato seco, da quantidade de diglicerídios transferida e das perdas de triglicerídios. Resultou ainda, em redução do rendimento e do conteúdo de ácidos graxos livres do óleo refinado.

Na relação óleo/solvente de 0,5/1 ocorreu maior remoção de ácidos graxos livres e diglicerídios do óleo, mas com maiores perdas de triglicerídios implicando em menor rendimento, quando comparada com a relação 1/1.

A quantidade de diglicerídios transferida para a fase de álcool pelo processo de desacidificação com etanol chegou a 66% do seu conteúdo inicial, aumentando com a velocidade de agitação e com o teor inicial de diglicerídios no óleo e reduzindo-se com o aumento na relação óleo/solvente.

6 REFERÊNCIAS DA LITERATURA

1. ABIMILHO - Associação Brasileira das Indústrias Moageiras de Milho, São Paulo, S.P., 1996.
2. ANTONIASSI, R. & ESTEVES, W. Otimização de metodologia da AOCS (Official Method Ca 12 55) para determinação do conteúdo de fósforo em óleos. In: LATIN AMERICAN CONGRESS AND EXHIBIT ON FATS AND OILS PROCESSING, VI. 1995, Campinas, S.P., Brazil. Proceedings, p. 211 a 215.
3. AOCS - Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL., 1989.
4. AZZARELLO, S.; COUNCIL, S.; SHAKED, D. Selective adsorbent technology for the removal of soaps, phospholipids and metals from refined edible oils. In: LATIN AMERICAN CONGRESS AND EXHIBIT ON FATS AND OILS PROCESSING, VI. 1995, Campinas, S.P., Brazil. Proceedings, p.125 - 129.
5. BALICER, Z.; LEBOVITZ, Z.; RUCKENSTEIN, C. Physical (Steam) refining - advantages and limits for soft oils. *Fette Seifen Anstrichmittel*, Munster, v. 86, n.1S, p. 537 - 540, 1984.
6. BHATTACHARYYA, A.C. & BHATTACHARYYA, D.K. Deacidification of high FFA rice bran oil by reesterification and alkali neutralization. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v.64, n.1, p.128 - 131, 1987.
7. BHATTACHARYYA, A.C.; MAJUMDAR, S.; BHATTACHARYYA, D.K. Edible quality rice bran oil from high FFA rice bran oil by miscella refining. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v.63, n.9, p.1189 - 1191, 1986.
8. BHATTACHARYYA, A.C.; MAJUMDAR, S.; BHATTACHARYYA, D.K. Refining of high FFA rice bran oil by isopropanol extraction and alkali neutralisation. *Oléagineux*, Paris, v.42,n.11, p.431 - 433, 1987.

9. BHATTACHARYYA, S.; & BHATTACHARYYA, D.K. - Biorefining of high acid rice bran oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v.66, n.10, p. 1469 - 1471, 1989.
10. BOGDANOR, J.M.; GRISELLI, F.; FOSCHI, F. The use of synthetic silicas in the edible oil refining process. Results and Prospects. *La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, Milão, v.66, n.5, p.7 - 10, 1989.
11. BRAVO, C.A. Silica Refining: environmental, economic and quality benefits. In: *LATIN AMERICAN CONGRESS AND EXHIBIT ON FATS AND OILS PROCESSING*, VI. 1995, Campinas, S.P., Brazil. *Proceedings*, p.107 - 114, 1995.
12. BUCHOLD, von H. The enzyme-catalyzed degumming process of vegetable oils. *Fat Science Technology*, Munster, v.95, n.8, p.300 - 304, 1993.
13. CAMPOS, J.E. Comunicação pessoal, 1996.
14. CARLSON, K.F. & SCOTT, J.D. Recent developments and trends: processing of oilseeds, fats and oils. *Inform*, Champaign, v.2, n.12, p.1034 - 1060, 1991.
15. CARLSSON, K. & RUBINI, A. - Metodi di degommaggio e neutralizzazione degli oli vegetali e grassi animali. *La Rivista Italiana delle sostanze grasse*, Milão, v. 64, n.11, p.481 - 485, 1987.
16. CARR, R.A. Refining and degumming systems for edible fats and oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 55, n.11, p.765 - 771, 1978.
17. CHRISTENSEN, F.M. Extraction by aqueous enzymatic processes. *Inform*, Champaign, v.2, n.11, p.984 - 987, 1991.
18. CLEENERWERCK, B. & DIJKSTRA, A.J. The total degumming process - Theory and industrial application in refining and hydrogenation. *Fat Science Technology*, Munster, v.94, n.8, p.317 - 322, 1992.

