UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUIMICOS

ESTUDO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR PARA A OBTENÇÃO DE β-CAROTENO (PRÓ-VITAMINA A) A PARTIR DO ÓLEO DE PALMA

Autor: Luisa Fernanda Rios Pinto

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel

Co-Orientador: Cesar Benedito Batistella

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

Maio de 2010

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

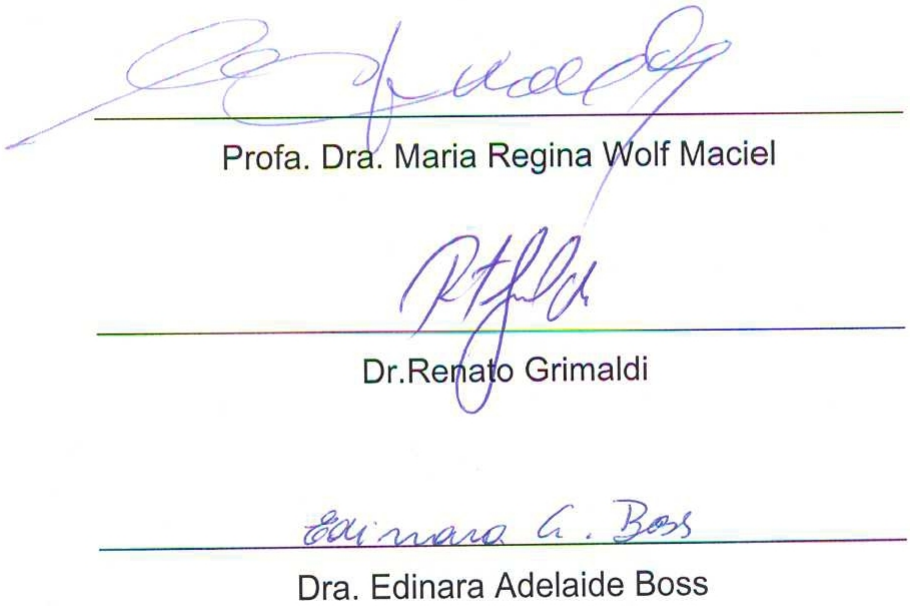
Pinto, Luisa Fernanda Rios
P658e Estudo do processo de destilação molecular para a obtenção de beta-caroteno (pró-vitamina A) a partir do óleo de palma / Luisa Fernanda Rios Pinto. --Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientadores: Maria Regina Wolf Maciel, Cesar Benedito Batistella.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Óleo de Palma. 2. Transesterificação. 3. Destilação molecular. 4. Caroteno. I. Maciel, Maria Regina Wolf. II. Batistella, Cesar Benedito. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Study of the molecular distillation process to obtein beta-carotene (pro-vitamin A) from palm oil
Palavras-chave em Inglês: Palm oil, Transesterification, Molecular distillation, Carotenoids
Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos
Titulação: Mestre em Engenharia Química
Banca examinadora: Renato Grimaldi, Edinara Adelaide Boss
Data da defesa: 05/05/2010
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Luisa Fernanda Rios Pinto e aprovada em 5 de maio de 2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

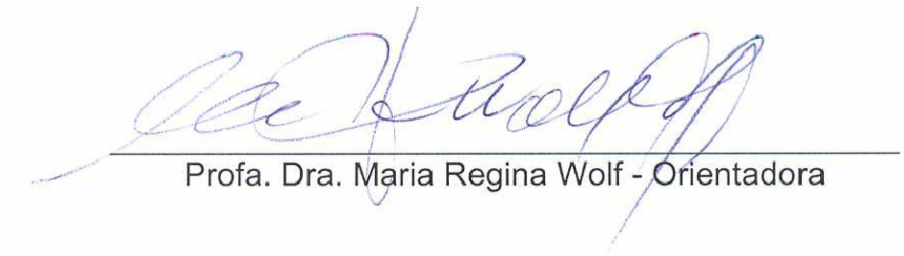


Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

Dr.Renato Grimaldi

Dra. Edinara Adelaide Boss

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



Profa. Dra. Maria Regina Wolf - Orientadora

A minha família: Rosalba Pinto, Jesus Rios Carlos Andrés, Sandra e Maria Clara por terem acreditado em um sonho.

