



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

Estudo da desacidificação por via física de óleos vegetais utilizando sistemas-modelos

Thiago Taham

Engenheiro de Alimentos

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles

Orientador

Prof.^a Dra. Roberta Ceriani

Co-orientadora

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

Campinas-SP

Janeiro 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

T13e	<p>Taham, Thiago</p> <p>Estudo da desacidificação por via física de óleos vegetais utilizando sistemas-modelos / Thiago Taham. – Campinas, SP: [s.n.], 2009.</p> <p>Orientador: Antonio José de Almeida Meirelles Co-orientador: Roberta Ceriani Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.</p> <p>1. Refino físico. 2. Óleos vegetais. 3. Desodorização. 4. Simulação computacional. 5. Equilíbrio líquido-vapor. I. Meirelles, Antonio José de Almeida. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.</p> <p>(lpm/fea)</p>
------	---

Título em inglês: Study of physical deacidification of the vegetable oils using model systems

Palavras-chave em inglês (Keywords): Physical refining, Vegetable oils, Deodorization, Computational simulation, Vapor-liquid equilibrium

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Antonio José de Almeida Meirelles
Flavio Alves da Silva
Maria Regina Wolf Maciel

Programa de Pós-Graduação: Programa em Engenharia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
(Orientador – DEA/ FEA/ UNICAMP)

Prof. Dr. Flavio Alves da Silva
(Membro Titular – DTA/ EAEA/ UFG)

Prof.^a Dra. Maria Regina Wolf Maciel
(Membro Titular – FEQ/ UNICAMP)

Prof. Dr. Renato Grimaldi
(Suplente – DTA/ FEA/ UNICAMP)

Dra. Mariana Conceição da Costa
(Suplente – DEA/ FEA/ UNICAMP)

*“Não importa o que o passado fez comigo,
mas o que eu farei com o que o passado fez comigo...”*

(Jean Paul Sartre)

Agradecimentos

A Deus, meu grande Pai, pela força e pelas horas de conforto.

Ao Professor Antonio José de Almeida Meirelles, tanto pela preciosa orientação, pela transmissão de conhecimento e pela oportunidade oferecida.

À minha co-orientadora Roberta Ceriani por toda a sua dedicação, pelo direcionamento e pelas várias horas de acompanhamento no laboratório.

À Dra. Silvana Aparecida Rocco, pela disposição e por ser responsável por grande parte destes resultados.

À querida prof. Maria Isabel pelo valioso ensino de estatística.

Aos membros da banca, responsáveis por sugestões pertinentes à qualidade do trabalho final.

Aos professores Márlon Soares e Márcio Caliari; os seus conselhos me fizeram chegar até aqui.

À minha família, em especial à minha mãe, por todo o esforço despendido e à minha irmã, pelo apoio e compreensão nos momentos mais difíceis.

Às minhas afilhadas, Laís e Júlia, para quem eu sempre olhava quando precisava sorrir.

Aos meus avós, Emília, Régio, Marina e Nicolau, grandes exemplos de vida e fontes de inspiração.

À minha tia Sandra, o maior exemplo de sabedoria e sensatez que eu já conheci.

À minha prima, Mônica Inez tanto pelo acolhimento quanto pelos sábios conselhos. Grande responsável por este sucesso, sem ela teria sido difícil concluir esta etapa da vida.

Ao meu grande primo Antônio, pelas horas de descontração, risadas e pelas longas conversas.

À Simone Monteiro e Klicia Sampaio, duas colegas de trabalho que se tornaram amigas e consolidaram a força do grupo de pesquisa. Sem as nossas diferenças não seria possível realizar tanto quanto fizemos.

Às técnicas e amigas Bárbara e Clere, sempre dispostas a ajudar e esclarecer dúvidas.

Aos grandes amigos Luiz Henrique, Ricardo, Priscilla e Irede, grandes parceiros nas madrugadas de trabalho.

Às amigas Bebel, Bárbara e Dani, verdadeiros presentes me dados no decorrer destes dois anos.

Aos integrantes da minha segunda família, Ana, Rodrigo e Simone, por todos os jantares, risadas, pipoca, filmes e confidências em noites inesquecíveis.

Ao irmão Fernando Muti, pelo acolhimento e pelos sábios conselhos.

Ao grande companheiro Flávio Henrique, um dos meus principais pontos de apoio.

Aos amigos da turma 07, grandes companheiros nas horas de estudo e nas saídas pós-provas.

Aos amigos do laboratório ExTrAE, pela pronta disposição em ajudar, pelas horas do café e, principalmente, pelo companheirismo e força.

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1. Óleos vegetais	3
2.2. Processamento de óleos vegetais.....	4
2.2.1. Desacidificação por via física.....	4
2.2.2. Perdas no processamento de óleos vegetais	7
2.2.2.1. Perda de óleo neutro (PON)	7
2.2.2.2. Perda de tocoferóis	8
2.2.2.3. Degradação térmica/ oxidação	9
2.2.2.3.1. Isomerização cis-trans	10
2.2.2.3.2. Hidrólise	11
2.3. Simulação Computacional	12
2.4. Utilização de Sistemas-Modelos.....	16
2.5. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	17
3. Objetivos.....	19
4. Materiais e Métodos	21
4.1. Materiais	21
4.1.1. Reagentes	21
4.1.2. Vidrarias e Materiais	21
4.1.3. Equipamentos	22
4.2. Métodos	22
4.2.1. Preparação da matéria-prima	22
4.2.2. Caracterização da Matéria Prima	23
4.2.3. Experimentos de Desacidificação por via Física em Batelada	24
4.2.3.1. Desenvolvimento do Desodorizador	24
4.2.3.2. Realização dos Experimentos	31
4.2.4. Planejamento fatorial	33
4.2.5. Caracterização das correntes de saída	35
4.2.5.1. Determinação da concentração de ácidos graxos livres	36
4.2.5.2. Caracterização do destilado	36
4.2.5.3. Determinação da Concentração de água	38
4.2.5.4. Determinação da Concentração de tocoferóis totais	38
4.2.5.5. Determinação do teor de óleo neutro no destilado	39
4.2.6. Qualidade dos experimentos - Balanços	39
4.2.7. Simulação Computacional	40
5. Resultados e Discussões	43

5.1. Caracterização da Matéria-Prima	43
5.2. Experimentos de Desacidificação.....	45
5.3. Planejamento Fatorial.....	47
5.3.1. Acidez	47
5.3.2. Perda de Óleo Neutro (PON).....	54
5.4. Experimentos de validação.....	57
5.5. Qualidade dos experimentos – Balanços de massa.....	63
5.6. Simulação computacional.....	65
5.6.1. Planejamentos fatoriais	65
5.6.2. Experimentos de validação.....	73
5.7. Hidrólise.....	77
6. Conclusões	79
7. Referências.....	81
Apêndice.....	85

Índice de Figuras

Figura 2.1. Esquema de um desodorizador em batelada – escala laboratorial.....	6
Figura 4.1. Esquema de um desodorizador em escala laboratorial	25
Figura 4.2. Interior do vaso de reação.....	25
Figura 4.3. Medidor de pressão direta.....	26
Figura 4.4. Parte superior do equipamento (peça de inox)	26
Figura 4.5. Condensador.....	27
Figura 4.6. Painel de controle do desodorizador.....	27
Figura 4.7. Localização dos sensores de temperatura no desodorizador	28
Figura 4.8. Sistema de alimentação de vapor	28
Figura 4.9. Serpentina e armadilha de vapor imersas no banho de óleo sintético.....	29
Figura 4.10. Vista geral do desodorizador.....	30
Figura 4.11. Funil de separação contendo a fase aquosa e oleosa do destilado/ Balão coletor de amostra após o experimento.	35
Figura 4.12. Algoritmo de resolução.....	41
Figura 5.1. Perfis de temperatura durante a realização de experimento.....	45
Figura 5.2. Amostra volatilizada recolhida no condensador durante experimento do sistema-modelo A, antes da injeção de vapor.....	54
Figura 5.3a. Padrão quantitativo α -Tocoferol	60
Figura 5.3b. Amostra 80 minutos sistema C.....	60
Figura 5.3c. Amostra 80 minutos sistema D.....	61
Figura 5.3d. Amostra inicial.....	61
Figura 5.4. Amostra inicial tratada termicamente.....	62
Figura 5.5. Comparação entre valores de acidez gerados pela simulação (P) e experimentais (E) – Sistema A	66
Figura 5.6 Comparação entre valores de acidez gerados pela simulação (P) e experimentais (E) – Sistema B	66
Figura 5.7. Comparação entre valores de PON gerados pela simulação (P) e experimentais (E) – Sistema A	68
Figura 5.8. Comparação entre valores de PON preditos (P) e experimentais (E) –.....	68
Figura 5.9. Simulação da variação do PM médio da acidez – sistema-modelo A.....	72
Figura 5.10. Simulação da variação do PM médio da acidez – sistema-modelo B.....	73
Figura 5.11. Comparação entre perfis de acidez preditas e pontos experimentais – sistema C.....	74
Figura 5.12. Comparação entre perfis de acidez preditas e pontos experimentais – sistema D.....	75
Figura B1. Cromatograma padrão qualitativo – método oficial.....	86
Figura B2. Cromatograma padrão qualitativo – método desenvolvido pelo grupo.....	87

Índice de tabelas

Tabela 4.1. Planejamento Fatorial dos Experimentos – Variáveis Codificadas e Reais ...	34
Tabela 4.2. Gradiente de Eluição da Fase Móvel.....	39
Tabela 5.1. Composição em ácidos graxos do sistema-modelo base e ácido oléico	43
Tabela 5.2. Provável composição triglicéridica do sistema-modelo base.	44
Tabela 5.3. Frações mássicas da acidez contida nos destilados graxos (sistemas A e C).	48
Tabela 5.4. Frações molares da acidez contida nos destilados graxos (sistemas A e C)..	48
Tabela 5.5. Massa molecular da acidez dos destilados graxos – sistemas-modelos A e C.	49
Tabela 5.6. Quantificação da acidez artificial adicionada e recolhida	53
Tabela 5.7. Acidez do Sistema-modelo A após processamento	52
Tabela 5.8. Acidez do sistema-modelo B após processamento.....	52
Tabela 5.9. Efeito das variáveis na acidez final do sistema A, a 95% de confiança.	53
Tabela 5.10. Efeito das variáveis na acidez final do sistema B, a 95% de confiança.	53
Tabela 5.11. Perda de óleo neutro do Sistema-modelo A após processamento	55
Tabela 5.12. Perda de óleo neutro sistema-modelo B após processamento	55
Tabela 5.13. Efeito das variáveis na PON do sistema A, a 95% de confiança.	56
Tabela 5.14. Efeito das variáveis na PON do sistema B, a 95% de confiança.	56
Tabela 5.15. Resultados para acidez e teor de tocoferóis – sistema-modelo C	57
Tabela 5.16. Resultados para acidez e teor de tocoferóis – sistema-modelo D	58
Tabela 5.17. Resultados de quantificação do α -Tocoferol no sistema-modelo C.	59
Tabela 5.18. Resíduos experimentais.	63
Tabela 5.19. Desvios médios relativos experimentais.....	64
Tabela 5.20. Comparação entre massas de TAG e AGL no destilado – valores experimentais (e) e preditos (p).....	69
Tabela 5.21. Comparação entre as frações mássicas da acidez saturada contida nos destilados graxos (sistemas A e C) – valores experimentais (e) e preditos (p).....	70
Tabela 5.22. Comparação entre as frações mássicas da acidez insaturada contida nos destilados graxos (sistemas A e C) – valores experimentais (e) e preditos (p).....	71
Tabela 5.23. Comparação da resposta PON predita e experimental – sistemas C e D.....	76
Tabela 5.24. Comparação da resposta tocoferóis predita e experimental – sistema C	76
Tabela 5.25. Comparação da resposta tocoferóis predita e experimental – sistema D	76
Tabela 5.26. Comparação entre acidez após o <i>stripping</i> e da amostra final.....	78
Tabela A.1. Resultados de acidez da tricaprilina e trioleína.....	85

Título: “ESTUDO DA DESACIDIFICAÇÃO POR VIA FÍSICA DE ÓLEOS VEGETAIS UTILIZANDO SISTEMAS-MODELOS”

Autor: TAHAM, T.¹

Orientador: MEIRELLES, A.J.A.²

Co-Orientadora: CERIANI, R.³

1 –Faculdade de Engenharia de Alimentos/ DEA/ FEA/ Unicamp

2 –Faculdade de Engenharia de Alimentos/ DEA/ FEA/ Unicamp

3 –Faculdade de Ciências Aplicadas/ Unicamp

RESUMO

A etapa de desacidificação por via física deve ser delineada de forma a aproveitar a grande diferença na volatilidade dos compostos indesejáveis e do óleo neutro sob altas temperaturas e vácuo, sem causar danos importantes aos nutracêuticos, sem produção excessiva de ácidos graxos *trans* e sem perda elevada de óleo neutro. Aprimorar as condições operacionais desta importante etapa do refino de óleos vegetais é um assunto relevante atualmente. Neste sentido, o uso de ferramentas computacionais na análise dos efeitos das variáveis de processo e da variabilidade da matéria-prima na qualidade do produto final torna-se bastante interessante. No entanto, a modelagem matemática de sistemas químicos complexos, como os óleos vegetais, demanda o levantamento de uma grande variedade de propriedades físicas e métodos preditivos, cuja acurácia pode ser questionada. Dentro deste contexto, o presente trabalho investigou experimentalmente o processo de desacidificação por via física em batelada de sistemas-modelos graxos de composição conhecida (triacilgliceróis + ácidos graxos + tocoferol), seguindo planejamentos fatoriais, e validou os resultados finais das respostas de interesse, acidez final, concentração de nutracêuticos e perda de óleo neutro, gerados por simulação computacional nas mesmas condições de processo. Os desvios médios encontrados foram satisfatórios e comprovaram a capacidade da ferramenta de simulação de prever os valores finais próximos dos reais.

Title: “STUDY OF PHYSICAL DEACIDIFICATION OF THE VEGETABLE OILS USING MODEL-SYSTEMS.”

Author: TAHAM, T.¹

Advisor: MEIRELLES, A.J.A.²

Co-Advisor: CERIANI, R.³

1 – Faculty of Food Engineering/ DEA/ FEA/ Unicamp

2 – Faculty of Food Engineering/ DEA/ FEA/ Unicamp

3 – Faculty of Applied Sciences/ Unicamp

ABSTRACT

The steam deacidification step must be designed in order to take into account the high difference in the volatility of undesirable compounds and the neutral oil under high temperatures and vacuum, without causing damage to nutraceutical compounds, excessive production of *trans* fatty acids and neutral oil loss. To improve the process conditions of this important stage of vegetable oils refining is a relevant topic nowadays. Thus, using computational simulation in the effect analysis of the process variables and the variability of raw material in the final product quality becomes relevant. However, the mathematical modeling of complex chemical systems, such as edible oils, requires knowledge of a wide variety of physical properties and predictive methods, whose accuracy can be questioned. This work studied experimentally the steam deacidification process of fatty model-systems with known composition (triacylglycerol + fatty acids + tocopherol), following experimental designs, and tried to validate the results responses of interest (final acidity, neutral oil loss and nutraceutical content), generated by computational simulation under the same process conditions. The mean deviation was satisfactory and showed the computational simulation ability to predict final results close to the real ones.

1. Introdução

Os óleos vegetais, além de serem importantes componentes na dieta humana, fornecendo energia, ácidos graxos essenciais e vitaminas lipossolúveis, atribuem características de sabor, aroma e textura aos alimentos e promovem a sensação de saciedade pós-ingestão (KITTS, 1996). São predominantemente formados por triésteres de ácidos graxos e glicerol, conhecidos como triacilgliceróis (SHAHIDI, 2005), apresentando ainda, em níveis menores, outros constituintes, como ácidos graxos livres (AGL), esteróis, tocoferóis, hidrocarbonetos, pigmentos, vitaminas, contaminantes, metais pesados, glicolipídios, fragmentos de proteína, resinas e mucilagens (DE GREYT & KELLENS, 2005).

Para ser consumido, o óleo bruto deve passar por um processo de refino, cujo objetivo é remover as impurezas e compostos indesejáveis (ácidos graxos livres e compostos de cadeia curta responsáveis pelo odor) com o menor dano possível aos triacilgliceróis (TAGs) e compostos nutracêuticos, tais como os tocoferóis.

A desacidificação/desodorização por via física é a etapa do refino físico responsável pela retirada de ácidos graxos livres e compostos de odor (DE GREYT & KELLENS, 2005). É um processo de purificação por transferência de massa, no qual o óleo é exposto a condições operacionais (elevadas temperaturas, alto vácuo e injeção de agente de arraste), que transferem os compostos mais voláteis à fase vapor (ANDERSON, 2005). Este tipo de processo vem sendo estudado na literatura em equipamentos de escala laboratorial em batelada. Embora essa alternativa seja menos utilizada industrialmente, ela inclui os principais fenômenos que ocorrem no processo contínuo, sendo de realização experimental mais simples. Os trabalhos existentes, no entanto, geralmente não relatam precisamente as condições de operação empregadas, dificultando a modelagem e a reprodutibilidade dos mesmos por simulação computacional. De

fato, este ponto vem sendo levantado nos trabalhos recentemente publicados pelo grupo de pesquisa na simulação dos processos de desacidificação por via física e desodorização, tanto em batelada (CERIANI & MEIRELLES, 2004a, 2007) como contínuos (CERIANI & MEIRELLES, 2004b, 2006).

Neste contexto, o objetivo deste projeto é investigar a desacidificação por via física em batelada de sistemas-modelos, formados por misturas de triacilgliceróis, ácidos graxos e tocoferol, com um eficiente monitoramento das variáveis de processo, como temperatura, tempo de processo, vácuo e porcentagem de vapor de injeção, além das análises químicas pertinentes. Uma vez que o equipamento a ser utilizado neste projeto permite realizar amostragens do óleo durante o processo de desacidificação, é possível comparar valores intermediários da composição do óleo e do destilado com os resultados gerados pelo programa de simulação, o que será um grande avanço na pesquisa deste tipo de problema.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Óleos vegetais

A importância do Brasil como país produtor e exportador de oleaginosas é evidenciada pelo constante aumento nas exportações, entre grãos, óleo e farelo. Com uma produção recorde de soja em 2007/2008 e uma forte demanda externa, o país firmou-se como segundo maior exportador mundial, atrás apenas dos Estados Unidos (ASBRAM, 2008). Segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE), o país deve exportar em 2008 quase quatro milhões de toneladas de grãos a mais do que no ano anterior.

Os óleos vegetais são compostos basicamente por ésteres de ácidos graxos unidos a uma molécula de glicerol, que são denominados acilgliceróis (podendo ser mono- di- ou triacilgliceróis). Segundo Swern (1964), a combinação de ácidos graxos ligados ao glicerol dá ao óleo características diferenciadas, tanto nutricionais quanto em relação às suas propriedades físicas.

Além dos acilgliceróis, compostos minoritários constituem os óleos vegetais. Em média, os óleos vegetais brutos contêm 5 % de material não-glicerídico, formado por diferentes quantidades de ácidos graxos livres, gomas (fosfatídeos), metais (principalmente ferro, cobre, cálcio e magnésio), peróxidos e outros produtos de reações de oxidação, pigmentos, esteróis, tocoferóis, ceras e umidade, cujas concentrações variam de acordo com o tipo de óleo, o processo de extração utilizado, a estação do ano e a localização geográfica da plantação (O'BRIEN, 2004).

Os óleos vegetais são as fontes mais concentradas de energia dentre todas as substâncias alimentares. Em uma dieta adequadamente balanceada, aproximadamente 50% das calorias são fornecidas por lipídios (HARTMAN & ESTEVES, 1982). Além do fornecimento de energia, a importância nutricional dos óleos também se dá pela presença de ácidos graxos essenciais, de vitaminas e

antioxidantes lipossolúveis, dentre os quais se destaca o tocoferol, natural precursor no organismo da vitamina E.

Em sua maioria, os óleos vegetais brutos apresentam uma faixa de 1 a 3% de ácidos graxos livres. Entretanto, sua concentração no óleo bruto varia fortemente, dependendo da fonte e das técnicas de extração, sendo considerada uma boa medida da qualidade tanto do óleo bruto quanto do refinado. Alguns óleos de melhor qualidade apresentam acidez de 0,5 % ou menos, enquanto alguns outros (como o óleo de arroz) podem apresentar teores próximos a 5 %. Ácidos graxos livres de cadeia longa geralmente não prejudicam as características sensoriais, ao passo que os de cadeia curta impelem ao óleo odor e sabor de ranço (DRESCHER et al., 1999).

Quase a totalidade dos óleos vegetais brutos passa por algum tipo de processamento antes de ser destinado ao consumo humano. Os objetivos do processamento são diversos: remoção de odor e acidez, alterações no sabor e na cor do óleo, modificações em sua estrutura molecular e de suas propriedades termodinâmicas (O'BRIEN, 2004). A remoção de ácidos graxos livres (desacidificação) é a etapa mais importante do processo de purificação de óleos, principalmente porque o rendimento do óleo neutro nesta operação tem um efeito significativo no custo do refino (BALCHEN et al., 1999). Dentre as etapas que compõem o refino de óleos vegetais, a etapa de desacidificação por via física (refino físico) é o objeto de estudo deste projeto.