19. CODEX ALIMENTARIUS - Fats, Oils and related products - Volume eight, pg. 29 - 32
- Joint FAO/WHO Food Standards Programme - Codex Alimentarius Commission,
Food and Agriculture Organization of the United Nations and World Health
Organization, Rome, 1993.
20. COIMBRA, J.S.R. Análise da eficiência de extração em colunas de discos
rotativos na purificação de ácido láctico. Campinas, 1991. 115p. Tese
(Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de
Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
21. COMISSÃO NACIONAL DE NORMAS E PADRÕES PARA ALIMENTOS. Padrão de
identidade e qualidade para os óleos e gorduras comestíveis destinados à
alimentação humana. Resolução 22/77, CNNPA, 1977.
22. CONTRERAS-GUZMÁN, E. Comunicação pessoal, 1994.
23. DIJKSTRA, A.J. & Van OPSTAL, M. Process for producing degummed vegetable
oils and gums of high phosphatidic acid content. U.S. Patent nº 4,698,185,
1987.
24. DIJKSTRA, A.J. & Van OPSTAL, M. The total degumming process. Journal of the
American Oil Chemists' Society, Champaign, v.66, n.7, p.1002 - 1009, 1989.
25. DIMIC, E.; KARLOVIC, D.; TURKULOV, J. Pretreatment efficiency for physical
refining of sunflowerseed oil. Journal of the American Oil Chemists' Society,
Champaign, v.71, n.12, p. 1357 - 1361, 1994.
26. DIOSADY, L.L. Scale up of canola degumming. Journal of the American Oil
Chemists' Society, Champaign, v.61, n.8, p. 1366 - 1369, 1984.
27. ESKANDAR, M.H. & BANU, C. Degumming of sunflower seed oil. La Rivista
Italiana delle Sostanze Grasse, Milão, v. 59, n. 12, p. 611 - 617, 1982.

28. ESTEVES, W.; GONÇALVES, L.A.G.; ANTONIASSI, R. Degumming of rice bran oil for physical refining. In: American Oil Chemists' Society Annual Meeting, 86Th. 1995, San Antonio, Texas.
29. FORSTER, A. & HARPER, A.J. Physical refining. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v.60, n.2, p. 217A - 223A, 1983.
30. GARIBAY, I.M. Practical features in soybean oil hydrogenation. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v.58, n.3, p. 201 - 203, 1981.
31. GAVIN, A.M. Deodorization and finished oil handling. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v.58, n.3, p. 175 - 184, 1981.
32. HAMM, W. Liquid-liquid extraction in food industry. In: LO, T.C.; BAIRD, M.H.I. & HANSON, C. *Handbook of solvent extraction*. New York: J. Wiley & Sons, 1983, p. 593 - 597.
33. HAMM, W. Liquid liquid extraction in food processing. In: THORNTON, J.D. *Science and practice of liquid liquid extraction*. v.2 Oxford, Oxford University Press, 1992, p. 309 - 329.
34. HARALDSSON, G. Degumming, dewaxing and refining. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v.60, n.2, p. 203A - 208A, 1983.
35. HARRIS, W.D.; BISHOP, F.F.; LYMAN, C.M.; HELPERT, R. Isopropanol as a solvent for extraction of cottonseed oil I. Preliminary Investigations. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v.24, n.11, p. 370 - 375, 1947
36. HARTMAN, L. & LAGO, R.C.A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Laboratoy Practice*, London, v.22, n.8, p.175 - 176, 1973.
37. HASTERT, R.C. Practical aspects of hydrogenation and soybean salad oil manufacture. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v.58, n.3, p. 169 - 174, 1981.