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora, Profa. Maria Regina Wolf pela orientação e a oportunidade.

Aos companheiros do LOPCA/LDPS.

A minha mãe, Rosalba Pinto que com seu incansável apoio, fortaleza e bons conselhos lograram que esta etapa fosse fácil apesar da distância.

A meu irmão, Carlos Andrés por seu infinito apoio e orgulho de ter a sua pequena irmã estudando no Brasil.

A meu pai, Jesus Rios, sua esposa Janeth, minha irmã Sandra e minha sobrinha Maria Clara, pela compreensão, animo e força que me davam dia a dia.

A minha amiga Edinara, que com sua ajuda foi possível cada etapa do projeto e por sua amizade.

Aos grandes amigos que agora são parte da minha vida e fizeram mais fácil a estadia no Brasil, Oscar, Sergio, Nata, Carito, Time, Joselito, Ru, e todos os demais colombianos que tem demonstrado o bom trabalho que podemos fazer. Muito obrigada pelos bons momentos vividos.

A essa grande pessoa que estive presente nesta etapa da minha vida sempre com um sorriso, brindando compreensão, apoio e conselhos, Camilo.

A todos meus bons amigos que ficaram na Colômbia, Lili, Natas, Pau, Tati, Adri, Richard, Kevin e Anne que apesar da distância sempre os senti bem pertinho de mim.

Finalizo com os sinceros agradecimentos à FAPESP, pelo suporte financeiro e pela bolsa de estudo.

RESUMO

Na atualidade, a substituição de insumos artificiais utilizados nas áreas alimentícias, farmacêuticas e de cosméticos por produtos de origem natural, vem ganhando forte destaque mundialmente. Neste sentido, o Brasil se coloca em posição de realce pela enorme potencialidade de seus recursos naturais e agrícolas. Entretanto, a reduzida capacidade tecnológica do País de processar tais recursos, coloca o Brasil na situação de importador de matérias primas, desperdiçando a oportunidade do interessante mercado que se aflora para produtos naturais. Todos estes produtos dependem, em algum estágio do processo produtivo, da destilação ou da extração supercrítica.

A destilação molecular apresenta vantagens em relação às outras técnicas para a separação e/ou concentração, porque não há a necessidade de introduzir outros componentes aos produtos naturais, e isto é desejado pelo mercado. Neste trabalho, foi realizado um estudo do processo de destilação molecular para a recuperação de carotenos a partir do óleo de palma, com as condições exigidas pelo mercado, não somente nacional, mas com qualidade para a exportação. Entre as funções desempenhadas pelos carotenóides podem ser elencadas a prevenção e o tratamento de patologias como câncer, doenças cardiovasculares, catarata, desordens fotossensíveis e do sistema imune, além disso, têm propriedades antioxidantes e atividade provitamínica A. Para fazer a extração dos carotenos se partiu do óleo de palma bruto, sendo necessárias etapas anteriores ao processo de destilação molecular para se trabalhar em condições mais brandas. Estas etapas foram reações de neutralização e transesterificação, após isso, o óleo transesterificado foi introduzido ao destilador molecular se conseguiram recuperações de carotenos de 306 ppm até 25900 ppm de concentração. Além disso, dois produtos importantes durante a concentração dos carotenos foram obtidos, sendo um deles o biodiesel com as condições exigidas pelo mercado e o outro produto foi o sabão, formado a partir dos ácidos graxos tirados durante a etapa da neutralização. Assim sendo este processo bem mais limpo e viável economicamente.

Palavras Chave: Óleo de Palma, neutralização, transesterificação, destilação molecular, carotenos.