2.2. Processamento de óleos vegetais

2.2.1. Desacidificação por via física

A desacidificação por via física (refino físico) está baseada na grande diferença de volatilidade entre o óleo e a maioria das substâncias indesejáveis que afetam o sabor, cor e a estabilidade dos óleos. Pode ser vista como uma operação

de esgotamento (ou *stripping*), na qual a purificação da fase líquida graxa ocorre pela mistura com um gás de arraste (vapor ou nitrogênio), que facilita a transferência de massa das impurezas voláteis para a fase gasosa. Esta fase é continuamente removida do equipamento, evitando que parte dos voláteis retorne ao líquido. É dividido basicamente em quatro etapas, que são a alimentação com o óleo, desaeração, aquecimento e *stripping* (na qual ocorre a injeção do agente de arraste), com a vaporização e condensação dos voláteis. Praticamente todas as suas aplicações comerciais utilizam o vapor como agente de arraste, devido à habilidade deste gás de se condensar em condições moderadas, diminuindo desta forma o custo do sistema de vácuo (BALCHEN et al., 1999).

Existem trabalhos comparativos de performance entre vapor e nitrogênio, tal como o de Ruiz-Méndez et al. (1996) e Cheng et. al. (1992), que atribuíram ao nitrogênio uma maior eficiência de arraste. Por outro lado, Graciani-Constante et al. (1991, 1994) reportam, em dois trabalhos experimentais, que o consumo de nitrogênio foi de 1 ½ a 2 ½ vezes maior do que a massa de vapor d'água necessária para atingir a mesma acidez final do óleo refinado. Decap et al. (2004) afirmam que estas contradições são resultado da inacurácia na medida da alimentação do nitrogênio como gás de arraste, sendo imprescindível a utilização de um medidor eficaz e bem calibrado.

Concomitantemente ao processo de desacidificação por via física ocorre a desodorização dos óleos vegetais. A desodorização é a última etapa do processo de refino e, por isso, é altamente dependente da qualidade das correntes de entrada. Os componentes removidos pelo processo são aldeídos, cetonas, álcoois, esteróis, hidrocarbonetos, diversas substâncias formadas pela degradação térmica de peróxidos e pigmentos, além de compostos odoríferos provenientes da etapa de hidrogenação (CARLSON, 1996). Em geral, a maior parte dos compostos odoríferos é eliminada quando o teor de ácidos graxos livres é reduzido abaixo de 0,03% (GAVIN, 1978).

Atualmente, os projetos de desodorizadores comerciais podem ser agrupados em três grupos distintos: desodorizadores em batelada,

desodorizadores contínuos de estágios em corrente cruzada e desodorizadores contínuos contracorrente de contato diferencial (BALCHEN et al., 1999), sendo o desodorizador em batelada (Figura 2.1) o mais antigo entre todas as configurações possíveis (ANDERSON, 2005). Neste equipamento, o óleo é previamente aquecido até que seja atingida a temperatura requerida para a desacidificação, quando passa a haver injeção do agente de arraste. Após um certo período de tempo, quando o teor de acidez estabelecido pela Legislação é atingido (0,3%, expresso em ácido oléico; ANVISA, 2005), o óleo é resfriado sob vácuo e destinado ao estoque (ANDERSON, 2005). Embora a desacidificação por via física em batelada seja menos utilizada industrialmente, ela inclui os principais fenômenos que ocorrem no processo contínuo, além de ser de realização experimental, confecção do equipamento e controle das variáveis de processo mais simples. Por este motivo, este tipo de configuração foi selecionada para este projeto.

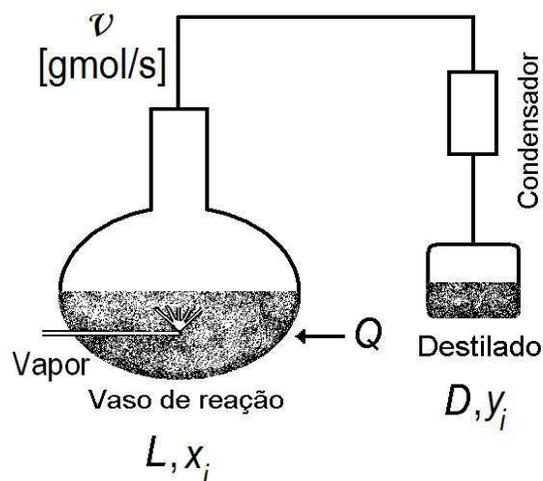


Figura 2.1. Esquema de um desodorizador em batelada – escala laboratorial

As condições operacionais das etapas de desacidificação e desodorização são decisivas na qualidade (odor, sabor, cor), na funcionalidade (composição em ácidos graxos, vitaminas e antioxidantes) e no custo (perda de óleo neutro) do

produto final. Das variáveis controláveis do processo, a temperatura é aquela que mais afeta tanto as taxas de reação como a volatilidade dos compostos (MAZA et al., 1992), sendo um dos principais fatores geradores das alterações sofridas pelo óleo vegetal (isomerização *cis-trans* de ácidos graxos mono- e poliinsaturados, volatilização e degradação térmica de nutracêuticos, perda de óleo neutro).

2.2.2. Perdas no processamento de óleos vegetais

A quantidade de compostos odoríferos removida durante a desodorização é pequena e raramente excede 0,1% da massa de óleo (CARLSON, 1996). No entanto, existe uma perda indesejável de óleo neutro e outros componentes que torna o total de perdas muito maior; podendo-se destacar a degradação térmica e oxidação de compostos e pigmentos, hidratação de compostos com duplas ligações conjugadas, hidrólise de triacilgliceróis (o que gera acidez livre) e a vaporização de compostos desejáveis (nutracêuticos, antioxidantes e óleo neutro). A hidrólise e o arraste de óleo neutro são os principais responsáveis pela queda no rendimento do processo, e a perda de antioxidantes por volatilização ou arraste diminui consideravelmente a estabilidade do óleo final (MAZA et al., 1992).

As perdas totais do processo de desacidificação por via física/desodorização estão diretamente ligadas às condições de operação, teores iniciais de ácidos graxos livres e insaponificáveis, e a composição da porção glicerídica, podendo ser divididas basicamente em duas frações: perdas por destilação (evaporação) ou por arraste mecânico, além das relacionadas à reações de degradação (CARLSON, 1996). A seguir estão discutidas suas decorrências:

2.2.2.1. Perda de óleo neutro (PON)

A porção glicerídica de óleos vegetais é, em geral, menos volátil que os demais componentes, entretanto existe alguma perda por destilação. Mono e diacilgliceróis, por terem uma massa molar menor, são mais voláteis que os

triacilgliceróis e constituem grande parte deste total. Em seu trabalho experimental, Petrauskaitè et al. (2000) quantificaram a perda de óleo neutro durante a desacidificação por via física em batelada do óleo de coco, em escala laboratorial, correlacionando com a qualidade do óleo bruto e as condições de operação. Este processo foi simulado por Ceriani e Meirelles (2004a), que investigaram a influência de diferentes combinações de variáveis de processamento (temperatura, pressão e injeção de vapor de arraste) sobre a acidez final e a perda de óleo neutro do processo para diferentes composições de óleo de coco (mais e menos voláteis). Os resultados mostraram que a perda de óleo neutro ocorre, principalmente, devido à similaridade na volatilidade de ácidos graxos de cadeia carbônica longa e monoacilgliceróis de cadeia carbônica curta. Neste contexto, um dos objetivos deste projeto é avaliar o comportamento de triacilgliceróis de cadeias carbônicas diversas frente às elevadas temperaturas (entre 190 e 260 °C) atingidas pelo óleo no decorrer do processo e ao alto vácuo.

Vale ressaltar que uma pequena parcela de óleo neutro pode também ser perdida devido ao arraste de partículas de óleo pelo vapor. Os atuais projetos de desodorizadores possuem sistemas eficientes para se evitar perdas por arraste, reduzindo-as a valores entre 0,1 e 0,2% (CARLSON, 1996). Em seu trabalho experimental, Petrauskaitè et al. (2000) quantificaram a perda de óleo neutro por arraste mecânico, obtendo valores inferiores a 0,1%. Neste projeto, este tipo de perda deve ser evitado pelo equipamento, que conta com armadilha de vapor (Figura 4.1d).

2.2.2.2. Perda de tocoferóis

Os tocoferóis são antioxidantes naturais de estrutura fenólica, encontrados na parte insaponificável dos óleos vegetais. Consistem em α -, β -, γ - e δ -tocoferóis, com variada atividade antioxidante (KITTS, 1996). Sua composição é específica de cada óleo vegetal, e algumas vezes utilizada em sua “impressão digital”. Além

da atividade antioxidante, os tocoferóis também apresentam atividade de vitamina E, especialmente o α -tocoferol (DE GREYT & KELLENS, 2005).

Os tocoferóis são parcialmente removidos durante o refino, e a magnitude da perda dos mesmos depende das condições de refino aplicadas (KOCHHAR, 1983). Apesar de apresentar menor volatilidade que os ácidos graxos livres, parte dos tocoferóis é perdida por volatilização durante o processo de desodorização (WOERFEL, 1995).

Devido ao alto valor econômico dessas substâncias, tanto para a indústria alimentícia quanto farmacêutica, a corrente de destilado resultante do processo de refino tem sido recuperada, e seu valor comercial depende diretamente da sua composição e conteúdo em tocoferóis (VERLEYEN et al., 2001).

Ceriani e Meirelles (2004b) avaliaram por simulação computacional os impactos dos parâmetros de processo (temperatura e vazão de óleo) da desacidificação por via física em equipamento contínuo na qualidade de diferentes óleos vegetais (soja, canola e gérmen de trigo). Os resultados foram comparados com o trabalho experimental desenvolvido por Maza et al. (1992). Em relação aos teores finais de tocoferóis no óleo desodorizado, a simulação gerou diferenças entre 1 % e 10 % dos valores experimentais, o que pode ser considerada uma excelente aproximação, tendo em vista a reduzida concentração do composto, na ordem de centenas de mg/kg (ppm). Este fato evidencia a capacidade da ferramenta computacional desenvolvida no grupo de pesquisa na predição do comportamento de sistemas graxos, a ser utilizada neste projeto de pesquisa.

2.2.2.3. Degradação térmica/ oxidação

Durante a desodorização e/ou desacidificação por via física, simultaneamente à remoção de compostos indesejáveis, existe uma perda inevitável de outros componentes por degradação. De fato, estes dois processos geram grandes mudanças nos óleos vegetais em decorrência do emprego de elevadas temperaturas e baixas pressões. A presença de insaturações, oxigênio

dissolvido e água, em conjunto com as drásticas condições de processo empregadas, tornam o óleo uma mistura passível de sofrer reações de degradação, tanto térmica como por oxidação. A hidrólise de acilgliceróis e a isomerização de ácidos graxos polinsaturados são exemplos de reações de degradação térmica, ou seja, reações que ocorrem devido à ação exclusiva da temperatura. Em ambos os casos, a constante de reação é dependente da temperatura do sistema e aumenta de acordo com a equação de Arrhenius (BENSON, 1960).

2.2.2.3.1. Isomerização *cis-trans*

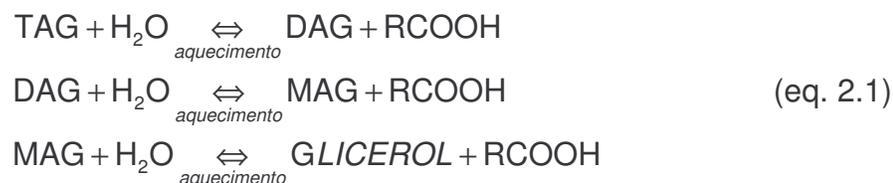
Os triacilgliceróis provenientes de fonte vegetal ou animal são classificados em saturados, monoinsaturados e polinsaturados, de acordo com o número de insaturações em seus ácidos graxos, sendo a configuração *cis* a mais predominante (SCHWARZ, 2000a). Estudos mostram que a configuração *trans* gera diferenças nas propriedades físicas do ácido graxo, como o aumento do ponto de fusão, maior resistência à oxidação e maior similaridade do mesmo com ácidos graxos saturados. Atualmente, ácidos graxos insaturados de conformação *trans* são considerados como substâncias com um certo efeito indesejável sobre o nível do colesterol LDL no sangue (SCHWARZ, 2000a). De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), não há um Valor Diário de Ingestão determinado para gorduras *trans*. Aro et al. (1998) ressalta que um dos parâmetros de qualidade em países europeus para óleos vegetais refinados comestíveis é que o teor de AG *trans* deve ser inferior a 1%.

O principal fator que afeta a taxa da reação de isomerização, e conseqüentemente, o teor de AG *trans* no óleo refinado é, sem dúvida, a temperatura empregada na etapa de desodorização (PUDEL & DENECKE, 1997, citado por ČMOLÍK & POKORNÝ, 2000), uma vez que esta reação não ocorre em etapas precedentes e os valores iniciais de AG polinsaturados de conformação *trans* no óleo bruto (0,1 a 0,3 %) podem aumentar consideravelmente no óleo refinado, atingindo valores superiores à 5,0 % (SCHWARZ, 2000b). Para

temperaturas ao redor de 250 °C, o teor de isômeros *trans* pode variar entre 2,0 e 2,4 % (SCHWARZ, 2000b).

2.2.2.3.2. Hidrólise

Hidrólise é a reação de óleos e gorduras com água. A umidade promove a decomposição dos TAG em AGL, mono e diacilgliceróis, o que resulta no aumento das perdas durante o refino. Esta é essencialmente a reação reversa de síntese da molécula graxa, e requer altas temperaturas, maiores do que 100 °C, e tempo longo (algumas horas) (LIST et al., 2005). A equação 2.1 descreve o caminho da reação de hidrólise:



Parte da hidrólise ocorre devido ao armazenamento e ao manejo impróprio das sementes, como alto teor de umidade, alta temperatura e dano mecânico (LIST et al., 2005).

A reação de hidrólise é tão importante que, na fase final de processos de desacidificação por via física, chega a se igualar à volatilização de ácidos graxos. Como ressaltado por Carlson (1996), a acidez final de óleos desodorizados não é inferior à 0,005 % devido à hidrólise do óleo causada pelo vapor de arraste. Em seu trabalho experimental, Sakardi (1959) relatou um aumento de até 1,1% na acidez de óleo de amendoim, desodorizado a 180 °C e 400 mmHg em um processo em batelada.

2.3. Simulação Computacional

A simulação computacional tornou-se uma ferramenta importante para o estudo e otimização de processos complexos, que envolvem um grande número de variáveis, sendo largamente utilizada no desenvolvimento de equipamentos e processos industriais. Neste grupo de pesquisa, a simulação computacional das etapas de desacidificação por via física e desodorização de óleos vegetais tem sido largamente empregada, tanto em equipamentos em batelada (CERIANI & MEIRELLES, 2004a, 2007) quanto em equipamentos contínuos (CERIANI & MEIRELLES, 2004b, 2006).

Nos trabalhos experimentais existentes na literatura, a maior parte das condições de operação empregadas não é bem descrita, o que dificulta a modelagem e a reprodutibilidade dos mesmos por simulação computacional. Neste sentido, a ferramenta de simulação foi empregada neste projeto com o intuito de validação a partir dos resultados experimentais, sob condições operacionais bem medidas e controladas. A comparação foi feita para os resultados da acidez final do óleo, a perda de óleo neutro no destilado, o teor de nutracêuticos e teor de ácidos graxos *trans* no óleo processado.

Para modelar o processo de desacidificação por via física em um equipamento em batelada, Ceriani e Meirelles (2004a , 2007) utilizaram as equações de pressão de vapor e a abordagem termodinâmica proposta por Ceriani e Meirelles (2004c) para a predição do equilíbrio líquido-vapor (ELV) dos compostos graxos envolvidos. Esta abordagem vem sendo adotada pelo grupo de pesquisa no estudo deste tipo de processo (CERIANI & MEIRELLES, 2004a, 2004c, 2006). O modelo do ELV está descrito nas Equações 2.2 e 2.3.

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i \cdot f_i^o}{P \cdot \phi_i} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

$$f_i^o = P_i^{vp} \cdot \phi_i^{sat} \cdot \exp\left(\frac{V_i^L \cdot (P - P_i^{vp})}{R \cdot T}\right), \quad (\text{Eq. 2.3})$$

onde f_i^o é a fugacidade no estado de referência; x_i e y_i são as frações molares do componente i nas fases líquida e vapor, respectivamente; P é a pressão total; R é a constante dos gases; T é a temperatura absoluta do sistema; P_i^{vp} e ϕ_i^{sat} , são, respectivamente, a pressão de vapor e o coeficiente de fugacidade do componente i puro; γ_i é o coeficiente de atividade do componente i ; ϕ_i é o coeficiente de fugacidade do componente i e V_i^L é o volume molar do componente i no estado líquido. O termo exponencial da Equação 2.3 é o fator de Poynting.

O modelo descrito leva em consideração o efeito da condensação do vapor de água no óleo. De fato, uma pequena quantidade de água se condensa e permanece dissolvida na fase líquida (óleo), sendo capaz de aumentar a volatilidade dos compostos graxos e diminuir a temperatura de ebulição da mistura (CERIANI & MEIRELLES, 2004a).

O processo de desacidificação em modo batelada é similar a uma destilação diferencial multicomponente, na qual o vaso de reação é alimentado e, então, aquecido. O vapor superaquecido é condensado e recolhido em um balão (Figura 4.1i). A composição do óleo dentro do vaso de reação e a do destilado variam com o tempo. Portanto, este é um processo dinâmico, que não pode ser modelado em estado estacionário. A destilação diferencial pode ser vista como uma sequência de várias e sucessivas vaporizações (CERIANI & MEIRELLES, 2007).

Os balanços de massa total e por componentes para o vaso de reação são dados pelas Equações 2.4 e 2.5.

$$\frac{dL}{dt} = -v + \Delta R \quad (\text{Eq. 2.4})$$

$$\frac{d(L \cdot x_i)}{dt} = -v \cdot y_i + R_i, \quad (\text{Eq. 2.5})$$

onde L é o número de moles do líquido no vaso de reação; v é a taxa molar de vaporização em moles/tempo; x_i e y_i são as frações molares do composto i na fase líquida e vapor, respectivamente; ΔR é a variação total no número de moles causada pela reação química que pode ocorrer devido às condições do processo e R_i é o número de moles do componente i produzido (ou consumido) pela reação.

ΔR e R_i podem ser calculados pelas relações abaixo:

$$(\Delta R)_t = \left(\sum_i R_i \right)_t \quad (\text{Eq. 2.6})$$

$$(R_i)_t = (k_i)_t \cdot (x_i \cdot L)_t \quad (\text{Eq. 2.7})$$

onde k_i é a constante de reação.

Os balanços de massa total e por componentes para o destilado recolhido no balão são dados pelas Equações 2.8 e 2.9.

$$\frac{dD}{dt} = v \quad (\text{Eq. 2.8})$$

$$\frac{dD_i}{dt} = v \cdot \gamma_i \quad (\text{Eq. 2.9})$$

onde D é o número de moles total do destilado; e D_i o número de moles do componente i no recipiente do destilado.

A taxa de vaporização, v , que aparece nos balanços molares acima, é função do balanço de energia no desodorizador. Neste caso, diferentes valores de v seriam calculados a cada vaporização e, portanto, $v = v(t)$. Neste projeto, no entanto, optou-se por uma simplificação, sendo adotado um valor médio para a taxa de vaporização, ou seja, $v = \bar{v}$. Este valor médio é obtido dividindo a massa total de destilado graxo obtida nos experimentos pelo tempo total no qual ocorreu vaporização, de acordo com a equação 2.10:

$$D_{final} = \left(\sum_{t=0}^{t=final} v(t) \right)_t = \bar{v}(t_{final} - t_{inicial}) \quad (\text{Eq. 2.10})$$

onde D_{final} é a massa de destilado graxo obtida no experimento, \bar{v} é a taxa de vaporização média e a expressão $(t_{final} - t_{inicial})$ é o tempo total de duração do *stripping*.

Combinando as Equações 2.4 - 2.10 com as relações de equilíbrio (Equações 2.2 e 2.3) obtêm-se um sistema que pode ser resolvido para cada tempo t , de acordo com o fluxograma apresentado na seção 4.2.7 (Figura 4.12).

2.4. Utilização de Sistemas-Modelos

Os óleos vegetais são sistemas complexos, com um grande número de moléculas diferentes em sua composição. A modelagem matemática de processos de separação, como a desacidificação por via física e/ou a desodorização, deste tipo de sistema está baseada na escolha de um grande número de metodologias preditivas, bem como na seleção de hipóteses simplificadoras. Tal fato, dificulta a validação dos resultados da simulação computacional com resultados experimentais. A utilização de um sistema-modelo graxo com composição conhecida e um número reduzido de componentes, além de facilitar a estimativa das propriedades no equilíbrio, permite uma melhor comprovação dos dados de simulação e facilita o processo de análises químicas dos resultados.

Os sistemas-modelos graxos utilizados neste trabalho foram desenvolvidos com triacilgliceróis comerciais (tricaprilina 99% e trioléina 65%), cujos pontos de ebulição são bastante diferentes, de modo que, além de apresentar custo acessível, permitem o estudo da influência da volatilidade relativa destes compostos na formação do destilado ao longo de todo o processo. Em todos os experimentos a acidez foi adicionada artificialmente, sendo utilizados ácidos graxos comerciais ou puros característicos (ácido caprílico 99% e ácido oléico 65% - 88%).

O α -tocoferol foi adicionado como nutracêutico ao sistema-modelo e quantificado nas amostras do óleo desodorizado através de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), permitindo que a modelagem do sistema em estudo ficasse mais próxima do real e os resultados das simulações mais fidedignos.

2.5. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE/ HPLC) é a técnica recomendada pela American Oil Chemists' Society (AOCS) para identificação e quantificação de tocoferóis e tocotrienóis. Esta técnica é baseada na polaridade das moléculas. É muito sensível e a adequada separação dos componentes de uma mistura depende da escolha correta de cada um de seus componentes, destacando-se a fase móvel e o sistema de detecção (MCMASTER, 1994).