38. HRON, R.J.; KOLTUN, S.P.; GRACI, A.V. Biorenewable solvents for vegetable oil extraction. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v.59, n.9, p.674A - 682A, 1982.

39. HVOLBY, A. Removal of nonhydratable phospholipids from soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 48, n. 9, p. 503 - 509, 1971

40. IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry, Applied Chemistry Division, Commission on Oils, Fats and derivatives, *Standards Methods for the Analysis of Oils, Fats and derivatives*, 7th ed., Oxford, 1987.

41. JAWAD, I.M.; KOCHHAR, S.P.; HUDSON, B.J.F. Quality characteristics of physically refined soybean oil: effects of pre-treatment and processing time and temperature. *Journal of Food Technology*, Oxford, v.18, n.3, p. 353 - 360, 1983.

42. JOHNSON, L.A. & LUSAS, E.W. Comparison of alternative solvents for oils extraction. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 60, n. 2, p.181A - 194A, 1983.

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

44. KANAMOTO, R.; WADA, Y.; MIYAJIMA, G.; KITO, M. Phospholipid- Phospholipid interaction in soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 58, n. 12, p. 1050 - 1053, 1981.

45. KIM, S.K.; KIM, C.J.; CHEIGH, H.S.; YOON, S.H. Effect of caustic refining, solvent refining and steam refining on the deacidification and color of rice bran oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v.62, n.10, p.1492 - 1495, 1985.

46. KOSEOGLU, S.S. & ENGELGAU, D.E. Membrane applications and research in edible oil industry: an assessment. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 67, n. 4, p. 239 - 249, 1990.
47. LEIBOVITZ, Z. & RUCKENSTEIN, C. New process in degumming, bleaching, deacidification-deodorization and winterizing of edible oils. *Revue française des Corps Gras*, Paris, v. 28, n. 7/8, p. 303 - 308, 1981.
48. LEIBOVITZ, Z. & RUCKENSTEIN, C. Our experiences in processing maize (corn) germ oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v.60, n. 2, p.347A - 351A, 1983.
49. LIST, G.R. & MOUNTS, T.L. Origin of the nonhydratable soybean phosphatides: whole beans or extraction? *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 70, n. 6, p. 639 - 641, 1993.
50. LIST, G.R.; MOUNTS, T.L.; LANSER, A.C. Factors promoting the formation of nonhydratable soybean phosphatides. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v.69, n.5, p.443 - 446, 1992.
51. MARTINEZ MORENO, J.M. Desacidificacion continua de aceite de oliva en una columna de relleno. *Anales de la Real Sociedad Espanola de Física y Química*, Sevilla, n.43, p.261 - 278, 1947.
52. MARTINEZ MORENO, J.M. Sul processo continuo di disacidificazione dell'olio d'oliva per mezzo dell'alcool. *Olii Minerali, Grassi e Saponi, Colorie, Vernici*, Milano, n.25, p.45 - 47, 58 - 60, 1948.
53. MAZA, A.; ORMSBEE, R.A.; STRECKER, L.R. Effects of deodorization and steam parameters on finished oil quality. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v.69, n.10, p.1003 - 1008, 1992.
54. MENIAI, A.H. & NEWSHAM, D.M.T. The selection of solvents for liquid-liquid extraction. *Trans. I. Chem. E.*, v.70A, n.1, p. 78 - 87, 1992.