ABSTRACT

Currently, the substitution of artificial supplies by natural products in food, pharmaceutical and cosmetics areas, is acquiring an important worldwide position. In this regard, Brazil is placed on a prominent due to its great potential in natural resources and agriculture products. However, the low technological capacity for processing these resources turns Brazil into an exporter of raw materials, losing in this way, the large market opportunity that emerges for natural products. The production process of all these products depends on molecular distillation process or supercritical extraction process in some of their stages.

Molecular distillation presents advantages in comparison to others separating and/or concentration techniques, because there is no need of introducing other components to the natural products, which is a desired characteristic by the market. This dissertation studied the recovery of the carotenoids from palm oil by molecular distillation process, with the specifications demanded by national and international markets. Among the roles played by carotenoids, it could be mentioned the prevention and treatment of diseases such as cancer, cardiovascular disease, cataracts, and photosensitive disorders of the immune system. In addition, they have antioxidant and provitamin A properties

The carotenes extraction began with the treatment of the crude palm oil. It was necessary some steps prior to molecular distillation process to work in milder conditions. These steps were neutralization and transesterification reactions. After this, the oil was added to the molecular distiller, where it can be obtained a carotenes recovery from 306 ppm to 29000 ppm of concentration. In addition to the carotenoids, another two important products were obtained; one was biodiesel, with market demands, and the other one was soap, which was produced with the fatty acids formed along the neutralization step.

Keywords: Palm oil, neutralization, transesterification, molecular distillation, carotenoids.

Sumario

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO 1

1.1. Motivação deste trabalho de dissertação 1

1.2. Objetivos 2

1.3. Apresentação do Trabalho 3

CAPÍTULO 2 REVISÃO DA LITERATURA 5

2.1. Óleo de Palma 5

2.1.2. Usos do Óleo de Palma 8

2.1.3. Óleo de Palma no Mundo 10

2.2. β Carotenos (Pro-Vitamina A) 11

2.2.1. História (BAYER, 2009) 11

2.2.2. Funções 13

2.3. Destilação Molecular 16

2.3.1. Aplicações da destilação molecular 17

2.3.2. Descrição do Equipamento 18

2.3.2.1. Destilador Molecular de Filme Descendente 19

2.3.2.2. Destilador Molecular Centrífugo 20

2.3.2.2.1. Modelo Matemático 22

2.3.2.2.1.1. Perfis de Velocidades e Espessura do Filme 22

2.3.2.2.1.2. Taxa de Evaporação na Superfície sob Vácuo 25

2.3.2.2.1.3. Perfil de Temperatura na Camada Líquida 25

2.3.2.2.1.4. Perfil de Concentração na Camada Líquida 26

2.3.2.2.1.5. Composição Local do Destilado 27
2.3.2.2.1.6. Fator de Separação Local 28
2.3.3. Simulador DISMOL (BATISTELLA, 1996) 28
2.3.3.1. Algoritmo do DISMOL (BATISTELLA, 1996) 29
2.3.3.2. Variáveis do Simulador DISMOL 30

2.4. Planejamento Experimental 33

2.5. Conclusões 34

CAPÍTULO 3 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL 35

3.1. Material 36

3.2. Métodos 36
3.2.1. Determinação dos Ácidos Graxos livres (AGL) no OPB 37
3.2.2. Viscosidade e densidade 38
3.2.3. Teor de Carotenos 39
3.2.3.1. Espectroscopia UV/visível 39
3.2.3.2. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência- CLAE (HPLC - High Performance Liquid Chromatography) 40
3.2.4. Determinação de Ésteres de Palma 41
3.2.4.1. Cromatografia Gasosa (CG) 41
3.2.4.2. Cromatografia de Permeação em Gel - CPG (GPC – Gel Permeation Chromatography), ou SEC (Size Exclusion Chromatography) 42

3.3. Preparo da Matéria Prima 43
3.3.1. Neutralização do OPB 43
3.3.1.1. Reação de Neutralização 45
3.3.1.2. Centrifugação 46
3.3.1.3. Lavagem 46
3.3.1.4. Decantação 47