A fase móvel é o solvente bombeado através da coluna para “carrear” a amostra. Quando a composição da fase móvel é constante, a eluição é chamada de isocrática. No caso de uma fase móvel binária, pode ser utilizada a eluição gradiente para aumentar a resolução dos picos. Neste caso, a composição da fase móvel muda durante a corrida cromatográfica, modificando a separação obtida na coluna (MCMASTER, 1994). Este tipo de eluição consiste na utilização de um solvente “fraco” no início da corrida e aumento proporcional de um solvente “forte” ao longo da separação. Esta técnica aumenta a resolução dos compostos com pouca afinidade pela coluna, enquanto diminui o tempo de retenção dos compostos com muita afinidade (ROBARDS et al., 1994).

Após a separação da mistura, os componentes devem ser identificados. Desta forma, é importante um sistema de detecção que seja capaz de transformar os componentes, e apenas eles, em um sinal eletrônico proporcional à sua quantidade (ARAÚJO, 2004). Por isso, o detector utilizado nas análises cromatográficas deve ser sensível e específico aos componentes analisados.

Dentre os detectores mais freqüentemente utilizados está o detector de fluorescência, previsto pelo método oficial de análise de tocoferóis por ser um dos mais seletivos utilizados em cromatografia líquida. Esta seletividade se deve tanto ao fato de poucas moléculas possuírem fluorescência eficiente o bastante para tornar possível a detecção fluorométrica, como também ao alto grau de ajustabilidade para cada tipo de molécula, em função de espectros específicos de

excitação e emissão, melhorando dessa forma tanto a identificação quanto a quantificação dos compostos analisados (YEUNG, 1986).

Outro mais versátil é o detector de arranjo de diodos (DAD) que consegue detectar substâncias com absorção em uma grande faixa de comprimento de onda, de 190 nm a 800 nm. Isso é muito útil quando o comprimento de absorção máxima dos compostos analisados é muito diferente, o que não acontece no caso dos tocóis, compostos com estrutura química muito parecida, e que possuem a absorção máxima no mesmo comprimento de onda (HUBER & GEORGE, 1993).

Neste trabalho, vários testes foram realizados no HPLC com padrões qualitativos, de modo a otimizar o método oficial recomendado através da modificação da eluição recomendada (substituição do método isocrático pelo gradiente). Todo o desenvolvimento e aperfeiçoamento do método foi feito com a colaboração da Dra. Silvana Aparecida Rocco, da Faculdade de Ciências Médicas (FCM) da Unicamp. Os resultados das análises estão apresentados no Apêndice B.

3. Objetivos

Os objetivos deste projeto são:

- Investigação experimental da desacidificação por via física em batelada de sistemas-modelos graxos de composição conhecida utilizando o planejamento fatorial, considerando como variáveis independentes a temperatura e a porcentagem de vapor de arraste e como variáveis dependentes a acidez final e a perda de óleo neutro.
- Construção de perfis experimentais de acidez e perda de tocoferóis a partir da retirada de amostras do reator após o início da fase de *stripping*.
- Simulação computacional do processo de desacidificação por via física em batelada, nas mesmas condições operacionais selecionadas nos experimentos na tentativa de validação da modelagem adotada (sem considerar o balanço de energia), utilizando metodologia desenvolvida por Ceriani e Meirelles (2004a, 2007).

4. Materiais e Métodos

4.1. Materiais

4.1.1. Reagentes

- Tricaprilina (99%, SIGMA).
- Trioleína comercial (65%, SIGMA).
- Ácido oléico comercial (65 - 88%, SIGMA).
- Ácido caprílico (99%, SIGMA).
- Alpha-tocoferol (95%, SIGMA).
- Hidróxido de Sódio (para titulação - MERCK).
- Éter Etílico P.A. (para titulação - ECIBRA).
- Etanol 99,5% (para titulação - SYNTH).
- Solução Karl Fischer (MERCK).
- Metanol 99,9% (para Karl Fischer – MERCK).
- Clorofórmio 99% (para análise Karl Fischer – MERCK).
- Hexano grau HPLC (análise tocoferóis – MERCK).
- Álcool Isopropílico grau HPLC (análise tocoferóis – TEDIA).

4.1.2. Vidrarias e Materiais

- Béqueres de 50, 100, 500 e 1000 mL.
- Pipetas Graduadas de 1, 5 e 10 mL.
- Provetas Graduadas de 10, 25, 50 e 100 mL.
- Placas de Petri.
- Frascos de Penicilina.

- Tubos de Ensaio 20 mL.
- Recipiente Plástico 20 litros.

4.1.3. Equipamentos

- Balança analítica Eletrônica (ADAM, modelo AAA 200).
- Estufa a vácuo (NAPCO, modelo 5831).
- Titulador Karl Fisher (Metrohm).
- Desodorizador em batelada de escala laboratorial (MARCONI).
- Termômetros com precisão de 0,1 °C.
- Potenciômetro (COLE PARMER, modelo 5986-50).
- Bureta automática (metrohm, modelo dosimat 715).
- Cromatógrafo Líquido (HPLC – Shimadzu).
- Agitador magnético com aquecimento (FISATOM, modelo 752 A).
- Titulador automático 808 Titrande-Metrohm.
- Centrífuga (JOUAN, modelo BR4i).

4.1. Métodos

4.2.1. Preparação da matéria-prima

Um sistema-modelo base foi preparado misturando-se, em um recipiente plástico de 20 litros, 14 litros de trioleína e 6 litros de tricaprilina (a proporção inicial de 10 litros de trioleína e 10 litros de tricaprilina foi alterada devido ao reajuste de preço da segunda, o que inviabilizou a manutenção da proporção planejada). Este recipiente foi armazenado em uma sala com temperatura controlada e protegida contra a ação da luz, sendo retirado da mesma apenas durante a preparação do experimento.

Foi feita uma análise de acidez do sistema-modelo base pelo método a frio 2201 da IUPAC (1979), conforme mostrado no apêndice A. Esta análise revelou a presença de ácidos graxos livres (ao invés dos esperados triacilgliceróis somente), conforme mostrado no anexo A. Este resultado provocou uma readequação na acidez planejada para os quatro sistemas-modelos a serem preparados. A partir do sistema-base foram constituídos então:

SISTEMA A: composto por 97% do sistema-base e 3% de acidez (adição somente de ácido caprílico), compondo um sistema com acidez livre de, aproximadamente, 3,5% expressa em ácido caprílico.

SISTEMA B: composto por 97,5% do sistema-base e 2,5% de acidez (adição somente de ácido oléico comercial), compondo um sistema com acidez livre de, aproximadamente, 3,5% expressa em ácido oléico.

SISTEMA C: composição equivalente ao sistema A mas com a adição de 1000 mg/kg de alfa-tocoferol.

SISTEMA D: composição equivalente ao sistema B mas com a adição de 1000 mg/kg de alfa-tocoferol.

4.2.2. Caracterização da Matéria Prima

A etapa da caracterização da matéria-prima é importante não só por permitir conhecer de fato o sistema em estudo, mas também para ser possível modelar e simular computacionalmente os experimentos. Como entrada de dados da mistura multicomponente para o programa de simulação, é necessário informar a composição em triacilgliceróis, a composição da acidez e as concentrações de outros compostos minoritários, além das condições operacionais.

O sistema-modelo base (Tricaprilina + Trioleína) e ácidos graxos comerciais (ácido oléico) foram analisados por cromatografia gasosa de ésteres metílicos de ácidos graxos (preparados seguindo a metodologia Ce2-66 da AOCS, 1998), de acordo com o método oficial Ce1-62 da AOCS (1998). Na análise foi utilizado um cromatógrafo gasoso capilar (CGC AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM), coluna

capilar (DB-23 AGILENT 50% cyanopropyl) de 60m com diâmetro interno 0,25 mm e 0,25 µm de filme. As condições operacionais foram: fluxo na coluna = 1,00 mL/min.; velocidade linear = 24 cm/s; temperatura do detector = 280 °C; temperatura do injetor = 250 °C; temperatura do forno = 110 °C – 5 minutos, 110 – 215 °C (5 °C/min.), 215 °C – 24 minutos. O gás Hélio foi utilizado no arraste com um volume injetado igual a 1,0 mL. Esta análise foi realizada no Laboratório de Óleos e Gorduras da Unicamp. A provável composição em triacilgliceróis da trioleína comercial foi estimada de acordo com o método estatístico de ANTONIOSSI FILHO et al. (1995). A tricaprilina e o ácido caprílico foram considerados puros devido ao alto grau de pureza (99% para ambos) certificado pelo fornecedor.

4.2.3. Experimentos de Desacidificação por via Física em Batelada

4.2.3.1. Desenvolvimento do Desodorizador

O desodorizador em escala laboratorial utilizado para os experimentos foi construído sob encomenda pela empresa MARCONI e está em constante aperfeiçoamento. Foi projetado, basicamente, seguindo o detalhamento do equipamento utilizado por Decap et al. (2004) e inclui uma bomba de alto vácuo, geração de vapor de arraste, regulagem de pressão e temperatura de trabalho e recipiente para coleta de destilado (Figura 4.1).

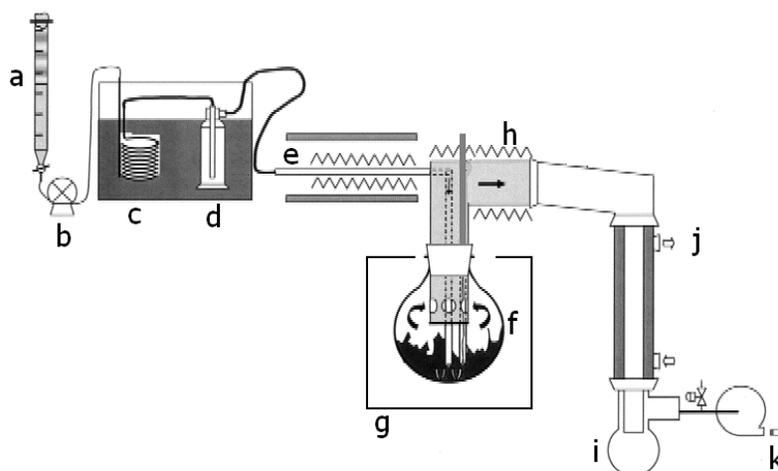


Figura 4.1. Esquema de um desodorizador em escala laboratorial: (a) bureta, (b) bomba peristáltica, (c) serpentina, (d) armadilha de vapor, (e) túnel de aquecimento, (f) vaso de reação, (g) camisa de aquecimento, (h) parte superior (peça de inox), (i) balão coletor de destilado, (j) condensador, (k) bomba de vácuo.

O vaso de reação foi construído em vidro e tem capacidade para 3 litros (Figura 4.2). Na sua porção superior foi colocada uma tampa de aço inox com fechamento através de uma cinta que garante a vedação do sistema. Nesta tampa foram adaptados dois termopares, um vacuômetro e um medidor de pressão (manômetro SALVICAS modelo MCU-100 escala 100-0-100, preenchido com mercúrio – Figura 4.3).



Figura 4.2. Interior do vaso de reação



Figura 4.3. Medidor de pressão direta

Acima da tampa de inox encontra-se também a peça de conexão com o condensador (totalmente construída em aço inoxidável AISI 316-L – Figura 4.4).



Figura 4.4. Parte superior do equipamento (peça de inox)

O condensador (Figura 4.5) foi totalmente construído em vidro e tem toda a sua superfície encamisada, permitindo fluxo de água fria, provocando queda de temperatura e condensação dos voláteis. Logo abaixo, encontra-se o balão coletor de destilado, também em vidro, encaixado ao condensador.



Figura 4.5. Condensador

O aquecimento do vaso de reação é feito por meio de uma camisa de alumínio, através de resistências elétricas. No painel de comando do equipamento (Figura 4.6), é possível controlar a temperatura do banho de aquecimento (para a formação do vapor), da camisa de alumínio que envolve o vaso de reação e monitorar valores dos termopares e do vacuômetro.



Figura 4.6. Painel de controle do desodorizador

Os termopares estão localizados em dois pontos diferentes: no fundo, medindo a temperatura do óleo e acima da tampa de inox, medindo a temperatura dos voláteis (Figura 4.7). Esta disposição tem como principal objetivo o

monitoramento da temperatura do óleo e do vapor formado (gás de arraste + voláteis).

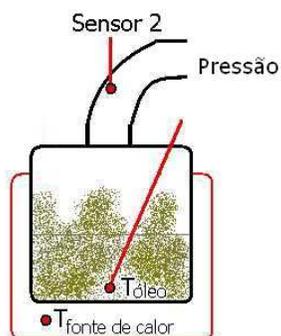


Figura 4.7. Localização dos sensores de temperatura no desodorizador

O sistema de alimentação de vapor é constituído por uma bureta de 50 mL conectada a uma bomba peristáltica (Figura 4.8). Logo acima da bomba, um painel de comando permite modificar a vazão da bomba em mL/min com uma precisão de quatro casas decimais. A combinação da bureta e do monitoramento da vazão da bomba tem como objetivo melhorar a quantificação da massa de vapor d'água adicionada ao sistema.



Figura 4.8. Sistema de alimentação de vapor

A água é aquecida em um banho de óleo sintético (Fluido Térmico PARATHERM NF, distribuído pela empresa DANVIC LTDA) constantemente agitado e mantido durante todo o tempo dos experimentos a 90 °C por resistências elétricas e sob o efeito do vácuo (Figura 4.9). Imerso neste banho, estão uma espiral de vidro e uma armadilha de vapor que, aliada à temperatura e ao alto vácuo, evitam o arraste de líquido para o vaso de reação.



Figura 4.9. Serpentina e armadilha de vapor imersas no banho de óleo sintético.

Após passar pela armadilha, o vapor de água segue para um forno tipo túnel onde é aquecido até a temperatura desejada na operação do vaso de reação. Os voláteis são coletados na porção superior do vaso de reação e encaminhados para o condensador. Estes são condensados e coletados em um balão. O condensador possui conexões para entrada e saída de água fria.

O vácuo do sistema é garantido através de uma bomba de vácuo (marca SYMBOL), conectada à saída do condensador por uma mangueira de silicone. Nesta mangueira existe uma torneira de três vias construída em vidro. Uma das vias é conectada à duas armadilhas em série (recipientes de vidro imersos em banho de gelo) ligadas diretamente à bomba de vácuo. A terceira via da torneira é conectada também por uma mangueira de silicone a um amostrador na parte superior do equipamento, que permite a retirada de amostras do interior do vaso de reação em qualquer momento durante o andamento do ensaio. Para garantir a eficiência da bomba de vácuo, em todas as conexões é empregada graxa de

silicone (SYNTH) e são utilizados anéis de vedação de *viton*. A Figura 4.10 traz uma visão geral do conjunto de peças que compõe o desodorizador.



Figura 4.10. Vista geral do desodorizador

Com o objetivo de evitar o refluxo dos voláteis por condensação e o conseqüente aumento no tempo de desodorização, foram feitos alguns ajustes no projeto inicial do desodorizador. Primeiramente, foi projetada e construída uma capa externa de alumínio, colocada diretamente sobre a tampa de inox e protegendo parte da peça de inox que se interliga com o condensador. Esta peça tem encaixe feito através de 4 parafusos rosqueáveis e minimiza a circulação de ar em toda a superfície superior do vaso de reação. Além disso, foram testados três tipos de isolamento térmico envolvendo o restante da peça de inox, antes de chegar ao condensador: amianto, lã de vidro e fita de Kevlar. Esta última mostrou-se mais eficiente e foi adotada como padrão, principalmente por resistir à temperatura desejada e por não soltar nenhum tipo de resíduo (ao contrário das outras duas). Todo este cuidado foi baseado em observações experimentais de ensaios prévios realizados em um projeto de Iniciação Científica da aluna de graduação Greyce Licre Garcia, intitulado “Estudo da Desacidificação por via

Física do Óleo de Girassol” e estudos recentes realizados por Prieto González et al. (2007), que confirmam a necessidade da manutenção da igualdade de temperaturas entre o óleo e o gás de arraste, para que a taxa de desodorização possa ser aumentada pela maior volatilização dos ácidos graxos e pela ausência de refluxo, resultando em uma redução do tempo de processo. Vale lembrar que isto também afeta o processo industrial, não somente sob o aspecto econômico, mas também sob o aspecto da qualidade do produto final.

4.3.2.2. Realização dos Experimentos

Os experimentos de desacidificação por via física em batelada foram realizados segundo metodologia desenvolvida no próprio grupo de pesquisa, através dos ensaios prévios do projeto de Iniciação Científica que estudou o refino físico do óleo de girassol. A realização destes experimentos foi de vital importância para o conhecimento do manejo do equipamento, bem como para a identificação dos pontos que necessitavam de aperfeiçoamento.

Cada ensaio envolveu a execução de um procedimento padrão, conforme relacionado a seguir:

Pesagem das amostras:

- Tarar a balança analítica.
- Pesar o vaso de reação e anotar a massa.
- Tarar a balança novamente.
- Agitar o óleo no recipiente plástico.
- Pesar a quantidade desejada.

Adição do ácido graxo livre:

- Tarar a balança analítica com um béquer de 50 mL.
- Pesar o ácido graxo a ser adicionado.
- Adicionar o ácido ao óleo contido no interior do vaso de reação.

- Lavar o béquer três vezes com uma porção do óleo contido no interior do vaso, de modo a minimizar o erro no balanço de massa da acidez e transferí-lo para o balanço de massa global.
- Pesquisar novamente o béquer e anotar a massa de óleo perdido.

Montagem do equipamento:

- Certificar que todas as peças estão limpas.
- Colocar o reator com o óleo no interior do desodorizador;
- Espalhar graxa de silicone na flange superior do vaso e no anel de vedação;
- Colocar a tampa do vaso de reação ajustar o fecho rápido.
- Passar graxa de silicone nas extremidades da peça de inox.
- Colocar a peça de inox sobre a tampa e apertar os parafusos em pares diametralmente opostos (forma de cruz).
- Colocar o condensador e fixá-lo com as abraçadeiras.
- Espalhar graxa de silicone na extremidade superior e no anel de vedação.
- Apertar os parafusos para vedação da região de contato entre a peça de inox e o condensador (também em forma de cruz).
- Conectar as mangueiras do banho de água ao condensador;
- Colocar os sensores e os medidores de pressão.
- Encaixar a torneira que liga a tubulação de vapor à peça de inox.
- Conectar as mangueiras de silicone, respectivamente, às armadilhas de vapor na entrada da bomba de vácuo, à saída do condensador e ao amostrador.
- Ligar a bomba para teste da pressão absoluta. Foi estabelecido um limite de aceitação de 2 mmHg para o início do experimento.
- Ajustar as temperaturas dos banhos de óleo e água, túnel e camisa conforme delineamento experimental.

- Iniciar a coleta de dados do experimento. A cada 05 minutos devem ser anotadas a pressão total do sistema (indicada pelo manômetro de mercúrio), a intensidade do vácuo (vacuômetro digital) e as temperaturas do óleo, do sensor 2 (parte superior) e da fonte de calor.

Recuperação das amostras:

- Retirar o balão contendo o destilado.
- Transferir o seu conteúdo para um funil de separação.
- Lavar as paredes do balão com álcool etílico para quantificação de amostras perdidas.
- Agitar o funil e deixar descansar por 12 horas.
- Tarar uma balança analítica com uma proveta (25 ou 50 mL).
- Transferir o conteúdo da fase aquosa (mais densa) para a proveta.
- Levar à balança e anotar a massa e o volume.
- Proceder da mesma maneira com a fase oleosa.
- Armazenar as amostras em frascos de penicilina hermeticamente fechados sob refrigeração.

Os ensaios foram conduzidos em dias consecutivos, alternando-se as semanas com os experimentos referentes a outros dois projetos (um de mestrado, da aluna Simone Monteiro e Silva e um de doutorado, da aluna Klicia Araújo Sampaio). A duração total de cada ensaio é de, aproximadamente, 04 horas entre montagem e execução, 02 horas de resfriamento e coleta de resultados e 03 horas de limpeza.

4.2.4. Planejamento fatorial

A fim de avaliar o efeito das variáveis independentes (temperatura – X_1 e porcentagem de agente de arraste – X_2) nas respostas de interesse (acidez final

do óleo e perda de óleo neutro), os experimentos foram delineados seguindo dois planejamentos fatoriais $2^2 + 3$ pontos centrais (sete experimentos cada) (RODRIGUES & IEMMA, 2005), conforme mostrado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Planejamento Fatorial dos Experimentos – Variáveis Codificadas e Reais

ENSAIO	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais	
	X ₁	X ₂	T (°C)	% vapor
(1)	-1	-1	190	0,5
(2)	+1	-1	260	0,5
(3)	-1	+1	190	3,5
(4)	+1	+1	260	3,5
(5)	0	0	225	2
(6)	0	0	225	2
(7)	0	0	225	2

A Vazão de vapor é obtida pela seguinte equação:

$$\text{Vazão de vapor} = \frac{m_{\text{óleo}} \cdot \% \text{vapor}}{t_{\text{stripping}} \cdot 100} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

onde $m_{\text{óleo}}$ é a massa de óleo inicial contida no vaso de reação, $\% \text{vapor}$ é a segunda variável independente e $t_{\text{stripping}}$ é o tempo de duração do *stripping*, que foi fixado em 60 minutos.

Nos dois planejamentos fatoriais foram utilizados os sistemas-modelos A e B, conforme descrito na seção 4.4. Nestes dois planejamentos, as amostras do destilado e do líquido processado foram retiradas apenas ao final de cada experimento e, após devidamente quantificadas e separadas, armazenadas sob refrigeração.