55. MONNERAT, S.M. Desacidificação de óleos vegetais através de extração líquido-líquido: determinação de dados de equilíbrio. Campinas, 1994. 85p. Tese (Mestre em Engenharia em Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
56. NORME GRASSI DERIVATI - NGD 1988 Olio di mais - Caratteristiche e metodi di analisi. Commissione tecnica per le industrie degli oli vegetali, grassi vegetali ed animali, delle proteine vegetali, degli oli minerali, dei colori e vernice, dei detergenti e tensioattivi, dei prodotti cosmetici e di igiene personale. Sottocommissione oli vegetali. La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse, Milão, v. 65, n. 3, p. 223 - 224, 1988.
57. OIL WORLD ANNUAL, ISTA Mielke GmbH, Editor Thomas Mielke, Hamburg, Germany, 1995.
58. ORTHOEFER, F.T. & SINRAM, R.D. Corn oil: composition, processing and utilization. In: WATSON, S.A. & RAMSTAD, P.E. Corn: Chemistry and Tecnology, St. Paul, Minnesota: American Association of Cereal Chemists, Inc., 1987, p.535 - 551.
59. PARKER, P.M. Innovations in refining technology: silica adsorbents for edible oil. Oils & Fats International, Surrey, v.10, n.6, p.24 - 27, 1994.
60. PÉREZ-CAMINO, M.C.; RUIZ-MÉNDEZ, M.V.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; DOBARGANESM M.C. Aceites de oliva vírgenes y refinados: Diferencias en componentes menores glicéricos. Grasas y Aceites, Sevilha, v.44, n.2, p. 91 - 96, 1993.
61. RAMAN, L.P.; RAJAGOPALAN, N.; CHERYAN, M. Membrane Technology. Oils & Fats International, Surrey, v.10, n.6, p.28 - 38, 1994.
62. RANNÝ, M. Thin Layer chromatography with flame ionization detection. Prague, Czechoslovakia: D. Reidel Publishing Company, 1987. 190p.
63. REMAN, G.H. A new efficient extraction apparatus: the rotating disc contactor. World Petroleum Congress, v.3, p. 121 - 131, 1951.

64. RIGAMONTI, R.; VACCARINO C.; DUZZI, A. Sistemi ternari tra acido oleico, trioleina ed alcoli. Applicazione alla disacidazione degli oli vegetali. *La Chimica e l'industria*, v.33, n. 10, p.619 - 623, 1951.
65. RIUS, A. & CRESPI, M.A. Desacidificación de aceites vegetales por extracción con disolventes. *Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química*, Sevilla, v.47, n.4, p.243 - 256, 1951.
66. RIUS, A. & GUTIERREZ JODRA, L. Diagramas de solubilidad para la eliminación de ácidos grasos libres de los aceites de pescado por extracción con disolventes. *Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química*, Sevilla, v.45, p.245 - 268, 1949.
67. RIUS, A. & MARTINEZ MORENO, J.M. Diagramas de solubilidad para la desacidificación con disolventes del aceite de oliva. *Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química*, Sevilla, v. 43, p.123 - 148, 1947.
68. RIVAROLA, G.; ANON, M.C.; CALVELO, A. Influence of phospholipids on the crystallization of waxes in sunflower seed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v.65, n.11, p.1771 - 1771, 1988.
69. RIZZUTI, P. Sul processo continuo di deacidificazione dell'olio d'oliva per mezzo dell'alcool. *Olii Minerali, Grassi e Saponi, Colorie, Vernici*, Milão, n. 24, p.78 - 82, 1947.
70. SAH, A., AGRAWAL, B.K.D.; SHUKLA, L.S. New approach in dewaxing and refining rice bran oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v.60, n.2, p. 466, 1983.
71. SEGERS, J.C. Superdegumming, a new degumming process and its effect on the effluent problems of edible oil refining. *Fette Seifen Anstrichmittel*, Munster, v.84, n.15, p. 543 - 546, 1982.

72. SEGERS, J.C. Pretreatment of edible oils for physical refining. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v.60, n. 2, p. 262 - 264, 1983.

73. SEGERS, J.C. & van de SANDE, R.L.K.M. Degumming - Theory and Practice. In: *World Conference Proceedings. Edible Oils and Fats Processing: Basic Principles and Modern Practices*, Outubro, 1 a 7, 1989, Maastricht, Netherlands, Proceedings. p.88 - 93.