3.3.1.5. Secagem a vácuo....47
3.3.1.6. Filtração....48
3.3.2 Transesterificação do OPN....49
3.3.2.1. Reação de Transesterificação....50
3.3.2.2. Rotaevaporação....52
3.3.2.3. Separação de Fases....53
3.3.2.4. Lavagem....53
3.3.2.5. Secagem a vácuo....53
3.3.3. Destilação Molecular....54
3.3.3.1. Destilador Molecular Centrífugo Myers-Vacuum Lab 3....54
3.3.3.2. Destilador Molecular de Filme Descendente UIC....56
3.3.3.3. Protótipo Nacional de Destilador Molecular Centrífugo....57

3.4. Simulador DISMOL (BATISTELLA, 1996)....58

3.5. Conclusões....58

CAPÍTULO 4 RESULTADOS....61

4.1 Resultados da Neutralização do OPB....62
4.1.1. Análise de Acidez....64

4.1.2. Análise Carotenos....66

4.2 Resultados da Transesterificação do OPN (Óleo de Palma Neutro)....71
4.2.1 Análise Carotenos....71
4.2.2 Análise dos Ésteres....76

4.3 Resultados da Simulação no DISMOL....78

4.4 Resultados da Destilação Molecular dos Ésteres de Palma - Experimentação...84

4.5 Resultados da Destilação Molecular - Escala Piloto....88

4.6 Análise de Resultados 90
4.6.1 Análise de Ésteres 90
4.6.2 Análise de β carotenos 94
4.6.3 Análise de Densidade e Viscosidade 98

4.7 Conclusões 99

CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES 101

5.1. Conclusões 101

4.8 5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros 102

CAPÍTULO 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 103

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Composição de Ácidos Graxos do Óleo de Palma.....7
Tabela 2.2. Composição de Carotenos no Óleo de Palma 8
Tabela 3.1. Características Físico-Químicas do Óleo de Palma Bruto. 36
Tabela 3.2. Faixa de ácidos graxos livres, volume de álcool e a concentração da soda para determinação de AGL. 37
Tabela 4.1.Composição do Óleo de Palma Bruto. 61
Tabela 4.2.Níveis das Variáveis do Planejamento Experimental. 62
Tabela 4.3. Matriz do Planejamento Experimental e Resultados. 63
Tabela 4.4. Tabela de Efeitos Resposta Acidez. 64
Tabela 4.5. Tabela de Efeitos da Resposta Carotenos.....67
Tabela 4.6. Valores das variáveis para a Menor Perda de Carotenos. 70
Tabela 4.7. Níveis das Variáveis do Planejamento Experimental. 71
Tabela 4.8. Matriz do Planejamento Experimental e Resultados. 72
Tabela 4.9. Coeficientes de Regressão: Resposta Carotenos. 73
Tabela 4.10. Valores das Variáveis para a Menor Perda de Carotenos. 75
Tabela 4.11. Dados de entrada da alimentação para o DISMOL 78
Tabela 4.12 Níveis das Variáveis do Planejamento Experimental. 85
Tabela 4.13 Matriz do Planejamento Experimental e Resultados. 86
Tabela 4.14. Coeficientes de Regressão Resposta Carotenos. 86
Tabela 4.15. Condições de Operação do Protótipo Nacional de Destilador Molecular Centrífugo. 88
Tabela 4.16. Composição dos Ésteres Obtidos na Transesterificação. 91