Para que pudesse ser realizada a comparação dos perfis da acidez livre e do teor de tocoferóis, os sistemas C e D foram utilizados em dois experimentos realizados em duas condições selecionadas através da análise estatística dos planejamentos mostrados na Tabela 4.1. Nestes experimentos, houve um

aumento no tempo total do *stripping* para 80 minutos, sendo retiradas amostras do óleo contido no vaso de reação imediatamente antes da injeção de vapor e nos tempos 20, 40, 60 e 80 minutos do *stripping*. A amostra do destilado foi recolhida somente no final (a impossibilidade da retirada de amostras do destilado ao longo do processo deve-se ao fato de que grande parte do condensado fica aderido nas paredes do condensador, sendo possível recolhê-lo apenas ao término do experimento). Os objetivos destes dois experimentos foram obter os perfis das respostas de interesse e avaliar a capacidade da ferramenta de simulação computacional na predição dos mesmos.

Ao todo, foram executados 16 experimentos de desacidificação por via física em batelada.

4.2.5. Caracterização das correntes de saída

As amostras dos destilados aquoso e oleoso e do sistema-modelo processado (Figura 4.11), após serem devidamente coletadas e separadas, foram submetidas às seguintes análises, discutidas a seguir:



Figura 4.11. Funil de separação contendo a fase aquosa e oleosa do destilado/ Balão coletor de amostra após o experimento.

4.2.5.1. Determinação da concentração de ácidos graxos livres

A concentração dos ácidos graxos livres foi determinada por titulação com hidróxido de sódio (NaOH) pelo método a frio 2201 da IUPAC (1979).

Para as amostras do destilado aquoso e óleo final pesou-se, em quadruplicata, aproximadamente 1 g de amostra sendo utilizada solução de hidróxido de sódio 0,01 N para a titulação. Para a amostra do destilado oleoso foi pesada, em quintuplicata (devido à alta variabilidade na resposta), aproximadamente 0,2 g de amostra e foi utilizada solução de hidróxido de sódio 0,1 N para a titulação. A fração mássica de acidez na amostra foi calculada através da equação a seguir:

$$\%acidez = \frac{V_{NaOH} \cdot N_{NaOH} \cdot M_{ácido}}{m_{amostra} \cdot 10} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

onde V_{NaOH} é o volume em mL da solução de NaOH gasto na titulação, N_{NaOH} é a normalidade da solução de NaOH, $M_{ácido}$ é massa molecular do ácido graxo com maior concentração e $m_{amostra}$, a massa em g de amostra utilizada na análise.

Antes da realização de uma batelada de análises de acidez, era feita a padronização da solução de hidróxido de sódio. A padronização é feita através da titulação, em triplicata, de uma solução aquosa de biftalato de potássio, com concentração conhecida. Desse modo, obtinha-se a molaridade corrigida da solução de NaOH, que sofria alterações devido às reações de degradação.

4.2.5.2. Caracterização do destilado

Após passar por análise de acidez, todas as amostras de destilado oleoso do sistema modelo A e C passaram por uma nova etapa de caracterização, cujo

principal objetivo foi o de conhecer as frações mássicas dos ácidos graxos presentes no destilado. Esta precaução foi devido ao fato da amostra conter dois tipos de acidez livre com massas molares bastante diferentes: ácido caprílico, adicionado artificialmente, e ácido oléico, presente na trioleína do sistema-modelo base. Tal fato interferiu na quantificação mássica da acidez da amostra por titulação, causando um erro considerável, uma vez que os dois ácidos graxos estavam presentes no destilado em proporções não conhecidas.

O primeiro passo foi separar a acidez livre dos triacilgliceróis (ambos presentes na amostra), de modo que o teor de óleo neutro não interferisse na resposta desejada. Para isso, fez-se uma neutralização do destilado graxo (previamente aquecido a 70 °C) com hidróxido de sódio (NaOH) 4 N, isto é, uma reação de saponificação, onde o NaOH reage com os ácidos graxos livres formando sais de ácidos graxos livres (também chamados de sabão ou borra) e água. A quantidade de solução básica a ser adicionada ao destilado foi calculada através do volume de NaOH 0,1 N gasto na titulação da amostra (devidamente corrigido para a normalidade da nova solução) mais um excesso de 10 % em volume da solução de NaOH, de modo a garantir que toda a acidez livre seja saponificada.

A mistura óleo a 70 °C + Solução de NaOH foi agitada vigorosamente por 15 minutos e, em seguida, centrifugada a 7000 rpm por 10 minutos até que houvesse a separação das fases: uma fase oleosa na parte superior e uma solução alcalina aquosa na parte inferior. Para garantir a completa dissolução do sabão, a fração oleosa foi lavada três vezes com água destilada.

Esta metodologia é usualmente conhecida como “óleo neutro” e é utilizada em amostras de borra advindas do processo de desacidificação do óleo pelo refino químico, durante a qual ocorrem grandes perdas de óleo neutro por arraste mecânico junto com os sabões durante a centrifugação. Assim, para separar o óleo neutro retido na borra ou traços de borra no óleo neutro, a fração oleosa deve ser lavada com éter de petróleo (que solubiliza o óleo) seguido de centrifugação, por pelo menos cinco vezes.

As amostras de acidez saponificada foram enviadas ao Laboratório de Óleos e Gorduras da Unicamp, aonde foram realizadas as respectivas caracterizações.

4.2.5.3. Determinação da Concentração de água

Os teores de água da fase oleosa do destilado e no óleo final foram determinados pelo método de titulação Karl Fischer Ca 2e 55 da AOCS (1998).

Em ambos os casos, pesou-se aproximadamente 0,3 g da amostra e foi feita a análise repetidamente até que fosse obtida uma triplicata de respostas com variação apenas na segunda casa decimal.

O teor de umidade da fase aquosa foi determinado através do método de estufa Ca 2c-5 da AOCS (1998). Em todos os ensaios que geraram quantidade suficiente de amostra aquosa, realizou-se esta análise em triplicata.

4.2.5.4. Determinação da Concentração de tocoferóis totais

A concentração de tocoferóis foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência através de um método desenvolvido no grupo de pesquisa, tendo como base o método oficial Ce 8-89 da AOCS (1998), cujos resultados foram apresentados por Taham et al. (2008).

Para a realização da análise nas amostras de óleo final, foram adquiridos padrões quantitativos de alfa, beta, gama e delta tocoferóis da marca SIGMA, a fim de construir uma curva de calibração que permitisse a quantificação do teor de tocoferóis nas amostras através de curvas de calibração externas.

As análises foram realizadas em um cromatógrafo Shimadzu (LC-20AT) equipado com bomba quaternária, injetor manual, degaivificador e detector de Arranjo de Diodos SPD-M20A, com faixa de leitura de 200 a 800 nm. Os compostos foram separados a 30 °C, utilizando coluna de fase normal CLC-SIL (Shimadzu, 250 x 4,6 mm; partículas de 5 µm). Foi utilizado fluxo de 1,0 mL.min⁻¹

de fase móvel, de acordo com o gradiente descrito na Tabela 4.2. As amostras foram diluídas em hexano conforme recomendação do método oficial e alíquotas de 20 µL analisadas em corridas de 20 minutos. As amostras foram intercaladas com soluções com concentrações conhecidas para assegurar a qualidade dos dados obtidos.

Tabela 4.2. Gradiente de Eluição da Fase Móvel.

Tempo (minutos)	Hexano (% v/v)	Isopropanol (% v/v)
0-7	99,5	0,5
7-12	99,0	1,0
12-15	99,0	1,0
15-17	99,5	0,5
17-20	99,5	0,5

4.2.5.5. Determinação do teor de óleo neutro no destilado

Tendo sido determinada a concentração de ácidos graxos, a concentração de água e o teor de tocoferóis, determinou-se a concentração de óleo por diferença.

4.2.6. Qualidade dos experimentos - Balanços

Os experimentos de desacidificação foram conduzidos com extremo cuidado em relação às perdas inerentes ao processo. Após cada experimento, durante a etapa de desmontagem do desodorizador, todo o resíduo de volatilizado aderido às paredes foi recuperado com álcool e quantificado, a fim de se testar a qualidade dos experimentos através dos balanços de massa global e por componente (acidez e triacilgliceróis - TAGs).

O valor do balanço global (ou por componente) foi determinado através de duas etapas distintas: diferença total, ou resíduo (RES) e desvio médio relativo (DMR), que foram calculados através das equações relacionadas a seguir:

$$DIFG = m_s + m_{ac} + m_{\acute{a}gua} - (m_o + m_a + m_g + m_r) \quad (\text{Eq. 4.3})$$

onde $DIFG$ é diferença total em gramas entre as massas de entrada e saída, m_s é a quantidade do sistema-modelo base adicionado, m_{ac} é a massa da acidez adicionada, $m_{\acute{a}gua}$ é a massa de água injetada, m_o é a massa de óleo restante no vaso de reação após o processo, m_a é a massa do destilado aquoso, m_g é a massa do destilado oleoso e m_r é a massa do recuperado.

O balanço de massa por componente (acidez ou TAG) é dado por uma equação análoga, onde cada massa presente é multiplicada pela fração mássica do componente desejado, a saber:

$$DIFC(i) = X_i * m_s + X_i * m_{ac} - (X_i * m_o + X_i * m_a + X_i * m_g + X_i * m_r) \quad (\text{Eq. 4.4})$$

onde $DIFC(i)$ é a diferença total em gramas entre as massas de entrada e saída do componente i e X_i é fração mássica do componente i na amostra em questão.

4.2.7. Simulação Computacional

Para o desenvolvimento e o planejamento de um processamento de óleos vegetais envolvendo processos de contato líquido-vapor, é essencial o conhecimento do equilíbrio de fases do sistema de interesse e a escolha de métodos e equações de predição das propriedades físicas das misturas envolvidas.

O equilíbrio líquido-vapor de misturas graxas foi rigorosamente modelado por Ceriani e Meirelles (2004b) e aplicado em diferentes condições de operação por Ceriani e Meirelles (2004a, 2004c, 2006, 2007) na descrição da desacidificação por via física e/ou desodorização de óleos vegetais diversos,

estando bem estabelecido neste grupo de pesquisa. O método utilizado baseia-se na contribuição de grupos, ou seja, a predição das propriedades físicas das misturas é feita através da soma das contribuições individuais de cada grupo funcional que compõe a mesma.

A utilização de um método preditivo baseado na contribuição de grupos faz com que a composição do óleo assuma o papel principal na entrada de dados da simulação, o que justifica o rigor com que a matéria-prima deve ser caracterizada. As informações relativas à composição em TAG e AGL do sistema-modelo e condições do experimento foram inseridas em arquivos do programa MatLab®, utilizado para a resolução das equações de equilíbrio e balanço de massa, segundo algoritmo de resolução que está apresentado na Figura 4.13.

As informações utilizadas foram coletadas durante toda realização dos experimentos em intervalos de 05 minutos. A cada intervalo foram tomadas notas da temperatura do óleo no interior do vaso de reação, do interior da peça de inox (sensor 2 - temperatura do volatilizado) e da fonte de calor (camisa de aquecimento). Também eram anotadas as pressões medidas pelo vacuômetro digital e pelo medidor de pressão direta (coluna de mercúrio).

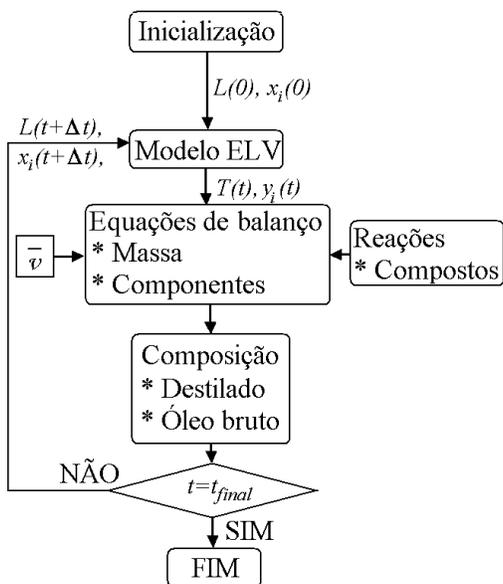


Figura 4.12. Algoritmo de resolução

A simulação computacional foi utilizada para prever as respostas acidez e perda de óleo neutro finais em todos os experimentos dos planejamentos fatoriais e para construir perfis preditivos de acidez e teor de tocoferóis nos dois experimentos de validação. Foi também utilizada como forma de avaliar o comportamento da massa molar média da acidez no sistema-modelo A, auxiliando a visualização das modificações que o mesmo sofria ao longo do processamento. Para este sistema (e para o sistema C) foi feita uma comparação entre as porcentagens mássicas de acidez volatilizada experimentais (resultado da caracterização dos destilados oleosos de todos os experimentos dos sistemas A e C) e preditas pelo programa de simulação, tornando-se mais um meio de comprovação de sua eficiência.

5. Resultados e Discussões

5.1. Caracterização da Matéria-Prima

A caracterização do sistema-modelo base (Tricaprilina + Trioleína) e ácidos graxos comerciais (ácido oléico) foi feita por cromatografia gasosa de ésteres metílicos de ácidos graxos (preparados seguindo a metodologia Ce2-66 da AOCS, 1998), de acordo com o método oficial Ce1-62 da AOCS (1988). A Tabela 5.1 traz a composição em ácidos graxos, respectivamente, do sistema-modelo base e do ácido oléico comercial.

Tabela 5.1. Composição em ácidos graxos do sistema-modelo base e ácido oléico

Ácido graxo	Nome comercial	Sistema-modelo base (% mássica)	Ácido Oléico (% mássica)
C8:0	Caprílico	24,41	---
C10:0	Cáprico	0,09	0,23
C12:0	Láurico	0,66	2,33
C14:0	Mirístico	1,49	0,73
C15:0	Pentadecanóico	0,13	---
C16:0	Palmitico	3,69	6,48
C16:1	Palmitoléico	3,22	0,06
C17:0	Margárico	0,16	0,04
C17:1	Margaroléico	0,83	0,04
C18:0	Esteárico	1,57	2,27
C18:1	Elaídico	3,25	0,93
C18:1	Oléico	51,75	72,45
C18:2	Linoelaídico	0,57	0,65
C18:2	Linoléico	6,99	12,99
C18:3	<i>Trans</i> Linolênico	0,2	0,10
C18:3	Linolênico	0,25	0,11
C20:0	Araquídico	0,24	0,15
C20:1	Gadoléico	0,46	0,34
C22:0	Behênico	0,04	0,05
C24:0	Lignocérico	---	0,05

Seguindo a metodologia de Antoniossi Filho et al. (1995), que é baseada em um método estatístico que considera as etapas da hidrólise dos triacilgliceróis, foi estimada a provável composição (em triacilgliceróis) do sistema-modelo base.

A Tabela 5.2 apresenta a provável composição em triacilgliceróis do sistema-modelo base.

Tabela 5.2. Provável composição triglicerídica do sistema-modelo base.

Triacilglicerol	Número de Carbonos	Número insaturações	% mássica normalizada	% molar normalizada
CpCpCp	24	0	30,6	44,9
CCpCp	26	0	0,3	0,4
MOcisP	48	1	0,4	0,4
OtransOtransL	48	2	1,7	1,5
LLicisOcis	48	3	0,4	0,4
PoLicisOcis	48	4	1,5	1,2
POcisP	50	1	0,5	0,4
OcisOcisM	50	2	3,5	2,9
MLicisOcis	50	3	1,2	1
POcisS	52	1	0,3	0,3
OcisOcisP	52	2	6,8	5,5
OtransOtransP	52	2	0,5	0,4
OcisOcisPo	52	3	6,4	5,1
OcisOcisS	54	2	2,9	2,2
OtransOtransS	54	2	0,2	0,1
OcisOcisOcis	54	3	26,5	20,6
OtransOtransOtrans	54	3	1,4	1,1
OcisLicisOcis	54	4	11,1	8,7
OtransLitransOtrans	54	4	0,5	0,4
LicisLicisOcis	54	5	1,9	1,5
OcisOcisGa	56	3	1,4	1

A provável composição em triacilgliceróis, o ácido caprílico (considerado puro devido ao alto grau de pureza - 99% - certificado pelo fornecedor) e a resposta da caracterização do ácido oléico comercial adicionado foram utilizadas como entrada de dados no programa de simulação. Foi também considerado na entrada de dados o alfa-tocoferol (incluído somente nos dois experimentos de validação). Estes dados de composição dos 04 sistemas-modelos foram utilizados para a geração de quatro planilhas diferentes, nas quais foi feita a divisão em grupos para cada molécula que compunha o sistema, uma vez que as propriedades físicas são preditas no programa de simulação utilizando a metodologia de contribuição de grupos.

5.2. Experimentos de Desacidificação

Os 16 experimentos de desacidificação por via física em batelada foram realizados a partir de abril de 2008 e foram concluídos no mês de novembro do mesmo ano. Os ensaios prévios foram realizados no ano de 2007 e serviram para mostrar que, apesar de uma estrutura robusta, o desodorizador é um equipamento frágil e que demanda bastante cuidado durante sua operação e limpeza. Mesmo com todo o cuidado do grupo de trabalho, ocorreram diversas quebras de peças (vaso de reação e condensador) e necessidade de manutenção (bomba de vácuo, bomba peristáltica e troca do fluido de aquecimento).

Durante a realização dos experimentos, teve-se como precaução a manutenção da temperatura no interior do vaso de reação próximo ao valor estabelecido durante a fase de *stripping*. A Figura 5.1 mostra os perfis de temperatura obtidos em um dos experimentos do planejamento fatorial (experimento 2, sistema B), avaliando a temperatura do óleo, da fonte de calor (camisa de aquecimento) e do sensor 2 (fase vapor).

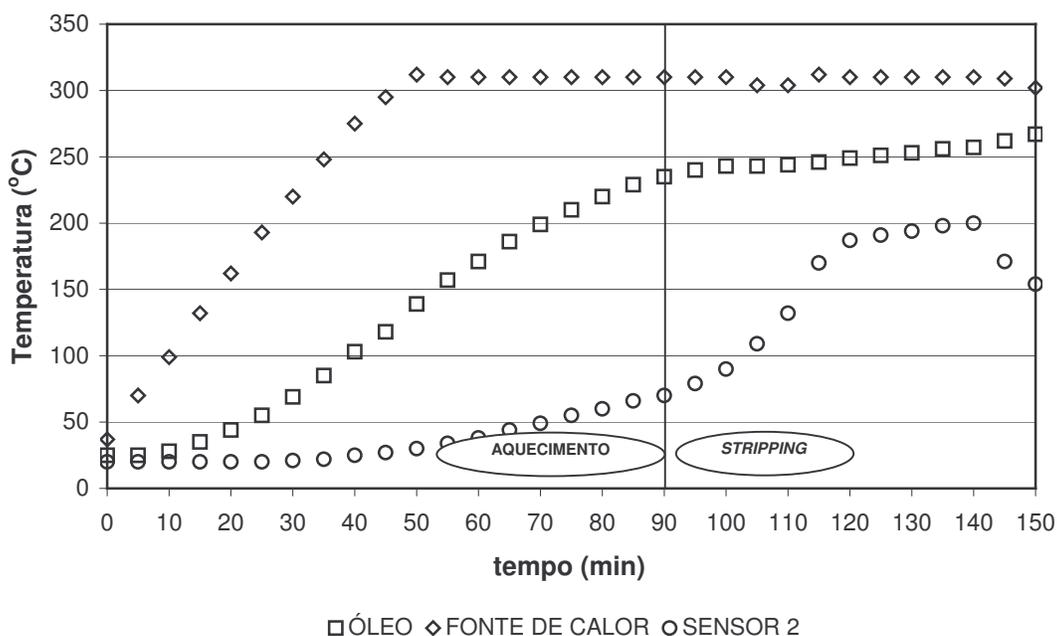


Figura 5.1. Perfis de temperatura durante a realização de experimento.

Pode-se observar que a camisa de aquecimento atinge rapidamente a temperatura desejada, enquanto o óleo é aquecido mais lentamente. Após o início da injeção de vapor, a temperatura do óleo manteve-se praticamente constante. Essa observação confirma a hipótese levantada por Ceriani e Meirelles (2004a) de que uma certa quantidade de água que se dissolve no óleo altera as propriedades do equilíbrio, contribuindo para aumentar a volatilidade dos compostos graxos e mantendo praticamente constante a temperatura de ebulição da mistura.

A temperatura do sensor 2 varia lentamente, uma vez que o calor fornecido pela camisa de aquecimento não é suficiente para que a sua temperatura atinja a mesma do interior do vaso de reação. O aumento na sua temperatura se dá durante a fase de *stripping*, quando os voláteis e o vapor de arraste passam pela peça de inox. Entretanto, apesar da utilização de isolantes térmicos a fim de evitar-se a troca de calor com o ambiente, é possível observar uma grande diferença de temperatura entre o sensor 2 e o interior do vaso de reação. Esta diferença de temperatura pode causar refluxo dos voláteis ao vaso de reação, o que prejudica a eficiência do processo (DECAP et al., 2004). Para trabalhos futuros foi proposto como aprimoramento do equipamento a inclusão de um aparato para fornecer calor para a região superior do equipamento, diminuindo as perdas de calor para o ambiente e evitando o refluxo de voláteis para o interior do vaso de reação.

Outra característica que merece destaque foi a manutenção da pressão absoluta em um valor adequado (oscilando entre um valor próximo a 0 e 1 mmHg) durante todo o período de aquecimento do óleo, oscilando para 2 a 3 mmHg apenas durante a fase de *stripping* nos experimentos com vazão de vapor maior ou igual a 2 %.