74. SEN GUPTA, von A.K. Novel developments in refining of edible oils. *Fette Seifen Anstrichmittel*, Munster, v.88, n.3, p. 79 - 86, 1986.

75. SHAH, K.J. & VENKATESAN, T.K. Aqueous isopropyl alcohol for extraction of free fatty acids from oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v.66, n. 6, p. 783 - 787, 1989.

76. SIEW, W.L.; TAN, Y.A.; TANG, T.S. - Silica refining of palm oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 71, n. 9, p. 1013 - 1016, 1994.

77. STICHLMAIR, J. Leistungs und kostenvergleich verschiedener apparatebauarten fur die flussig/flussig-extraktion. *Chem. Ing. Tech.*, v.52, n.3, p.253 - 255, 1980.

78. STRECKER, L.R.; MAZA, A.; WINNIE, G.F. Corn Oil - Composition, processing and utilization. In: *World Conference Proceedings. Edible fats and oils processing: Basic principles and modern practices*. AOCS, 1990. Proceedings, p. 309 a 323.

79. TAMBOURGI, E.B. Estudos de hidrodinâmica de uma coluna de discos rotativos. São Paulo, 1989. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo.

80. TAMBOURGI, E.B. & PEREIRA, J.A.F.R. The efficiency of a rotating disc contactor. *Latin American Applied Research*, v.23, p.257 - 260, 1993.

81. TERNI, D.M. Comunicação pessoal, 1992.

82. THOMOPOULOS, C. Méthode de désacidification des huiles par solvant sélectif. *Revue Française des Corps Gras*, Paris, v. 18, n. 3, p. 143 - 150, 1971.
83. THOMOPOULOS, C.D. & TZIA, C. The effect of degumming by hydration on the purification of high acidity solvent extracted olive oil. *Grasas y Aceites*, Sevilha, v.44, n. 4/5, p. 259 - 261, 1993.
84. TREYBAL, R.E. Liquid Extraction. In: TREIBAL, R.E. *Mass Transfer Operations*. 3rd Ed., New York: McGraw Hill Book Company, 1981, cap.10, p.477 - 561.
85. TREYBAL, R.E. Extração em fase líquida. In: PERRY, R.H. & CHILTON, C.H. *Manual de Engenharia Química*; Trad. de Horácio Macedo e outros. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S/A., 1980.
86. TRUJILLO-QUIJANO, J.A. Aproveitamento integral de óleo de dendê (*Elaeis Guineensis*, Jacq.). Campinas, 1994. 199p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
87. TURKAY, S. & CIVELEKOGLU, H. Deacidification of sulfur Olive Oil. I Single-stage liquid liquid extraction of miscella with ethyl alcohol. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v.68, n. 2, p. 83 - 86, 1991a.
88. TURKAY, S. & CIVELEKOGLU, H. Deacidification of sulfur olive oil. II Multi-stage liquid liquid extraction of miscella with ethyl alcohol. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v.68, n. 11, p.818 - 821, 1991b.
89. VENKATARAMAN, G. & LADDHA, G.S. Peanut oil - oleic acid - acetic acid and peanut oil - oleic acid - furfural ternary systems. *Industrial and Engineering chemistry*, p. 1272 - 1273, 1955.
90. WEBER, E.J. - Compositions of commercial corn and soybean lecithins. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v.58, n.10, p. 898 - 901, 1981.

91. ZHANG, Z. & HILL, G.A. Ternary liquid-liquid equilibria of water, ethanol and oleic acid. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v.36, n.4, p.453 - 456, 1991.
92. ZHU, J.W.; ZHANG, S.H.; ZHOU, X.K.; CHEN, X.X.; SU, Y.F.; VOGELPOHL, A. Hydrodynamics, axial mixing and mass transfer in open turbine rotating disc contactor (OTRDC). *Chem. Eng. Technol.*, v.14, p.167 - 177, 1991.