Lista de Figuras

Figura 2.1. Produção Mundial do Óleo de Palma 10
Figura 2.2. Estrutura Química de alguns carotenóides(HERBARIO, 2007) 15
Figura 2.3. Destilador Molecular de Filme Descendente (MARTINS, 2006) 19
Figura 2.4. Fluxo de materiais no destilador de filme descendente (MARTINS, 2006) .20
Figura 2.5. Destilador Molecular Centrífugo(BATISTELLA, 1999) 21
Figura 2.6. Fluxo de materiais no destilador molecular centrífugo(BATISTELLA, 1996). 21
Figura 2.7. Esquema do evaporador e suas coordenadas (BHANDARKAR, 1988). 22
Figura 2.8. Diagrama de Blocos para Resolução do Sistema de Equações que Representa a Modelagem do Destilador Molecular Centrífugo. 31
Figura 2.9. Listagem das entradas do simulador DISMOL 32
Figura 3.1. Descrição da Metodologia Experimental 35
Figura 3.2. Titulação do OPB 38
Figura 3.3. Viscosímetro Anton Paar SVM 3000 39
Figura 3.4 Esquema do Procedimento da Análise UV 39
Figura 3.5. Espectrômetro UV/Visível DU 640 Beckman Coulter 40
Figura 3.6. Cromatógrafo Marca WATERS 40
Figura 3.7. Cromatógrafo Agilent Technologies, Modelo 6850 CG System 42
Figura 3.8. Cromatógrafo CG Viscotek TDA 302 42
Figura 3.9. Diagrama do Processo de Neutralização do Óleo de Palma 44
Figura 3.10. Reação de Neutralização 45
Figura 3.11. Montagem para a Reação de Neutralização 45
Figura 3.12. Centrifugação e Separação das Fases, (1) Óleo Neutro, (2) Sabão. 46
Figura 3.13. Lavagem do Óleo de Palma 47
Figura 3.14. Etapa de Decantação 47
Figura 3.15. Secagem a Vácuo 48
Figura 3.16. Filtração do Óleo de Palma Neutro 48
Figura 3.17. Diagrama do Processo de Transesterificação do Óleo de Palma Neutro 50

Figura 3.18. Reação de Transesterificação. 51
Figura 3.19. Etapa de Transesterificação do Óleo de Palma Neutro. 52
Figura 3.20. Sistema de Rotaevaporação. 52
Figura 3.21. Etapa de decantação dos Ésteres e Glicerina. 53
Figura 3.22. Diagrama de Fluxo dos Passos para Ligar o Destilador Molecular Lab 3. 55
Figura 3.23. Destilador Molecular centrífugo Myers-Vacuum Lab 3. (1) Alimentação, (2) Rotor (evaporador) e Condensador, (3) Sistema de Vácuo, (4) Controladores de Temperatura , (5) Chave Geral, (6) Coletores de Resíduo e Destilado. 56
Figura 3.24. Destilador Molecular de Filme Descendente UIC. Alimentação(1), Evaporador e Condensador (2), (3 e 4) Sistemas de Aquecimento, (5) Sistema de Resfriamento, (6) Coletor de Resíduos, (7) Coletor de Destilado, (8) Sistema de Vácuo. 57
Figura 3.25. Protótipo Nacional de Destilador Molecular Centrífugo. (1)Condensador, (2) Evaporador, (3) Controlador, (4) Degasificador, (5) Sistema de Vácuo, (6) Sistema de Resfriamento. (7) Chave Geral 58
Figura 4.1. Diagrama de Pareto Planejamento Fatorial Estrela 65
Figura 4.2. Valores Experimentais *versus* Valores Previstos pelo Modelo. 66
Figura 4.3. Diagrama de Pareto Planejamento Fatorial Estrela 68
Figura 4.4. Valores Experimentais *versus* Valores Previstos pelo Modelo. 68
Figura 4.5. Superfícies de Resposta do Planejamento Estrela para Perda de Carotenos. 70
Figura 4.6. Diagrama de Pareto Planejamento Fatorial Estrela 73
Figura 4.7. Valores Experimentais *versus* Valores Previstos pelo Modelo. 74
Figura 4.8. Superfícies de Resposta do Planejamento Completo. 75
Figura 4.9. Composição dos Produtos da Reação de Transesterificação a Condições de T=50 ºC e Relação de Óleo: Álcool 1:10. 77
Figura 4.10. Composição dos Produtos nos Primeiros 10 minutos da Reação de Transesterificação às Condições de T=50 ºC e Relação de Óleo: Álcool 1:10. 77
Figura 4.11. Teor de Carotenos a Diferentes Vazões Obtidos com o DISMOL. 80