5.3. Planejamento Fatorial

As respostas do planejamento fatorial (acidez e óleo neutro) estão apresentadas nos itens a seguir:

5.3.1. Acidez

A acidez de uma amostra é calculada em fração mássica através do volume de NaOH gasto na titulação de uma amostra. Uma vez conhecido o volume e a normalidade padronizada da solução, têm-se o número de moles de NaOH gastos na titulação. Como trata-se de uma reação 1:1 em termos molares, a fração mássica de acidez é calculada em relação à massa molar do principal ácido graxo presente na amostra. O sistema-modelo A, por tratar-se de uma mistura de dois ácidos graxos com massas moleculares bastante diferentes, apresentou problemas na quantificação mássica da acidez de suas amostras, causando algumas readequações nos cálculos e interferindo na resposta em questão. Para uma quantificação com um menor erro embutido, foi realizada a caracterização de todos os destilados graxos obtidos nos experimentos dos sistemas-modelos A (1 a 7) e C (validação), conforme apresentado na Tabela 5.3, em frações mássicas e na Tabela 5.4, em frações molares.

Tabela 5.3. Frações mássicas da acidez contida nos destilados graxos (sistemas A¹ e C²).

	C8:0	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1_{trans}	C18:1_{cis}	C18:2
Exp. 1	99,08	0,12	0,23	--	--	--	0,45	0,12
Exp. 2	83,81	0,79	1,26	1,08	0,34	0,81	10,87	1,03
Exp. 3	95,08	0,37	0,73	0,37	0,25	--	2,82	0,39
Exp. 4	81,98	0,88	1,61	1,18	0,49	0,84	11,64	1,38
Exp. 5	91,46	0,56	1,14	0,74	0,25	--	5,16	0,69
Exp. 6	87,46	0,61	1,37	0,87	0,40	0,57	7,72	1,00
Exp. 7	91,55	0,55	1,13	0,73	0,26	--	5,07	0,71
Exp. Validação (sistema C)	88,53	0,60	1,17	0,87	0,28	0,54	7,28	0,73

1. Sistema-modelo base + ácido caprílico

2. Sistema-modelo base + ácido caprílico + tocoferol

Tabela 5.4. Frações molares da acidez contida nos destilados graxos (sistemas A e C).

	C8:0	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1_{trans}	C18:1_{cis}	C18:2
Exp. 1	99,50	0,08	0,13	0,00	0,00	0,00	0,23	0,06
Exp. 2	90,81	0,54	0,77	0,66	0,19	0,45	6,01	0,57
Exp. 3	97,32	0,24	0,42	0,21	0,13	0,00	1,47	0,21
Exp. 4	89,65	0,61	0,99	0,73	0,27	0,47	6,50	0,78
Exp. 5	95,28	0,37	0,67	0,44	0,13	0,00	2,74	0,37
Exp. 6	92,98	0,41	0,82	0,52	0,22	0,31	4,19	0,55
Exp. 7	95,33	0,36	0,66	0,43	0,14	0,00	2,70	0,38
Exp. Validação (sistema C)	93,61	0,40	0,70	0,52	0,15	0,29	3,93	0,40

A partir dos resultados observados, foi possível fazer algumas inferências a fim de quantificar com menor erro a acidez contida em cada uma das correntes de saída.

No destilado aquoso foram encontrados valores de acidez que variaram de 0,5 a 2,5% (expressos em ácido caprílico). Devido ao baixo valor de acidez e à sua relativamente pequena massa (não ocasionando erros consideráveis no balanço de massa), sua acidez foi expressa em ácido caprílico, ou seja, a acidez mais volátil e mais esperada que esteja no destilado.

No destilado graxo foram encontrados altos valores de acidez, sempre maiores do que 20 %, chegando a 80 % em alguns experimentos. Através dos resultados da caracterização, a acidez de todos os destilados oleosos relacionados foi expressa de maneira absoluta, ou seja, considerando a massa molecular de todos os ácidos graxos presentes, e não referente à massa molecular do principal ácido graxo. A Tabela 5.5 apresenta a massa molar média da acidez presente no destilado graxo de todos os experimentos do sistema-modelo A e do experimento de validação (sistema-modelo C).

Tabela 5.5. Massa molecular da acidez dos destilados graxos – sistemas-modelos A e C.

	T (°C)	Vazão vapor (%)	Massa molar (g/gmol)
Exp. 1	190	0,5	144,83
Exp. 2	260	0,5	156,24
Exp. 3	190	3,5	147,62
Exp. 4	260	3,5	157,72
Exp. 5	225	2	150,24
Exp. 6	225	2	153,33
Exp. 7	225	2	150,17
Exp. validação	225	2	152,50

É interessante observar que, nos dois experimentos nos quais é aplicada a mais alta temperatura (exp. 2 e 4), obtiveram-se as duas mais altas massas molares, como resultado da maior evaporação do ácido oléico. Ainda assim, a maior parte da acidez presente no destilado é mesmo formada por ácido caprílico,

dada a proximidade com a massa molar do ácido caprílico puro (que é igual a 144,22 g/gmol).

No sistema graxo já processado, também foram encontrados valores de acidez variáveis. Neste caso, considerando-se a evaporação da maior parte do ácido caprílico tanto durante a fase de aquecimento quanto na fase de *stripping*, conforme mostra a Tabela 5.3, foi razoável admitir que a acidez restante no óleo processado fosse de natureza predominantemente oléica.

A verificação desta hipótese foi feita através da comparação entre quantificação da acidez adicionada e a acidez recolhida ao término de cada experimento dos sistemas-modelos A e C. Uma vez que a porcentagem de acidez no destilado foi determinada (através da titulação e das massas molares), foi possível calcular a massa (em gramas) de acidez recolhida no destilado. Uma vez conhecida a fração mássica de ácido caprílico nos destilado (resultado advindo da caracterização) e a massa (em gramas) de acidez total recolhida, foi possível determinar a massa (em gramas) de ácido caprílico que foi volatilizado. A diferença entre o total de ácido caprílico adicionado e recolhido é apresentada na Tabela 5.6 o que comprova que, em todos os experimentos, a maior parte da acidez caprílica adicionada é evaporada durante a realização do experimento, restando no vaso de reação uma acidez predominantemente oléica.

Tabela 5.6. Quantificação da acidez artificial adicionada e recolhida

	Acidez caprílica adicionada (g)	Acidez recolhida no destilado (g)	% ácido caprílico no destilado	Ácido caprílico volatilizado (g)	Ácido caprílico restante (g)
Exp. 1	27,02	25,17	99,08	24,94	2,08
Exp. 2	27,02	31,68	83,81	26,55	0,47
Exp. 3	27,01	20,51	95,08	19,50	7,51
Exp. 4	27,05	25,78	81,98	21,13	5,92
Exp. 5	27,05	23,92	91,46	21,88	5,17
Exp. 6	27,03	30,70	87,46	26,85	0,18
Exp. 7	27,00	26,64	91,55	24,39	2,61
Exp. validação	27,00	30,05	88,53	26,60	0,40

Os experimentos 3, 4 e 5, nos quais foram recolhidas as menores massas de acidez caprística apresentaram também os maiores valores de desvio médio relativo no balanço de massa da acidez, conforme será mostrado na seção 5.5.

As Tabelas 5.7 e 5.8 trazem, respectivamente, os resultados para a primeira resposta do planejamento (acidez do óleo após o processamento) dos sistemas-modelos A e B. Esta acidez foi analisada na amostra recolhida aos 60 minutos, imediatamente após o término do *stripping*, e está expressa em ácido oléico.

Tabela 5.7. Acidez do Sistema-modelo A após processamento

Experimento	T (°C)	% vapor	Acidez final (%)
1	190	0,5	0,85 ± 0,01
2	260	0,5	0,14 ± 0,01
3	190	3,5	0,78 ± 0,01
4	260	3,5	0,22 ± 0,01
5	225	2,0	0,56 ± 0,01
6	225	2,0	0,50 ± 0,01
7	225	2,0	0,62 ± 0,01

Tabela 5.8. Acidez do sistema-modelo B após processamento

Experimento	T (°C)	% vapor	Acidez final (%)
1	190	0,5	3,23 ± 0,02
2	260	0,5	0,14 ± 0,01
3	190	3,5	2,60 ± 0,02
4	260	3,5	0,12 ± 0,01
5	225	2,0	2,19 ± 0,02
6	225	2,0	2,11 ± 0,01
7	225	2,0	2,27 ± 0,03

Pode-se observar que apenas nos experimentos realizados a 260 °C o limite de 0,3 % expressos em ácido oléico foi atingido, conforme recomendado pela ANVISA (norma RDC n° 270 de 22 de setembro de 2005). Tal fato foi decisivo para a escolha dos pontos nos quais foram realizados os experimentos de validação. Entretanto, temperaturas acima de 250 °C são evitadas industrialmente devido à uma maior formação de isômeros *trans* (SCHWARZ, 2000b).

Os efeitos das variáveis independentes (temperatura e vazão de vapor) na resposta acidez foram analisados através do software STATISTICA® e os resultados para os sistemas-modelos A e B encontram-se nas Tabelas 5.9 e 5.10, nas quais os valores estatisticamente significativos estão em negrito.

Tabela 5.9. Efeito das variáveis na acidez final do sistema A, a 95% de confiança.

	Efeito	Erro Puro	p-valor
Média	0,270	0,013	0,002
Temperatura	-0,330	0,035	0,011
Vazão de vapor	0	0,035	1
Temp. X %vapor	0,040	0,035	0,372

*R² = 0,964

Tabela 5.10. Efeito das variáveis na acidez final do sistema B, a 95% de confiança.

	Efeito	Erro Puro	p-valor
Média	1,810	0,030	0,000
Temperatura	-2,790	0,080	0,001
Vazão de vapor	-0,330	0,080	0,056
Temp. X %vapor	0,310	0,080	0,062

R² = 0,911

Em ambos os casos apenas a temperatura mostrou-se estatisticamente significativa a 95% de confiança. A vazão de vapor e a interação entre as duas variáveis não foram estatisticamente significativas em nenhum dos dois sistemas-modelos. Conforme era esperado, a temperatura teve grande influência na resposta acidez, uma vez que o aumento da temperatura em uma mesma vazão de vapor causou quedas muito mais drásticas na acidez final do sistema graxo (tanto no sistema-modelo A quanto no B).

No caso do sistema-modelo B, os p-valores tanto da vazão de vapor quanto da interação aproximam-se do limite de confiança e, se fosse possível ajustar o modelo, seriam considerados como estatisticamente significativos. Outro ajuste que poderia ser feito seria a redução do limite de confiança para 90 %, o que faria de todas as variáveis estatisticamente significativas.

No primeiro sistema-modelo nem a vazão de vapor, nem a interação entre as variáveis sequer se aproximam do limite de confiança, sendo nitidamente não

significativas na resposta. Esse fato é justificável perante o que foi observado em todos os experimentos que continham ácido caprílico como acidez principal. Devido à sua alta volatilidade, a maior parte do conteúdo em ácido caprílico evaporava antes do início do *stripping* em uma faixa de temperatura compreendida entre 160-170 °C, conforme mostrado na Figura 5.2. Sendo assim, o principal fator que interferiu na volatilização da acidez não foi a porcentagem de vapor e sim, a temperatura.



Figura 5.2. Amostra volatilizada recolhida no condensador durante experimento do sistema-modelo A, antes da injeção de vapor.

5.3.2. Perda de Óleo Neutro (PON)

As Tabelas 5.11 e 5.12 trazem, respectivamente, os resultados para a segunda resposta do planejamento (perda de óleo neutro) dos sistemas-modelos A e B. A perda foi calculada a partir do destilado oleoso recolhido, considerando a diferença entre a massa total e os resultados das análises de água e acidez.

Tabela 5.11. Perda de óleo neutro do Sistema-modelo A após processamento

Experimento	T (°C)	% vapor	PON (%)
1	190	0,5	0,19
2	260	0,5	6,84
3	190	3,5	0,92
4	260	3,5	6,68
5	225	2,0	1,47
6	225	2,0	0,74
7	225	2,0	0,54

Tabela 5.12. Perda de óleo neutro sistema-modelo B após processamento

Experimento	T (°C)	% vapor	PON (%)
1	190	0,5	0,06
2	260	0,5	7,53
3	190	3,5	0,17
4	260	3,5	13,59
5	225	2,0	0,58
6	225	2,0	0,67
7	225	2,0	0,51

A presença da tricaprilina, um triglicerídeo com uma relativamente baixa massa molar (470,69 g/gmol frente 885,45 g/gmol da trioleína) fez com que, nos experimentos de maior temperatura, a perda de óleo neutro alcançasse valores extremamente elevados, próximos ou até mesmo superiores a 10 %.

Uma vez que não existe na natureza um óleo vegetal predominantemente rico em acidez e triglicerídeos caprílicos, a comparação dos resultados foi feita com o trabalho de Petrauskaitè et. al. (2000), que utilizou um óleo láurico (óleo de coco) em seus experimentos. Os autores relatam valores máximos para perdas de óleo neutro iguais a 1,28 %, sendo que as condições mais elevadas de temperatura e porcentagem de vapor aproximam-se das condições do ponto central utilizado nestes planejamentos.

Apesar de não representarem um sistema real, os resultados encontrados tiveram utilidade prática, facilitando as análises (devido à quantidade de amostra gerada) e testando a ferramenta de simulação em uma condição adversa.

Os efeitos das variáveis independentes (temperatura e vazão de vapor) na resposta perda de óleo neutro foram também analisados através do software

STATISTICA® e os resultados para os sistemas-modelos A e B encontram-se nas Tabelas 5.13 e 5.14, nas quais os valores estatisticamente significativos estão marcados em negrito.

Tabela 5.13. Efeito das variáveis na PON do sistema A, a 95% de confiança.

	Efeito	Erro Puro	p-valor
Média	2,480	0,190	0,006
Temperatura	6,210	0,490	0,006
Vazão de vapor	0,280	0,490	0,621
Temp. X Vvapor	-0,440	0,490	0,461

*R² = 0,735

Tabela 5.14. Efeito das variáveis na PON do sistema B, a 95% de confiança.

	Efeito	Erro Puro	p-valor
Média	3,180	0,029	0,000
Temperatura	5,080	0,038	0,000
Vazão de vapor	1,480	0,038	0,001
Temp. X V.vapor	1,450	0,038	0,001

*R² = 0,764

Em ambos os casos, novamente a temperatura foi estatisticamente significativa a 95 % de confiança. No sistema-modelo B a vazão de vapor e a interação entre as duas variáveis também foram significativas. Resultados similares podem ser observados no trabalho experimental de Petrauskaitè et. al. (2000) e nas simulações realizadas por Ceriani e Meirelles (2004a).

As Tabelas 5.13 e 5.14 mostram um valor baixo para o coeficiente de determinação R². Isso significa que o modelo linear apresentado não representa bem os resultados experimentais obtidos, ou seja, a superfície de resposta apresenta alguma curvatura que somente poderia ser detectada através da realização de um planejamento completo, ou seja, com a inclusão dos pontos axiais. Entretanto essa alternativa tornou-se inviável devido ao alto custo da matéria-prima utilizada. A solução encontrada foi a utilização de uma ferramenta do software STATISTICA®, que simula a curvatura da superfície, como se houvesse sido feito o planejamento completo, para a verificação do modelo; em

ambos os casos o coeficiente de determinação tornou-se maior do que 0,99. Esta análise foi feita com a ajuda da Prof.^a Dra. Maria Isabel Rodrigues (DEA/FEA/Unicamp) e mostra que os baixos valores de R^2 apresentados não referem-se a erros no experimento ou nas análises, e sim, a uma curvatura na superfície de resposta que não é bem ajustada pelo modelo linear.

5.4. Experimentos de validação

A análise dos resultados dos dois planejamentos fatoriais permitiu a escolha dos pontos considerados ótimos para cada um dos casos, nos quais foram realizados os experimentos de validação. A construção dos sistemas-modelos C e D deu-se de maneira análoga à construção dos sistemas A e B, com a inclusão de 1 g de α -tocoferol (1110 ppm) ao sistema imediatamente antes do processamento.

O sistema-modelo C foi composto pela mesma proporção do sistema-modelo A, tendo o ácido caprílico como acidez principal, totalizando 4 % em massa. A Tabela 5.15 mostra os resultados para acidez (expressa em ácido oléico) e teor de α -tocoferol no óleo imediatamente antes do *stripping* (considerado o ponto inicial) e ao longo do tempo. As condições operacionais escolhidas para este sistema foram as mesmas do ponto central (225 °C e 2 % de vapor), uma vez que qualquer óleo com estas características não seria processado em condições demasiadamente drásticas.

Tabela 5.15. Resultados para acidez e teor de tocoferóis – sistema-modelo C

Amostra	inicial	20 min.	40 min.	60 min.	80 min.
Acidez (%)	1,04 ± 0,04	0,85 ± 0,03	0,66 ± 0,02	0,55 ± 0,01	0,44 ± 0,01
Tocoferóis (mg/Kg)	70,20 ± 0,10	72,70 ± 0,50	72,00 ± 0,50	71,30 ± 0,50	71,30 ± 0,80
PON (%)	---	---	---	---	0,92

É interessante observar que, aproximadamente, $\frac{3}{4}$ da acidez adicionada ao óleo é volatilizada antes do início da injeção de vapor, haja visto que o ponto

imediatamente antes do início do *stripping* já apresentou um valor de apenas 1 % de acidez. É notório também que os valores de acidez das amostras vão se aproximando, tendendo a uma estabilidade, ou seja, existe uma maior taxa de vaporização no início do processo que vai diminuindo ao longo do tempo.

Durante a fase de *stripping*, a concentração de tocoferóis permaneceu praticamente constante, sendo que as pequenas variações observadas estão embutidas no erro da análise.

O sistema-modelo D foi composto pela mesma proporção do sistema-modelo B, tendo o ácido oléico como acidez principal e totalizando 3,5 % em massa. A Tabela 5.16 mostra, analogamente, os resultados para acidez e teor de α -tocoferol. As condições operacionais escolhidas para este sistema foram as mais drásticas de temperatura (260 °C), de modo a garantir uma desacidificação eficiente, e mais brandas de vapor (0,5 %), a fim de não extrapolar perda de óleo neutro para valores demasiadamente inverossímeis.

Tabela 5.16. Resultados para acidez e teor de tocoferóis – sistema-modelo D

Amostra	inicial	20 min.	40 min.	60 min.	80 min.
Acidez (%)	0,23 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,16 ± 0,01
Tocoferóis (mg/Kg)	58,30 ± 0,10	59,10 ± 0,50	58,70 ± 0,50	59,10 ± 0,50	58,70 ± 0,50
PON (%)	---	---	---	---	10,59

Neste experimento também ocorreu volatilização da maior parte da acidez adicionada antes do *stripping*. O teor inicial de acidez de 3,5 % já havia caído para 0,23 % quando deu-se o início da injeção de vapor. Estes resultados mostram o perfil da acidez contida no sistema-modelo na etapa de estabilização, na qual a taxa de vaporização já é bem menor e apenas pequenas modificações são percebidas no sistema ao longo do tempo.

Os dois sistemas-modelos apresentaram comportamentos análogos em relação aos tocoferóis, ou seja, sua concentração ao longo do *stripping* também se manteve praticamente constante, apesar da redução da massa total contida no vaso de reação causada pela volatilização de parte da acidez. Entretanto, as

análises realizadas no sistema-modelo D (submetido à temperatura mais alta) revelam uma quantidade menor de α -tocoferol do que no sistema-modelo C, indicando a ocorrência de uma maior volatilização ou degradação do mesmo em função da temperatura.

De uma maneira geral, as análises quantitativas revelaram uma quantidade de α -tocoferol muito menor do que a inicial (1110 ppm), sendo que era esperado um resultado próximo deste valor.

Este fato levantou dúvidas a respeito da veracidade desta resposta como concentração de tocoferóis no sistema e a relação com a solubilidade do mesmo. Trabalho realizado com sistema real (óleo vegetal rico em tocoferóis) apresentou comportamento contrário, ou seja, uma baixa volatilização dos tocoferóis. Para uma melhor compreensão do problema, foi feito um experimento simples cujo objetivo era a verificação da solubilidade do α -tocoferol no sistema-modelo em questão. Uma amostra de 50 g do sistema-modelo C foi composta, para novas injeções no HPLC. A amostra foi colocada sob agitação durante 30 e 60 minutos à temperatura ambiente e mais 30 minutos sob aquecimento até 100 °C. Cada uma destas amostras foi recolhida, diluída através do mesmo procedimento anterior e injetadas no cromatógrafo. Todo este trabalho foi orientado pela dra. Silvana Aparecida Rocco (FCM/ Unicamp) e os resultados encontrados para a diluição das amostras encontram-se na Tabela 5.17.

Tabela 5.17. Resultados de quantificação do α -Tocoferol no sistema-modelo C.