Figura 4.12. Teor de Carotenos a Diferentes Vazões Obtidos com o DISMOL operado a baixos fluxos.....80
Figura 4.13. Percentagens de Resíduo e Destilado obtidas com o DISMOL. 81
Figura 4.14. Percentagens de Resíduo e Destilado obtidas com o DISMOL. Fluxos até 2 kg/h. 82
Figura 4.15. Teor de Carotenos VS Vazão, Obtidos com o DISMOL- Escala Piloto. 83
Figura 4.16. Percentagens de Resíduo e de Destilado obtidas no DISMOL- Escala Piloto. 84
Figura 4.17. Gráfico Pareto do Planejamento Fatorial Estrela.....87
Figura 4.18. Gráfico de Valores Experimentais *versus* Valores Previstos pelo Modelo.87
Figura 4.19. Teor de Carotenos na corrente de Destilado (D) e Resíduo (R). (1) T=200^{o}C, 2kg/h, (2) T=220^{o}C, 2kg/h, (3) T=220^{o}C, 3kh/h. 89
Figura 4.20. Amostras obtidas nas correntes de Destilado (a) e Resíduo (b). (1) T=200^{o}C, 2kg/h, (2) T=220^{o}C, 2kg/h, (3) T=220^{o}C, 3kg/h. 90
Figura 4.21. Cromatrograma de Óleo de Palma Bruto. 91
Figura 4.22. Cromatrograma de Óleo de Palma Neutro. 92
Figura 4.23. Cromatrograma de Óleo de Palma Transesterificado. 92
Figura 4.24. Identificação dos Ésteres Etílicos de Óleo de Palma. (1) Glicerina, (2) Etil Laureato, (3) Etil Miristato, (4)Etil Palmitato, (5) Etil Palmitoleato, (6) Etil Estereato, (7) Etil Oleato, (8) Etil Linoleato, (9) Etil Linolênato. 93
Figura 4.25. Identificação dos Ésteres Etílicos de Óleo de Palma. (1) OPT (2),(3) 3 (4) ensaios 1,2 e 3 da destilação molecular, respectivamente. 94
Figura 4.26. Padrão β caroteno. 95
Figura 4.27. β caroteno no OPB. 95
Figura 4.28. β caroteno no OPN. 95
Figura 4.29. β caroteno no OPT. 96
Figura 4.30. Teor (ppm) de Carotenos Totais em cada etapa do processo. 97
Figura 4.31. Perda do Teor de Carotenos Totais (ppm) em cada etapa da preparação da amostra. (1) OPB, (2) OPN, (3) OPT. 97
Figura 4.32. Densidade em cada uma das Etapas. 98

Figura 4.33. Viscosidade em cada uma das Etapas.....99

NOMENCLATURA

ABREVIATURAS

AGL- Ácidos Graxos Livres

CG- Cromatografia Gasosa

FAO - Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação

FID – *Flame Ionization Detection*

CPG – Cromatografia de Permeação em Gel

CLAE- Cromatografia de Alta eficiência

IMEN- Instituto de Metabolismo e Nutrição

SBS – Sociedade Brasileira de Silvicultura

OPB – Óleo de Palma Bruto

OPN – Óleo de Palma Neutro

OPT – Óleo de Palma Transesterificado

OPD – Óleo de Palma Destilado

LOPCA- Laboratório de Otimização, Processo e Controle Avançado

LDPS - Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação

TG - Triacilgliceróis

DG – Diacilgliceróis

MG - Monoacilgliceróis

NOTAÇÃO

C	Concentração, em fração molar, [-]
D	Difusividade mássica, [m^2/s]
E	Taxa de evaporação, [kg/m^2s]
u	Velocidade na direção x, [m/s]
v	Velocidade na direção y, [m/s]
L	Distância do filme líquido a ser percorrido no evaporador, [m]

m Taxa mássica, [kg/s]

M Massa Molar, [kg/kgmol]

P^{sat} Pressão de saturação, [Pa]

R_g Constante universal dos gases, [J/kgmolK]

S Espessura do filme líquido, [m]

T Temperatura, [K]

x Distância do centro do rotor, [m]

X Composição, fração mássica da fase liquida, [-]

y Distância da parede do rotor, [m]

X Composição, fração mássica da fase liquida, [-]

z Distância da alimentação, [m]

SIMBOLOS GRIEGOS

α Difusividade térmica, [m^2/s]

ΔH Entalpia de vaporização, [J/kg]

ΔS Variação da espessura do filme por um incremento de x, [m]

ϕ Ângulo de meio cone do rotor, [rad]

γ Fator de separação local, [-]

λ Condutividade térmica, [W/m.K]

$\overline{\mu}$ Viscosidade cinemática, [m^2/s]

π Constante matemática, [-]

ρ Densidade, [kg/m^3]

Ω Velocidade Angular, [rad/s]

SUBSCRITOS

Δr Incremento de r, [m]

Δx Incremento de x, [m]

Δy Incremento de y, [m]

Δz Incremento de z, [m]

Capítulo 1 Introdução

1.1. Motivação deste trabalho de dissertação

Pesquisas atuais no tratamento dos óleos vegetais vêm sendo realizados utilizando o processo de destilação molecular. Neste processo é possível fracionar, purificar e concentrar compostos de origem natural, como óleos essenciais (extraídos de folhas e frutos), ácidos graxos poliinsaturados (ômegas), vitaminas (extraídas de óleos vegetais) (MORAES, 1999; MARTINS, 2006), mono e diacilgliceróis produzidos a partir de óleos vegetais (SZELAG, 2006; FREGOLENTE, 2007). Também é possível eliminar ácidos graxos livres indesejáveis (JIANG, 2006).

A destilação molecular tem características importantes quando comparada com outros processos de separação. O processo se realiza em condições de operação a alto vácuo (10^{-3}mbar), temperaturas reduzidas e mesmo assim pequeno tempo de exposição do material a estas temperaturas. Também não há necessidade de uso de solvente. Não ocorre o retorno das moléculas da fase vapor para a fase líquida, devido á pequena distancia entre o evaporador e o condensador e, ainda, devido ao alto vácuo, o que impede que se estabeleça o equilíbrio de fases como nos processos de destilação convencionais. Assim, com esta técnica, consegue-se separar produtos sensíveis á temperatura e de alta massa molar (BATISTELLA, 1996a).

Atualmente, o setor industrial procura alternativas para seus insumos e matérias primas, buscando principalmente os de origem natural e que apresentem benefícios ao homem. Uma das grandes dificuldades de se trabalhar frente a esta escolha está na própria obtenção destes materiais e, principalmente, no isolamento e purificação dos mesmos que garantam a qualidade necessária para sua aplicação segura no mercado.

Amplos estudos feitos no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) em óleos vegetais e derivados de petróleos permitiram desenvolver

com sucesso uma metodologia para concentração e purificação de produtos de alto valor agregado, obtendo-se produtos nas correntes de destilado e de resíduo de boa qualidade, pelo processo de destilação molecular.

O presente trabalho teve como motivação a extração dos β carotenos oriundos do óleo de palma, usando a destilação molecular, tendo como resultado vários produtos importantes e que são utilizados pela indústria. Foram obtidos três produtos importantes para a indústria: os ácidos graxos, que formam sabão e são usados para a indústria de sabões, os ésteres de palma purificados na destilação que são chamados biodiesel, e os carotenos que são usados para as indústrias farmacêutica, cosmética e alimentícia. Os carotenos são substâncias altamente eficazes no combate aos radicais livres, sendo um potente antioxidante e protetor celular existente na natureza. Estimulante do sistema imunológico ajuda a manter altos os níveis de anticorpos e a contagem de linfócitos T. É essencial para o correto crescimento e a saúde de todos os tecidos epiteliais do organismo, para os revestimentos da pele e dos órgãos e, por isso, auxilia na renovação da pele envelhecida, bem como no tratamento de doenças de pele.