	Concentração adicionada (mg/Kg)	Concentração medida (mg/Kg)
Amostra 30 minutos	1100	98,44 \pm 0,70
Amostra 60 minutos	1100	93,99 \pm 0,70
Amostra com aquecimento	1100	---*

*Não foi possível fazer a identificação dos picos

Estes resultados mostraram que a quantidade inicial prevista para compor o sistema-modelo era diferente da quantidade inicial que foi quantificada. A hipótese de degradação do α -Tocoferol revelaria um cromatograma com diversos picos

(subprodutos), o que não aconteceu. Desse modo, supôs-se ser uma questão de dificuldade de solubilizar o reagente no sistema em questão. A Figura 5.3 mostra, comparativamente, os cromatogramas do padrão quantitativo de α -tocoferol (a), do sistema-modelo C após 80 minutos de *stripping* (b), do sistema-modelo D após 80 minutos de *stripping* (c) e da amostra 30 minutos (que poderia ser considerada como amostra inicial), resultado do teste de solubilização (d):

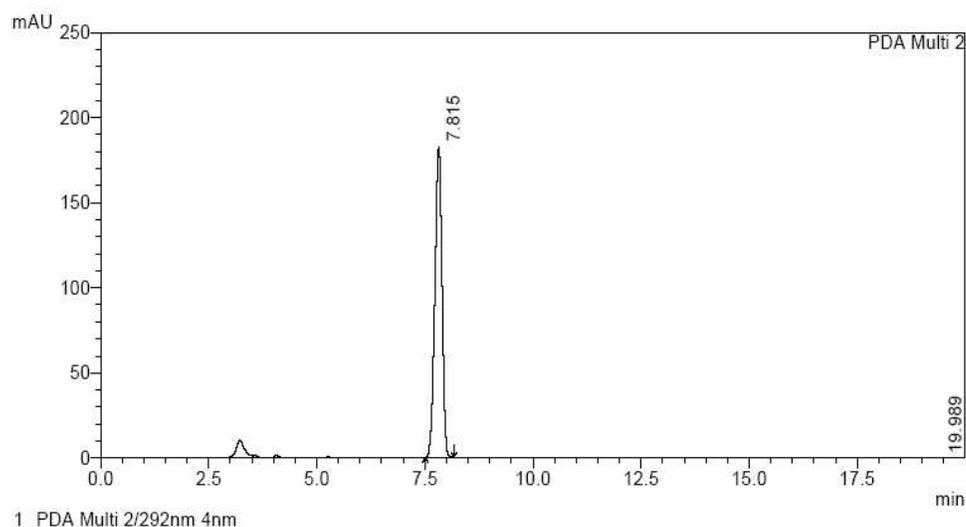


Figura 5.3a. Padrão quantitativo α -Tocoferol

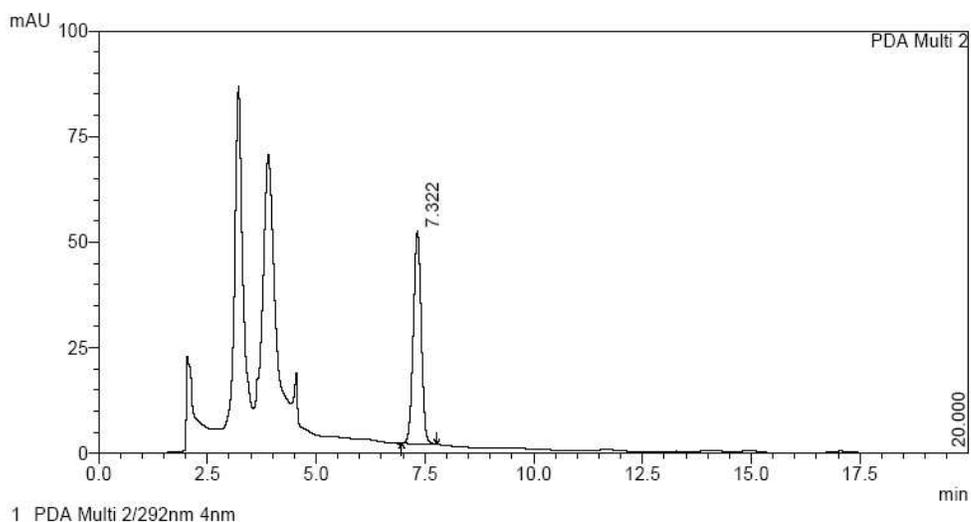


Figura 5.3b. Amostra 80 minutos sistema C

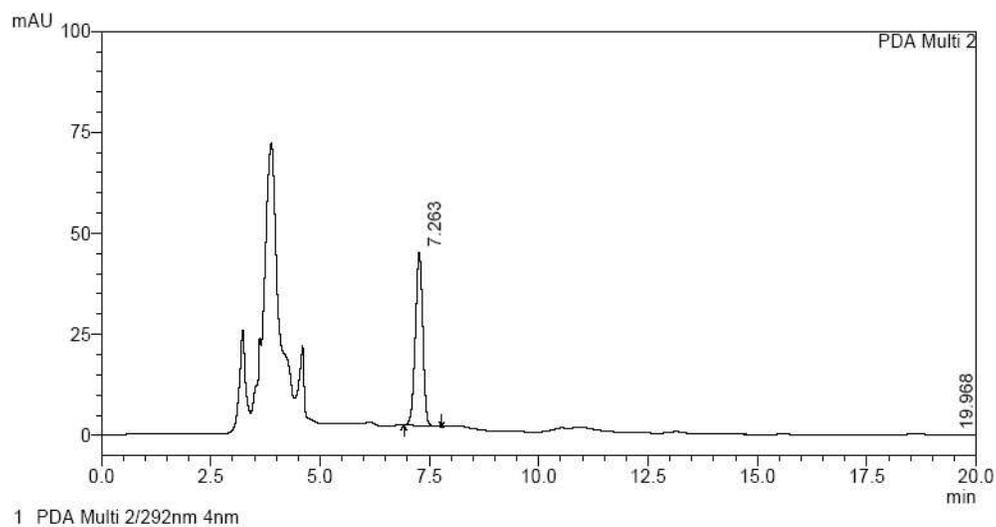


Figura 5.3c. Amostra 80 minutos sistema D

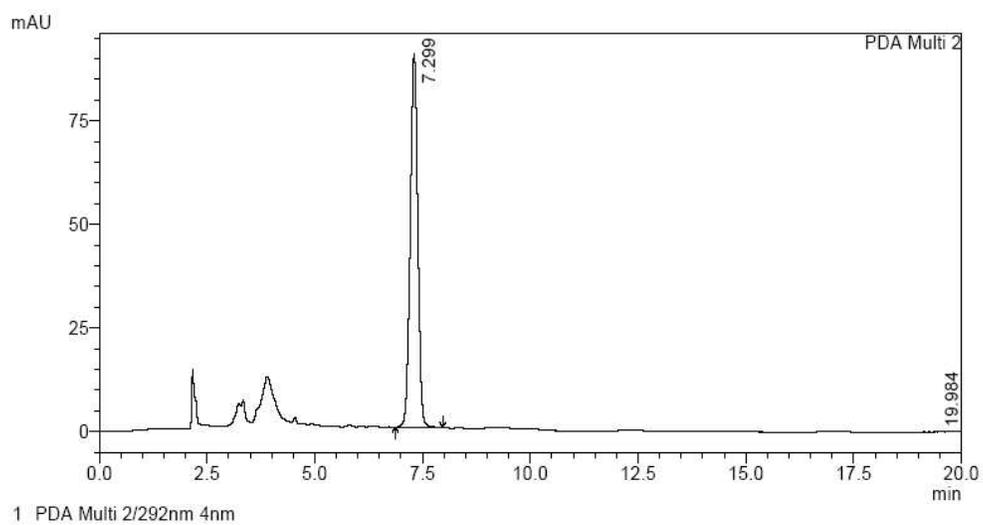


Figura 5.3d. Amostra inicial

Através destes cromatogramas, é possível observar a diferença de tamanho entre os picos inicial (d) e das amostras C e D (b e c), considerando que a mesma quantidade de amostra (20 μ L) foi injetada. A área destes picos foi comparada com a do padrão quantitativo a fim de determinar a concentração de tocoferol medida.

Em todos os cromatogramas foi observada uma área disforme antes do pico de interesse, formada por diversos picos sobrepostos. Este fato era esperado uma vez que as amostras injetadas não sofrem nenhum tipo de purificação, apenas diluição, conforme recomendado pelo método oficial. Como se trata de um sistema oleoso multicomponente, permanecem em solução compostos interferentes que são detectados pelo detector de arranjo de diodos (DAD) sem comprometer, porém, a quantificação desejada.

Na amostra que sofreu tratamento térmico não foi possível fazer a identificação do pico de interesse. Uma vez que esta não é uma metodologia oficial, supôs-se que o calor e a presença de oxigênio possam ter desencadeado uma série de reações de oxidação, uma vez que o cromatograma relativo a essa amostra não apresentou boa definição, conforme mostra a Figura 5.4.

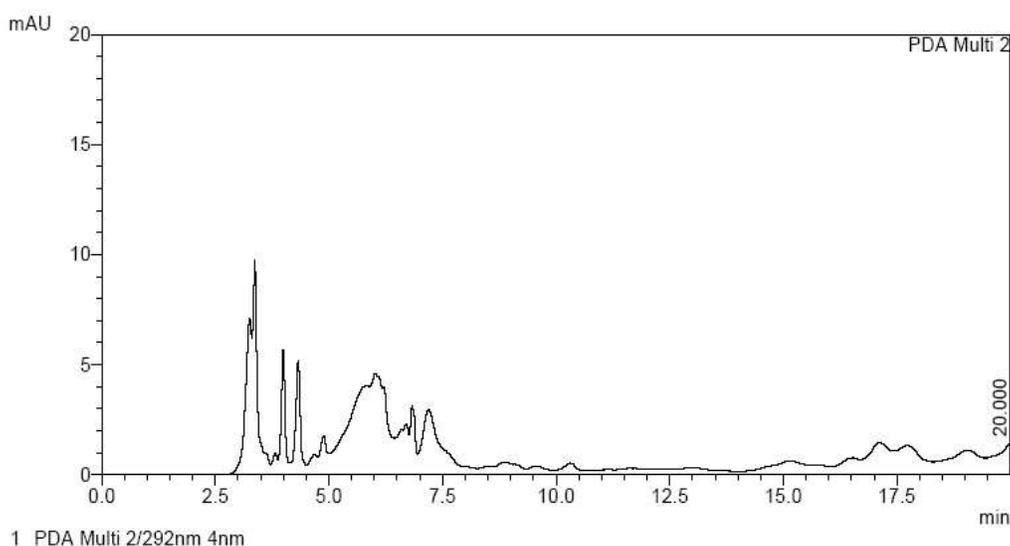


Figura 5.4. Amostra inicial tratada termicamente.

5.5. Qualidade dos experimentos – Balanços de massa

A Tabela 5.18 apresenta os resíduos dos experimentos dos dois planejamentos fatoriais e dos dois experimentos de validação. O cálculo dos resíduos foi realizado considerando-se os valores totais de entrada e saída, demonstrados pelo balanço de massa global (Res. global), os valores totais em base livre de água (Res. global*) e considerando-se três componentes do sistema: a acidez (Res. acidez), a água (Res. água) e a porção triglicéridica (Res. TAG).

Tabela 5.18. Resíduos experimentais.

Sistema A	Res. acidez (g)	Res. água (g)	Res. TAG (g)	Res. global (g)	Res. global* (g)
Exp. 1	0,41	4,17	4,89	8,16	3,99
Exp. 2	-0,91	4,00	7,61	9,18	5,18
Exp. 3	4,67	3,98	8,48	15,77	11,79
Exp. 4	4,36	2,88	17,83	22,01	19,13
Exp. 5	3,17	3,66	0,84	6,65	2,99
Exp. 6	-3,08	7,59	6,91	10,04	2,45
Exp. 7	-0,01	8,29	21,54	29,24	20,95
Sistema B					0
Exp. 1	2,08	4,44	1,45	7,88	3,44
Exp. 2	1,15	4,07	16,29	19,81	15,74
Exp. 3	6,11	6,49	-1,22	11,05	4,56
Exp. 4	0,29	8,32	22,26	30,17	21,85
Exp. 5	3,39	8,34	16,23	28,60	20,26
Exp. 6	3,40	6,08	15,37	25,93	19,85
Exp. 7	3,48	8,08	1,28	13,08	5,00
Validação					0
Sistema C	-2,34	12,30	7,85	16,81	4,51
Sistema D	-1,24	5,90	5,91	8,84	2,94

A partir dos resíduos, foram calculados os desvios médios relativos (DMR) à massa de entrada para cada caso, cujos resultados estão apresentados na Tabela 5.19.

Tabela 5.19. Desvios médios relativos experimentais

Sistema A	DMR acidez (%)	DMR água (%)	DMR TAG (%)	DMR global (g)	DMR global* (g)
Exp. 1	1,29	90,25	0,57	0,90	0,44
Exp. 2	-2,85	84,82	1,10	1,02	0,56
Exp. 3	14,64	13,36	1,03	1,70	1,29
Exp. 4	13,66	9,97	2,25	2,37	2,11
Exp. 5	9,93	21,54	0,19	0,73	0,33
Exp. 6	-9,65	42,12	0,97	1,09	0,27
Exp. 7	-0,02	47,34	2,58	3,19	2,33
Sistema B					
Exp. 1	6,49	96,14	0,17	0,87	0,38
Exp. 2	3,60	89,72	1,88	2,19	1,75
Exp. 3	19,14	20,56	-0,14	1,20	0,44
Exp. 4	0,92	26,80	2,57	3,24	2,41
Exp. 5	10,58	43,61	1,87	3,11	2,25
Exp. 6	10,62	33,19	1,77	2,83	2,21
Exp. 7	10,85	45,72	0,15	1,43	0,55
Validação					
Sistema C	-11,47	51,26	1,06	1,82	0,50
Sistema D	-3,87	91,87	0,68	0,98	0,32

Os baixos valores encontrados no desvio global e do componente TAG revelam o cuidado com que todos os experimentos foram conduzidos e a preocupação no recolhimento das amostras após o experimento e na quantificação de pequenas quantidades aderidas às paredes dos recipientes.

Maiores desvios foram encontrados em relação à acidez do óleo, uma vez que estes tendem a assumir valores maiores quanto menor for a quantidade do composto. Apesar de todo o cuidado, um problema pode ser a causa dos maiores desvios encontrados: a absorção de parte da acidez volatilizada pela bomba de vácuo (nos experimentos com desvio positivo de acidez, ou seja, uma acidez inicial maior do que a recolhida ao final do experimento). Nos experimentos com maior desvio, observa-se um maior recolhimento de destilado, (seja pela maior vazão de vapor, seja pela maior temperatura), o que leva a crer que, quanto maior a volatilização, maior a possibilidade de erros demonstrados pelo balanço de acidez.

Alguns experimentos apresentaram desvio negativo, ou seja, a quantidade de acidez recolhida ao final do experimento foi maior do que a acidez adicionada

no início. Estes erros devem-se, provavelmente, a erros de pesagem e titulação e na forma de quantificação mássica do teor total de acidez. Existe ainda alguma possibilidade de se gerar acidez adicional por hidrólise de TAGs, o que tende a ocorrer principalmente no caso das maiores temperaturas.

Já o balanço de água apresentou desvios muito altos, chegando até aproximadamente 92 % e interferindo, inclusive, no balanço global (daí a decisão de se fazer um balanço global em base livre de água). Essa grande perda de água é facilmente explicada pela sua volatilidade, muito mais alta que a dos demais componentes. Dessa forma, nas temperaturas e pressões utilizadas nos experimentos, toda a água presente no sistema está sob a forma de vapor. Portanto, uma parcela da água não se condensa, mesmo após a passagem pelo condensador em banho de 2 °C, uma vez que, segundo Sandler (1989), a pressão de vapor da água a 2 °C é de 5,29 mmHg. Essa água passa para a bomba de vácuo em função do alto vácuo utilizado. Além disso, outra parte da água que é injetada no sistema fica sob a forma de vapor na serpentina e vai para o ambiente durante a primeira fase de quebra do vácuo do sistema, quando esta é colocada novamente em contato com o ambiente. Uma terceira parte de água é perdida durante a segunda parte da quebra do vácuo, quando o vaso de reação entra em contato com o ambiente.

5.6. Simulação computacional

5.6.1. Planejamentos fatoriais

Os resultados experimentais para a acidez e perda de óleo neutro (e o perfil de acidez para os sistemas-modelos C e D) foram comparados com aqueles gerados pelo programa de simulação. As Figuras 5.5 e 5.6 apresentam os valores de acidez gerados pela simulação dos planejamentos fatoriais (experimentos 1 a

7) para os sistemas-modelos A e B, respectivamente, e os valores obtidos nos experimentos de desacidificação:

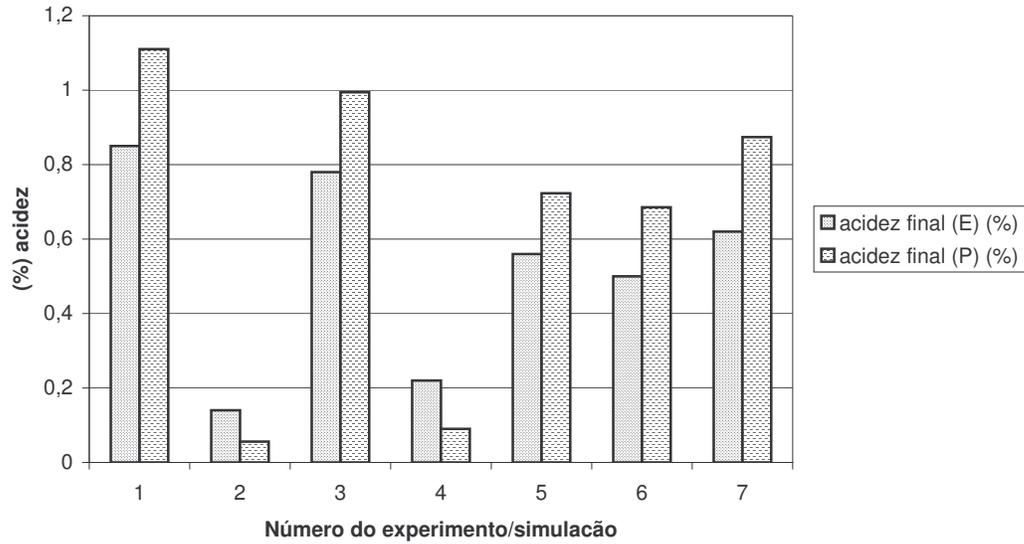


Figura 5.5. Comparação entre valores de acidez gerados pela simulação (P) e experimentais (E) – Sistema A

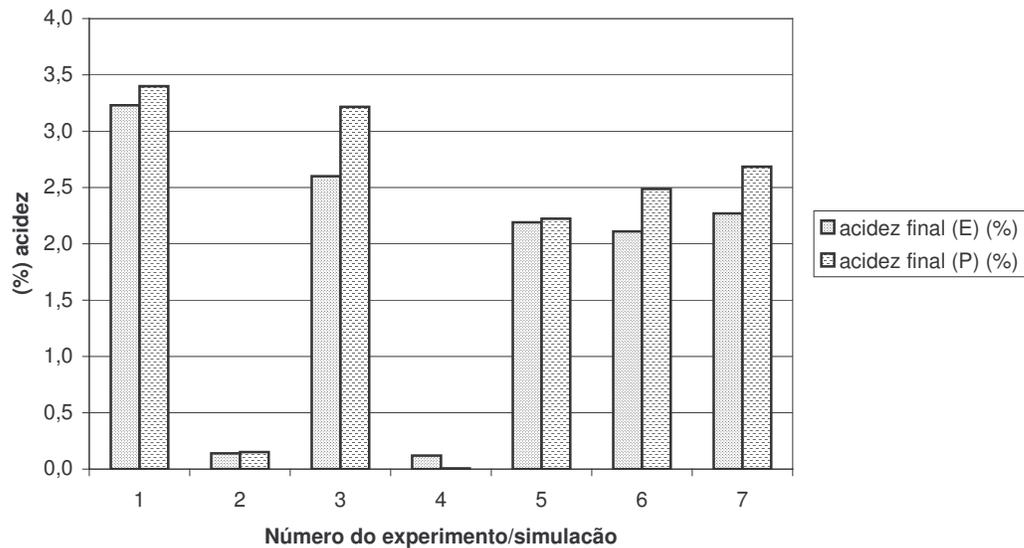


Figura 5.6 Comparação entre valores de acidez gerados pela simulação (P) e experimentais (E) – Sistema B

De uma maneira geral, os resultados das simulações para a acidez final foram, em valores absolutos, próximos aos valores obtidos nos experimentos e, que esta proximidade foi maior no sistema B. É possível que a predição da volatilidade relativa dos ácidos graxos de menor massa molar esteja sendo subestimada pelo modelo adotado no programa de simulação.

É curioso notar que nos experimentos de número 1, 3, 5, 6 e 7 (menores temperaturas e pontos centrais), os resultados de acidez final gerados pelo programa de simulação foram maiores do que aqueles encontrados experimentalmente. Já nos experimentos de maior temperatura (260 °C), os resultados obtidos pelo programa para a acidez final foram menores do que os valores obtidos experimentalmente. Neste caso, a influência da volatilidade dos triacilgliceróis pode ter sido a justificativa desta diferença. Além disso, levantou-se a hipótese de hidrólise dos triacilgliceróis, uma vez que o programa de simulação não considera este efeito nos cálculos. Semelhante comportamento pode ser observado no trabalho de Ceriani e Meirelles (2004a) para a simulação do processo de desacidificação por via física do óleo de coco; nos experimentos em que foram aplicadas as mais drásticas condições de temperatura, o resultado de acidez final do óleo após o processamento gerado pelo programa de simulação era bem menor do que o encontrado experimentalmente por Petrauskaitè et. al (2000).

As Figuras 5.7 e 5.8 ao lado apresentam uma comparação entre os valores de perda de óleo neutro gerados pela simulação dos planejamentos fatoriais (experimentos 1 a 7) para os sistemas-modelos A e B, respectivamente, e os valores obtidos nos experimentos:

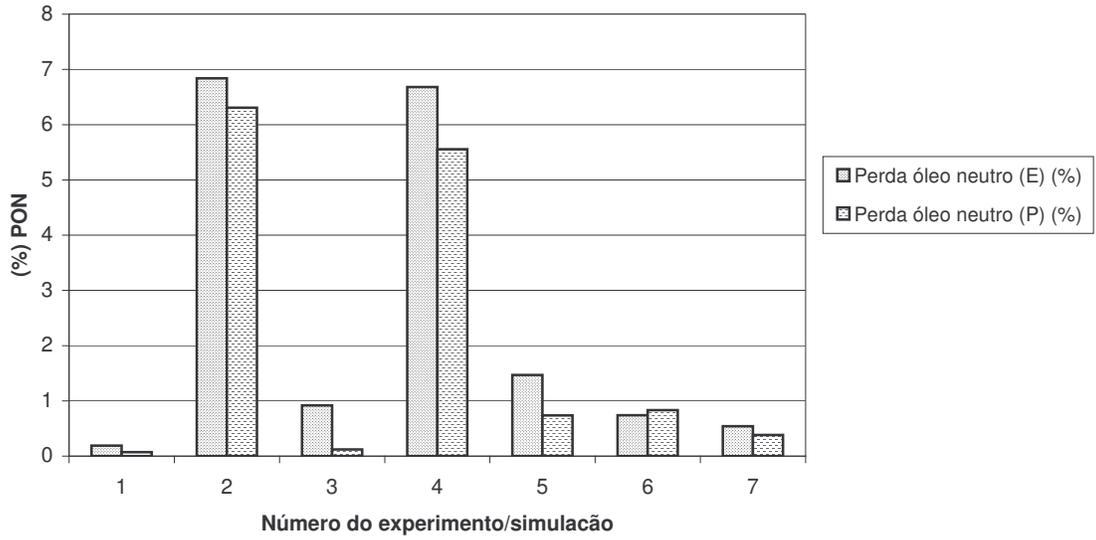


Figura 5.7. Comparação entre valores de PON gerados pela simulação (P) e experimentais (E) – Sistema A

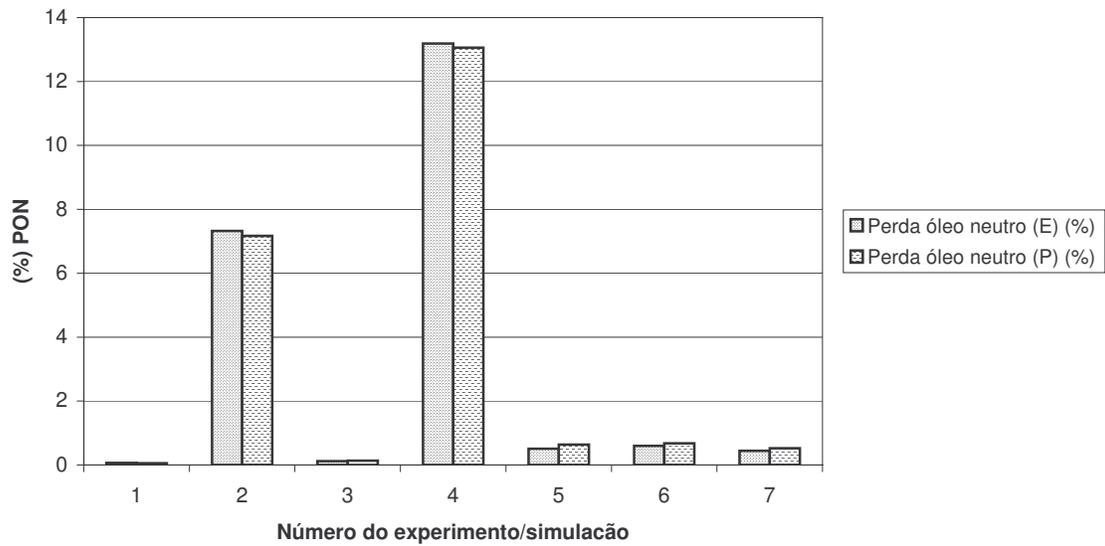


Figura 5.8. Comparação entre valores de PON preditos (P) e experimentais (E) – Sistema B

De uma maneira geral, os resultados das simulações para a perda de óleo neutro foram, em valores absolutos e relativos, bastante próximos aos valores obtidos nos experimentos e, que esta proximidade foi muito maior no sistema B.

É interessante ressaltar que a taxa de vaporização nas simulações foi fixada pela massa de destilado formada durante os experimentos. Desta forma, a soma das massas dos triacilgliceróis e da acidez do destilado é a mesma nos dois casos (experimental e simulação), ou seja, apenas a composição varia como resultado da volatilidade dos compostos predita pela modelagem adotada no programa.

Sendo assim, com o intuito de avaliar as massas de acidez e de triacilgliceróis no destilado e sua respectiva composição, os resultados experimentais e da simulação, e seus respectivos resíduos foram comparados e avaliados, conforme mostrado na Tabela 5.20.

Tabela 5.20. Comparação entre massas de TAG e AGL no destilado – valores experimentais (e) e preditos (p).

Sistema A	AGL (g)			TAG (g)		
	(e)	(p)	Res.	(e)	(p)	Res.
Exp. (1)	25,78	27,00	-1,22	1,87	0,65	1,22
Exp. (2)	30,52	35,76	-5,24	61,91	56,67	5,24
Exp. (3)	20,62	27,67	-7,05	8,08	1,10	6,98
Exp. (4)	23,87	35,46	-11,59	61,40	49,93	11,47
Exp. (5)	23,05	30,02	-6,97	13,51	6,62	6,89
Exp. (6)	29,54	30,36	-0,82	8,26	7,49	0,77
Exp. (7)	25,91	28,74	-2,83	6,19	3,43	2,76
Sistema B						
Exp. (1)	1,24	1,30	-0,06	0,56	0,50	0,06
Exp. (2)	29,82	31,18	-1,36	65,85	64,48	1,37
Exp. (3)	2,92	2,92	0	1,07	1,19	-0,12
Exp. (4)	30,84	32,39	-1,55	118,89	117,42	1,47
Exp. (5)	9,66	8,64	1,02	4,59	5,74	-1,15
Exp. (6)	10,33	9,81	0,52	5,35	6,09	-0,74
Exp. (7)	8,53	7,96	0,57	3,98	4,69	-0,71

É possível observar que, em média, os valores gerados pelo programa de simulação são maiores do que os experimentais para a presença de acidez no destilado e menores para a presença de triacilgliceróis. Este fato indica uma possível inacurácia na predição da volatilidade relativa destas frações. Note que, no caso do sistema B (acidez oléica) os resíduos (em gramas) foram muito menos expressivos, indicando uma boa aproximação do resultado real pelo programa de simulação. Outra hipótese levantada seria a ocorrência de hidrólise, uma vez que as maiores diferenças referem-se às mais altas temperaturas empregadas.

Uma vez que os sistemas-modelos A e C tiveram os seus destilados graxos caracterizados, conforme apresentado na Tabela 5.3, decidiu-se retirar a mesma informação do programa de simulação, para verificar sua capacidade de prever não só a massa esperada, mas também o perfil de acidez. Os resultados encontram-se nas Tabelas 5.21 e 5.22. Para melhor visualização dos resultados, as tabelas foram separadas de acordo com a classificação do tipo de acidez: a Tabela 5.21 apresenta os valores para acidez saturada enquanto a Tabela 5.22 apresenta os de acidez insaturada:

Tabela 5.21. Comparação entre as frações mássicas da acidez saturada contida nos destilados graxos (sistemas A e C) – valores experimentais (e) e preditos (p).

	C8:0		C14:0		C16:0		C18:0	
	(e)	(p)	(e)	(p)	(e)	(p)	(e)	(p)
Exp. 1	99,08	98,41	0,08	0,14	0,23	0,15	0	0,03
Exp. 2	83,81	75,67	0,54	0,52	1,26	1,29	1,15	0,51
Exp. 3	95,08	97,42	0,24	0,22	0,73	0,24	0,25	0,04
Exp. 4	81,98	76,26	0,61	0,53	1,61	1,29	1,33	0,50
Exp. 5	91,46	89,94	0,37	0,50	1,14	0,80	0,25	0,19
Exp. 6	87,46	88,98	0,41	0,52	1,37	0,86	0,97	0,21
Exp. 7	91,55	93,97	0,36	0,37	1,13	0,51	0,26	0,11
Exp. validação	88,53	77,31	0,40	0,54	1,17	1,30	0,82	0,47

Tabela 5.22. Comparação entre as frações mássicas da acidez insaturada contida nos destilados graxos (sistemas A e C) – valores experimentais (e) e preditos (p).

	C16:1		C18:1*		C18:2	
	(e)	(p)	(e)	(p)	(e)	(p)
Exp. 1	--	0,14	0,45	0,99	0,12	0,14
Exp. 2	1,08	1,13	10,87	18,31	1,03	2,55
Exp. 3	0,37	0,22	2,82	1,61	0,39	0,24
Exp. 4	1,18	1,13	11,64	17,79	1,38	2,50
Exp. 5	0,74	0,73	5,16	6,85	0,69	1,00
Exp. 6	0,87	0,78	7,72	7,54	1,00	1,10
Exp. 7	0,73	0,46	5,07	4,00	0,71	0,59
Exp. validação	0,87	1,14	7,28	16,86	0,73	2,37

*Os valores experimentais para ácido oléico *cis* e *trans* foram somados

Analisando-se comparativamente as duas tabelas, é possível observar que nos dois experimentos onde a temperatura mais alta é empregada (experimentos 2 e 4, a 260 °C) e no experimento de validação (cujo tempo de *stripping* foi aumentado em 20 minutos) a mesma situação se repete: os resultados experimentais para acidez saturada no destilado são maiores do que os preditos. Já para os ácidos graxos insaturados ocorre o inverso. Embora os resultados sejam em geral bons, já que as mesmas tendências são observadas nos dados experimentais e simulados, o programa de simulação não foi capaz de prever muito bem a composição da acidez volatilizada nas condições mais extremas, predizendo uma maior evaporação da acidez insaturada do que o real.

A ferramenta de simulação computacional foi também utilizada a fim de prever como a massa molar média da acidez presente no óleo (no interior do vaso de reação) varia durante a realização do experimento. Este resultado foi importante como mais um meio de comprovar a tendência de comportamento da acidez do sistema-modelo A ao longo do tempo. Foram construídos dois gráficos (referentes aos sistemas-modelos A e B) considerando três experimentos distintos do planejamento fatorial: experimento 1, no qual a temperatura é mais branda, experimento 2, de temperatura mais alta e experimento 6, ponto central do planejamento. Além de apresentarem condições bastante distintas, nestes experimentos foram encontrados baixos desvios no balanço de acidez.

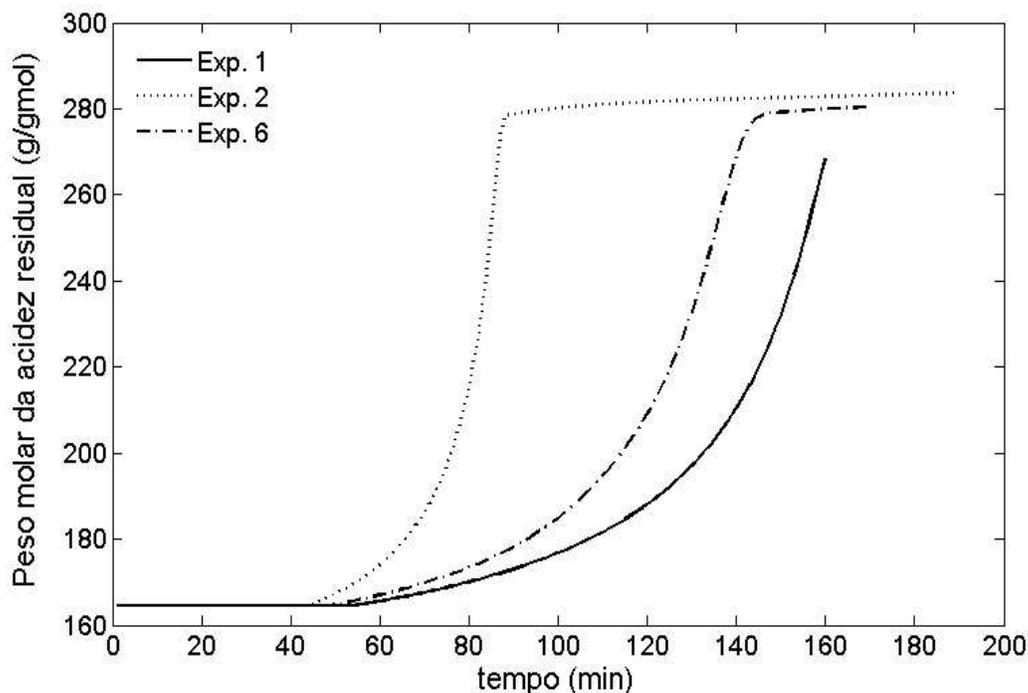


Figura 5.9. Simulação da variação do PM médio da acidez – sistema-modelo A

Através da simulação foi possível comprovar que, mesmo no experimento de temperatura mais branda, ao final do processo, a massa molar média da acidez presente no óleo se aproximou mais da massa molar do ácido oléico (que é igual a 282,47 g/gmol). Estes valores condizem com os apresentados na Tabela 5.5, que mostram a volatilização da maior parte de acidez caprílica presente. No início do experimento, é possível observar que a massa molar média da acidez é bem mais próxima da massa molar do ácido caprílico puro (que é igual a 144,22 g/gmol).

A Figura 5.2 foi construída considerando-se os mesmos experimentos, porém utilizando os dados de simulação do sistema-modelo B. Nestes casos, a variação da massa molar da acidez foi muito menor, uma vez que era constituída de ácido oléico comercial (com pureza de 72,5 %) e da acidez proveniente da trioleína comercial.

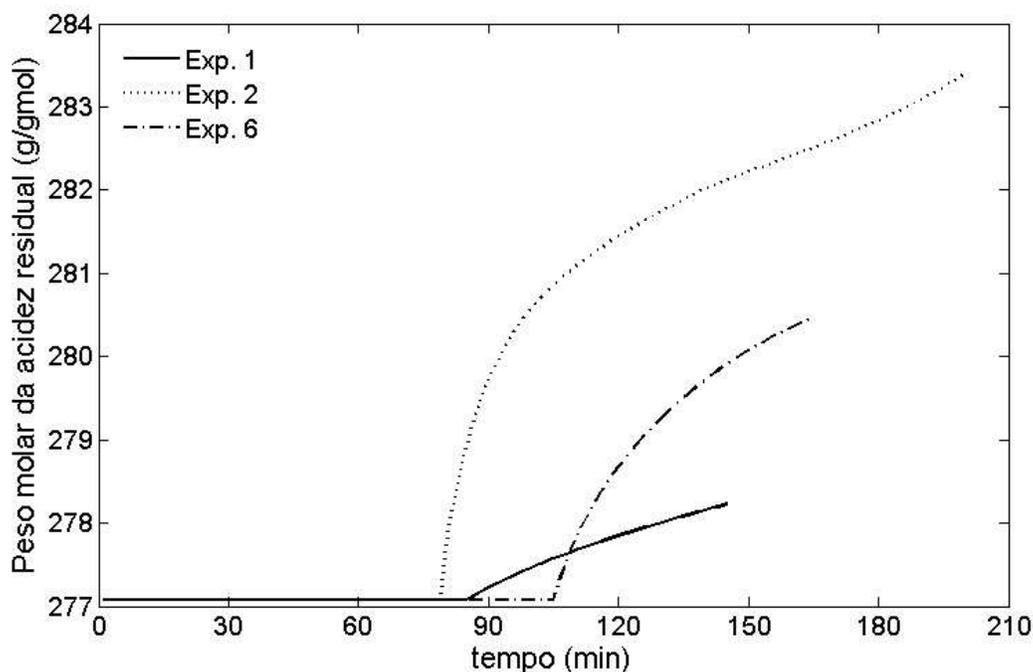


Figura 5.10. Simulação da variação do PM médio da acidez – sistema-modelo B

A realização dos experimentos de validação, nos quais amostras foram retiradas ao longo do tempo, permitiram testar mais fortemente a ferramenta de simulação utilizada neste trabalho. Os resultados estão discutidos a seguir.

5.6.2. Experimentos de validação

A Figura 5.11 apresenta os perfis da resposta acidez gerada pela simulação computacional para o sistema-modelo C e sua comparação com os 5 pontos experimentais analisados (início da injeção de vapor e mais 4 amostras recolhidas em intervalos de 20 minutos). Para a construção da curva mostrada na Figura 5.11, os perfis da acidez gerada pela simulação foram expressos considerando-se a massa molecular média dos ácidos graxos presentes. Os pontos experimentais estão expressos em ácido oléico.

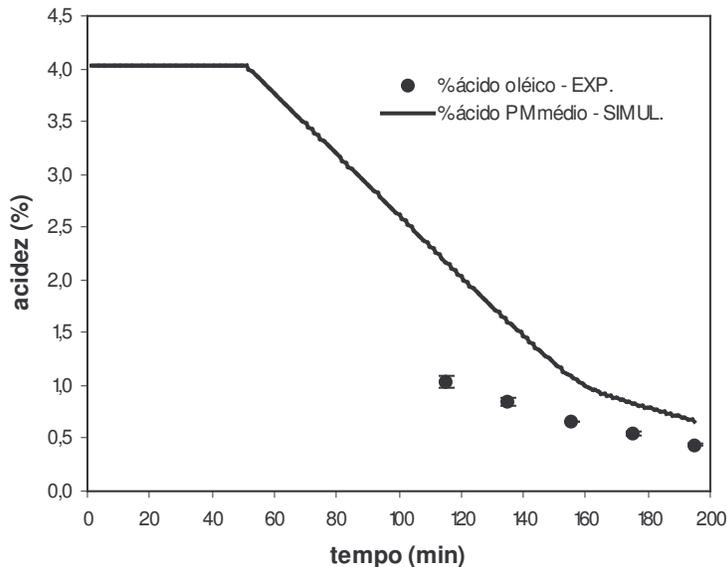


Figura 5.11. Comparação entre perfis de acidez preditas e pontos experimentais – sistema C

A análise do gráfico revela que a suposição de taxa de vaporização constante adotada no programa de simulação limita a sua capacidade preditiva. A simulação considera uma taxa de evaporação constante (em moles vaporizados) a partir do momento em que a temperatura de ebulição da mistura é atingida. De fato, durante a realização dos experimentos foi observada uma alta taxa de vaporização no início que resulta em uma queda brusca na acidez no início do processo seguido por uma redução gradual na inclinação da curva. Entretanto, pode-se observar que, nos últimos pontos, a simulação gerou resultados próximos aos encontrados nos experimentos.

A Figura 5.12 apresenta, analogamente, a comparação entre o perfil de acidez gerado pelo programa de simulação e os pontos experimentais no sistema-modelo D.

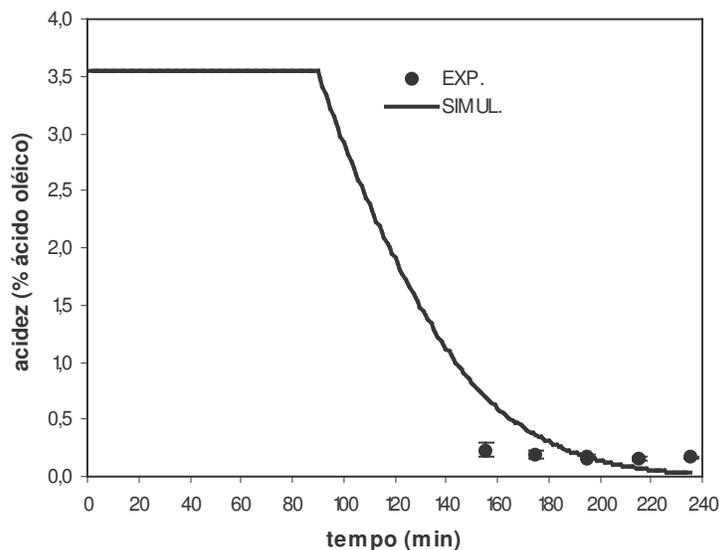


Figura 5.12. Comparação entre perfis de acidez preditas e pontos experimentais – sistema D

Na predição dos valores de acidez relativos ao sistema-modelo D, o programa também subestimou a volatilização dos AGL no início do processo, haja visto que os valores experimentais medidos já apresentavam pouca variação entre si, mesmo no início da injeção de vapor (primeiro ponto experimental).

Em ambos os casos, a simulação conseguiu prever com razoável proximidade os resultados finais. A melhor descrição do caminho do processo poderá ser feita com a inserção do balanço de energia no programa de simulação e, conseqüentemente, na predição de uma taxa de vaporização variável, o que poderá contribuir para menores desvios em trabalhos futuros.

A seguir, são apresentados os resultados comparativos de perda total de óleo neutro gerada pela simulação e experimentalmente para os sistemas-modelos C e D, na Tabela 5.23.

Tabela 5.23. Comparação da resposta PON predita e experimental – sistemas C e D

% PON	Simulação	Experimento	DA ^a	DMR ^b
Sistema-Modelo C	0,88	0,92	0,04	4,35
Sistema-modelo D	10,50	10,59	0,09	0,85

$$a. DA = (\text{experimental} - \text{simulação}) \quad b. DMR = 100 \cdot \frac{(\text{experimental} - \text{simulação})}{\text{experimental}}$$

A resposta perda de óleo neutro para a simulação dos experimentos de validação ficou bastante próxima do real, como demonstram os valores dos desvios. Em ambos os casos, os valores gerados pelo programa ficaram menores do que os experimentais, o que também foi constatado em muitos experimentos dos planejamentos fatoriais.

O teor de tocoferóis também foi avaliado ao longo do tempo. Entretanto, uma vez que foi encontrado o problema da solubilidade do α -tocoferol no sistema em questão e apenas uma quantidade bem inferior aos 1110 ppm foi identificada, a comparação entre valores gerados pelo programa de simulação e experimentais não foi possível. As Tabelas 5.24 e 5.25 apresentam os valores experimentais e da simulação para a resposta concentração de tocoferóis:

Tabela 5.24. Comparação da resposta tocoferóis predita e experimental – sistema C

Concentração α -Tocoferol (ppm)	Simulação	Experimento
Amostra inicial	1142,4	70,2 \pm 0,1
Amostra 20 minutos	1145,9	72,7 \pm 0,5
Amostra 40 minutos	1148,2	72,0 \pm 0,5
Amostra 60 minutos	1149,3	71,3 \pm 0,5
Amostra 80 minutos	1149,7	71,3 \pm 0,8

Tabela 5.25. Comparação da resposta tocoferóis predita e experimental – sistema D

Concentração α -Tocoferol (ppm)	Simulação	Experimento
Amostra inicial	1133,8	58,3 \pm 0,1
Amostra 20 minutos	1118,9	59,1 \pm 0,5
Amostra 40 minutos	1094,3	58,7 \pm 0,5
Amostra 60 minutos	1056,4	59,1 \pm 0,5
Amostra 80 minutos	998,1	58,7 \pm 0,5

A inferência que pode ser feita neste caso é relativa à baixa volatilidade dos tocoferóis frente aos AGL e TAG, prevista pela resposta da simulação computacional. Esta, inclusive, prevê uma pequena concentração de tocoferóis no sistema-modelo ao longo do tempo, uma vez que os AGL e TAG evaporam, reduzindo a massa total do mesmo. A resposta experimental, como visto na seção 5.4, indica alguma volatilização do α -tocoferol, quando é feita a comparação entre o seu teor inicial e os medidos ao longo do experimento.

5.7. Hidrólise

Apesar de não contemplado em seu projeto original, um fato foi observado em alguns experimentos dos planejamentos fatoriais e validação (todos aqueles que tiveram em comum o fato de o equipamento ter sido deixado montado no final da tarde e desmontado apenas na manhã do dia seguinte). Após o recolhimento de todas as amostras depois do experimento e desmontagem do desodorizador, uma nova amostra do óleo foi recolhida após pelo menos 5 horas do experimento (após resfriamento do sistema), sendo que a mesma não entrou como resposta em nenhum dos planejamentos fatoriais nem nos experimentos de validação. Nestas amostras foram realizadas análises de acidez, podendo-se observar um aumento considerável da acidez, sendo um excelente indicativo de hidrólise. A Tabela 5.26 mostra os valores de acidez da amostra coletada logo após o *stripping* e da amostra final em todos os experimentos realizados.

Tabela 5.26. Comparação entre acidez após o *stripping* e da amostra final

ACIDEZ (%)	Amostra pós- <i>stripping</i>	Amostra final
Sistema A		
Exp. 1	0,85	0,90
Exp. 2	0,14	0,25
Exp. 3	0,78	0,83
Exp. 4	0,22	0,46
Exp. 5	0,56	0,59
Exp. 6	0,50	0,55
Exp. 7	0,62	0,62
Sistema B		
Exp. 1	3,23	3,14
Exp. 2	0,14	0,27
Exp. 3	2,60	2,55
Exp. 4	0,12	0,12
Exp. 5	2,19	2,06
Exp. 6	2,11	1,91
Exp. 7	2,27	2,13
Validação		
Sistema C	0,44	0,53
Sistema D	0,17	0,38

Nas amostras assinaladas em negrito foi possível observar um aumento na acidez maior do que 40 %, sendo um grande demonstrativo da hidrólise do óleo, que ocorre na presença de água e altas temperaturas. Nestes experimentos, a temperatura de desacidificação foi de 260 °C. Nos experimentos onde a limpeza do desodorizador aconteceu no mesmo dia da realização do experimento, houve discretos aumentos da acidez ou até mesmo uma redução, dentro da margem de erro da análise, da mesma entre uma amostra e outra. Entretanto, estes resultados não têm a intenção de serem quantitativos, uma vez que as condições de tempo, temperatura e quantidade de água não foram devidamente controladas e nem padronizadas em cada um dos casos. Este estudo deverá ser realizado no projeto de doutorado a ser desenvolvido no mesmo grupo de pesquisa.

6. Conclusões

Os resultados experimentais e sua posterior análise estatística foram extremamente satisfatórios, uma vez que não são relatados em literatura experimentos de desacidificação por via física com tantas variáveis do processo medidas e, quando possível, controladas. A resposta final e os parâmetros de qualidade do óleo mostraram-se diretamente ligados à temperatura aplicada no processo.

Para o primeiro sistema-modelo (que utilizou ácido caprílico), as análises mostraram que somente a temperatura foi estatisticamente significativa para as repostas acidez do óleo final e perda de óleo neutro. No segundo sistema-modelo, somente a temperatura foi estatisticamente significativa para a resposta acidez do óleo. Para a resposta perda de óleo neutro, por sua vez, tanto a temperatura quanto a vazão de vapor e a interação entre elas foram estatisticamente significativas.

Os desvios médios globais dos experimentos mantiveram-se em valores praticamente constantes e baixos, demonstrando todo o cuidado na realização dos mesmos. Os desvios de acidez e água, sugerem a necessidade de melhorias nas armadilhas da bomba de vácuo, de modo a reduzir as perdas.

O modelo utilizado no programa de simulação para predição das propriedades no equilíbrio e pressões de vapor da acidez e triacilgliceróis apresentou algumas limitações. Entretanto, os experimentos de validação indicam que a maior limitação no programa atual está na consideração da taxa de vaporização constante, que pode ser excluída com a inserção do balanço de energia. De uma maneira geral, os desvios entre os valores experimentais finais e gerados pelo programa foram satisfatórios, haja visto que o reduzido valor de concentração de acidez residual ou perda de óleo neutro em alguns experimentos faz com que pequenos desvios assumam valores relativos muito grandes.

Pode-se dizer que, apesar destas limitações, o programa de simulação mostrou-se eficaz na predição de resultados finais dentro de uma faixa aceitável de desvios, podendo ser utilizado como um excelente indicativo de respostas na avaliação dos efeitos de mudanças no processo para melhoria da qualidade ou redução de custos.

7. Referências

ABIOVE (Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais). Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível na Internet: <http://www.abiove.com.br>. Acesso em dezembro/2008.

ANDERSON, D. A Primer um Oils Processing Technology, In: **Bailey's Industrial Oil & Fat Products** 6^aed., v.5, New York, John Wiley & Son, p.1-56, 2005.

ANTONIOSSI FILHO, N.R.; MENDES, O.L.; LANÇAS, F.M. Computer prediction of triacilglicerol composition of vegetable oils by HRGC. **J. Chromatographia**, v.40, no.9-10, p.557-562, 1995.

ANVISA, **Resolução RDC n° 270**, de 22 de setembro de 2005.

AOCS - **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society**, 3 ed., Champaign, vol.1 – 2, 1988.

ARAÚJO, J.M.A. **Química de Alimentos – Teoria e Prática** 3^a edição, Editora UFV, Viçosa, 2004.

ARO, A.; VAN AMELSVOORT, J.; BECKER, W.; VAN ERP-BAART, M.A.; KAFATOS, A.; LETH, T.; VAN POPPELS, G. Trans Fatty Acids in Dietary Fats and Oils from 14 European Countries: The TRANSFAIR Study. **J. Food Compos. Anal.**, v.11, p. 150-160, 1998.

ASBRAM (Associação Brasileira das Indústrias de Suplementos Minerais). Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível na Internet : <http://www.asbram.org.br>. Acesso em dezembro/ 2008.

BALCHEN, S.; GANI, R.; ADLER-NISSEN, J. Deodorization Principles, **Inform**, v.10, n.3, p. 245 – 262, 1999.

BENSON, S.W. **The Foundations of Chemical Kinetics**, New York: McGraw-Hill, 1960.

CARLSON, K.F. Deodorization. In: HUI, Y.H. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 5 ed., v.4, New York: John Wiley & Sons, p.339-391, 1996.

CERIANI, R.; MEIRELLES, A.J.A., Simulation of Batch Physical Refining and Deodorization Processes, **J. Am.Oil.Chem.Soc.** v.81, no.3, p. 305-312, 2004a.

CERIANI, R.; MEIRELLES, A.J.A., Simulation of Continuous Deodorizers: Effects on Product Streams, **J. Am.Oil.Chem.Soc.** v.81, no.11, p. 1059-1069, 2004b.

CERIANI, R.; MEIRELLES, A.J.A. Predicting vapor-liquid equilibria of fatty systems, **Fluid Phase Equilib.** v. 215, p. 227-236, 2004c.

CERIANI, R.; MEIRELLES, A.J.A. Simulation of physical refiners for edible oil deacidification. **J. Food Eng.**, v. 76, n. 3, p. 261-271, 2006.

CERIANI, R.; MEIRELLES, A.J.A. Formation of trans PUFA during Deodorization of Canola Oil: A Study through Computational Simulation, **Chem. Eng. Proc.**, v.46, p. 375-385, 2007.

CHENG, A.T.Y.; RAMON-CALVO, J.; RAMON-ODRÍGUEZ, B. **Deodorizing Edible Oil and/ or Fat with Non-condensable Inert Gas and Recovering a High Quality Fatty Acid Distillate**, European Patent n. 0.513.739, 1992.

DECAP, P.; BRAIPSON-DANTHINE, S.; VANBRABANT, B.; DE GREYT, W.; DEROANNE, C. Comparison of Steam and Nitrogen in the Physical Deacidification of Soybean Oil, **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.81, n.6, p.611 – 617, 2004.

DE GREYT, W. D.; KELLENS, M. Deodorization In: **Bailey's Industrial Oil & Fat Products** 6^aed., v.5, New York, John Wiley & Son, p.341-383, 2005.

DRESCHER, M.; PETER, S. & WEIDNER, E. Investigations on Physical Refining of Animal fats and Vegetable Oils, **Fett/Lipid** 101, n.4, p.138-141, 1999.

GAVIN, A. M., Edible Oil Deodorization, **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.55, p. 783 – 791, 1978.

GRACIANI-CONSTANTE, E.; RODRIGUEZ-BERBEL, F.; TORRONTERAS, A., HUESCA-LOPE, J. Deacidification by Distillation Using Nitrogen as Stripper. Possible Application to the Refining of Edible Fats, **Grasas y Aceites**, v. 42, p. 286–292, 1991.

GRACIANI-CONSTANTE, E.; BADA-GANCEDO, J.C.; RODRIGUEZ-BERBEL, F.; RUIZ-MÉNDEZ, V. Physical Refining of Edible Oils Using Nitrogen as Stripping Gas. Process Optimization. **Grasas y Aceites** , v. 45, p. 132–146, 1994.

HARTMAN, L.; ESTEVES, W., **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais**, Governo do Estado de São Paulo, 1982.

HUBER, L., GEORGE, S. A. Diode Array Detection in HPLC, **Chromatographic Science Series**, v.62, Marcel Dekker, New York, 1993.

IUPAC, Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives, (6th ed., Part 1, sections I and II). In: PAQUOT, C., Pergamon Press, 1979.

KITTS, D. Toxicity and Safety of Fats and Oils In: HUI, Y.H. **Bailey's Industrial Oil & Fat Products** 5^aed., v.1, New York, John Wiley & Son, p.215-280, 1996.

KOCHHAR, S. P., Influence of Processing on Sterols of Edible vegetable oils, **Prog. Lipid Research**. v. 22, p. 161 – 188, 1983.

LIST, G.R.; WANG, T.; SHUKLA, V.K.S. Storage, Handling, and Transport of Oils and Fats In: **Bailey's Industrial Oil & Fat Products** 6th ed. v.5, John Wiley & Son, New York pp 191-230, 2005.

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

MCMASTER, M.C. **HPLC A Practical User's Guide** , VCH, New York, 1994.

O'BRIEN, R.D. **Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications**. Technomic Publishing, second edition, 2004.

PETRAUSKAITÈ, V.; DE GREYT, W.F.; KELLENS, M.J. Physical Refining of Coconut Oil: Effect of Crude Oil Quality and Deodorization Conditions on Neutral Oil Loss. **J.Am.Oil.Chem.Soc.**, v.77, no.6, p.581-586, 2000.

PRIETO GONZÁLEZ, M.M.; BADA, J. C.; GRACIANI, E. Temperature Effects on the Deacidification of Mixtures of Sunflower Oil and Oleic Acid. **J. Amer Oil Chem Soc** v.84, p.473–478, 2007.

PUDEL, F. & DENECKE, P. Influences on the Formation of *trans* Fatty Acids during the Deodorization of Rapeseed Oil. **Corps Gras, Lipides** v. 4 p. 58-61, 1997, citado por ČMOLÍK, J. & POKORNÝ, J. Physical Refinig of edible oils, **Eur. Journal Lipid Sci. Technol.**, v.102, p. 472-486, 2000

ROBARDS, K., HADDAD, P.R., JACKSON, P.E. **Principles and Practice of Modern Chromatographic Methods**, Academic Press, London, 1994.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e otimização de Processos: Uma Estratégia Sequencial de experimentos**, Campinas, casa do pão Editora, 2005.

RUIZ-MÉNDEZ, M. V.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; DOBARGANES, M. C. Comparative Performance of Steam and Nitrogen as Stripping Gas in Physycal Refining of

edible Oils, **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 73, n.12, p.1641 – 1645, 1996.

SANDLER, S. I. **Chemical and Engineering Thermodynamics** 2 ed. John Wiley & Sons, 1989.

SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil & Fat Products** 6^aed., v.5, New York, John Wiley & Son, 2005.

SCHWARZ, W. Trans Unsaturated Fatty Acids in European Nutrition. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, v.102, p.633-635, 2000a.

SCHWARZ, W. Formation of Trans Polyalkenoic Fatty Acids During Vegetable Oil Refining. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, v.102, p.648-649, 2000b.

SWERN, D. Composition and Characteristics of Individual Fats and Oils. In: MATTIL, K. F.; NORRIS, F. A.; STIRTON, A. J. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 3 ed., New York: John Wiley & Sons, p.165-247, 1964.

SARKADI, D. S. Hydrolysis during Deodorization of Fatty Oils. Catalytic Action of fatty Acids. **J. Amer. Oil Chem. Soc.**, v. 36, p.143-145, 1959.

TAHAM, T., SILVA, S. M., SAMPAIO, K. A., ROCCO, S. A., CERIANI, R. e MEIRELLES, A. J. A. Desenvolvimento de um Novo Método de Identificação e Separação de Tocoferóis por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) através de Detector de Arranjo de Diodos. In: XXI Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos **Anais**, 2008.

VERLEYEN, T.; VERHE, R.; GARCIA, L.; DEWETTINCK, K.; HUYGHEBAERT, A.; DE GREYT, W., Gas chromatographic characterization of vegetable oil deodorization distillate, **Journal of Chromatography**, v.921, p.277-285, 2001.

WOERFEL, J. B., Soybean Oil Processing By-products and Their Utilization, in **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**, edited by D.R. Erickson, AOCS press, Champaign, p. 306 – 313, 1995.

YEUNG, E. S. **Detectors for liquid chromatography.**, v. 89, John Wiley, New York, 1986.

Apêndice

A. Análises de acidez

Anterior ao período de realização dos experimentos de desacidificação por via física, foi feita a homogeneização da tricaprilina e trioleína em bombonas separadas. A seguir, coletou-se uma amostra de aproximadamente 50g de cada e realizou-se o teste de acidez (titulação a frio com NaOH) de ambas cujos resultados são apresentados na Tabela A1.

Tabela A.1. Resultados de acidez da tricaprilina e trioleína.

Amostra	% acidez
Trioleína pura	1,39 ± 0,03
Tricaprilina pura	0,09 ± 0,01

Estes resultados não eram esperados e causaram uma readequação nos cálculos de acidez após o início dos experimentos. A acidez do sistema-modelo A e C, prevista inicialmente para ser de 3,5%, acabou se transformando em 4% em fração mássica de acidez (sendo 1% de acidez oléica e 3% de acidez caprílica), ou 3,5% de acidez expressos em ácido caprílico.

Os sistemas-modelos B e D não sofreram alterações em sua composição; aos 1% de acidez original foram adicionados mais 2,5%, totalizando 3,5% em massa.

B. Aperfeiçoamento do método de quantificação de tocoferóis

A quantificação de tocoferóis em amostras oleosas fez parte das análises deste trabalho e de outros dois do mesmo grupo de pesquisa (conforme citado anteriormente). Uma vez que este tipo de análise nunca havia sido realizado no laboratório, foi preciso um período de estudo do método e injeções experimentais.

Para isso, foram utilizadas amostras de padrão qualitativo de tocoferóis utilizando a recomendação do método oficial.

Os resultados das análises iniciais revelaram que o método oficial não se adequava bem ao tipo de detector presente no laboratório, haja visto que os picos revelados pelos cromatogramas apresentaram-se sem definição e sobrepostos uns aos outros (Figura B1).

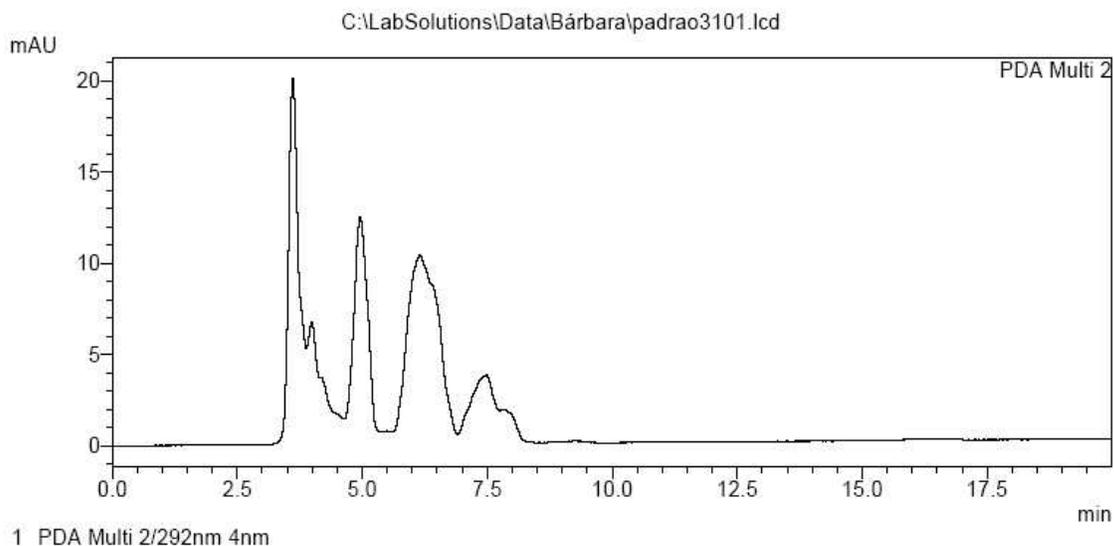


Figura B1. Cromatograma padrão qualitativo – método oficial.

Foi ministrado pela SINC do Brasil S/A um curso para aperfeiçoamento na utilização do software, do qual fizeram parte todos os integrantes do grupo de pesquisa. Paralelamente, deu-se início ao estudo de diversos tipos de eluição gradiente, de modo a melhorar a resolução e a separação dos picos. O resultado encontra-se no cromatograma de padrão qualitativo apresentado na Figura B2, no qual os picos de interesse aparecem bem definidos e separados. Os sete picos apresentados referem-se, respectivamente, ao α -tocoferol, α -tocotrienol, β -tocoferol, γ -tocoferol, γ -tocotrienol, δ -tocoferol e δ -tocotrienol.

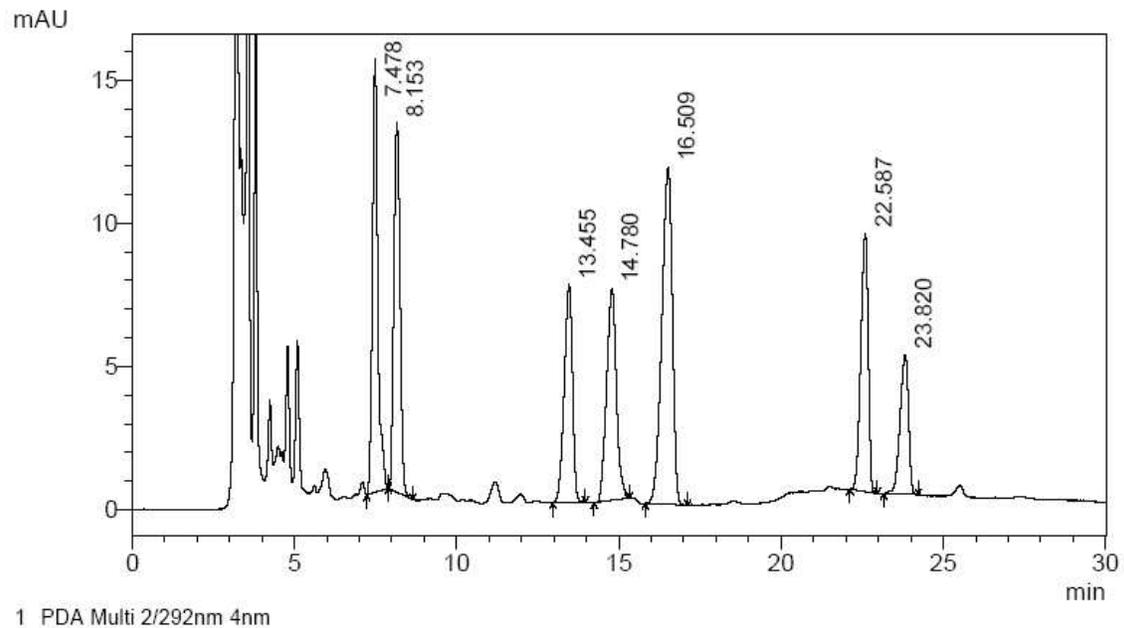


Figura B2. Cromatograma padrão qualitativo – método desenvolvido pelo grupo

Após a definição do gradiente a ser utilizado e melhor conhecimento do método, foi possível dar início ao trabalho de construção das curvas de calibração que permitiram a quantificação das amostras de tocoferóis nos óleos. Os experimentos para construção da curva de calibração foram realizados ao longo do semestre e permitiram a validação do método desenvolvido no grupo de pesquisa.