Foi realizada uma simulação, no simulador DISMOL (BATISTELLA, 1996), para otimizar a vazão mássica de alimentação e a temperatura de operação. Os dados das simulações foram comparados com os dados experimentais, mostrando alta concordância para pequenas vazões pequenas na alimentação.

1.2. Objetivos

Este trabalho de dissertação de mestrado tem como objetivos:

Baseado no software desenvolvido por Batistella em 1996, para o processo de destilação molecular centrífugo, adaptá-lo ao sistema do óleo de palma para recuperação de carotenos (pro-vitamina A).

Fazer um estudo, através de simulação, para otimizar tanto a vazão mássica de alimentação quanto a temperatura de operação, a fim de obter máxima concentração de carotenos a partir do óleo de palma, em uma única etapa de destilação.

Desenvolvimento e otimização experimental dos processos de neutralização, transesterificação e destilação molecular.

Obter dados experimentais desta recuperação no protótipo nacional de destilador molecular centrífugo, desenvolvido e construído como projeto FAPESP 01/10092-2.

1.3. Apresentação do Trabalho

Este trabalho será apresentado em cinco capítulos:

Capitulo 1: Introdução, onde é abordada a motivação da pesquisa e os objetivos do trabalho.

Capitulo 2: Revisão da literatura, síntese da revisão bibliográfica dos principais conceitos relacionados a este trabalho, englobando as características, produção mundial e propriedades do óleo de palma; propriedades e vantagens dos carotenos; usos e descrição do processo de destilação molecular.

Capitulo 3: Desenvolvimento Experimental, onde é apresentada a metodologia empregada, materiais, planejamento experimental, descrição dos equipamentos, modelagem matemática do processo de destilação molecular, e as características do simulador DISMOL.

Capitulo 4: Resultados, onde são apresentados os dados experimentais obtidos, as simulações e as discussões. Os planejamentos experimentais e a análise estatística.

Capitulo 5: Conclusões e Sugestões, onde são apresentadas as conclusões obtidas na culminação no trabalho e são descritos algumas sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2 Revisão da Literatura

Neste capítulo, serão apresentadas as características e atuais usos do óleo de palma, a importância dos β carotenos, as aplicações e contribuições da literatura da destilação molecular.

2.1. Óleo de Palma

A palma africana (*Elaeis Guineensis*) é originaria da África e tem sido utilizada há milhares de anos para obter azeite. Representa quase 25% da produção de óleos vegetais no mundo. A palma é plantada em zonas tropicais úmidas, com temperaturas médias superiores a 27°C, com dois mil a três mil milímetros de chuva, em áreas com boa luminosidade e terrenos planos, entre outras características. Seu *habitat* se encontra 15 graus ao norte e ao sul da linha equatorial.

As árvores dão frutos depois de 4 a 5 anos, e o máximo da produção se dá entre 20 e 30 anos. O óleo para alimentação é comercializado na forma de óleo comestível, manteiga, cremes e outros. O óleo comercial é utilizado na fabricação de cosméticos, sabão, detergentes, velas, lubrificantes, etc.

A palma registra a maior produtividade por unidade de superfície (entre 5 a 7 toneladas de óleo por hectare) e se destaca seu baixo custo de produção. Uma árvore tem de 800 a 2000 frutos (1200 em meia).

As áreas produtoras de óleo de palma no Brasil são encontradas no Pará, Amazonas, Amapá e Bahia, sendo o Pará o maior produtor de óleo de palma do Brasil e é onde se concentra mais de 80% da área plantada (ABOISSA, 2007). Nessa região, ocorre maior flutuação da energia solar, temperatura do ar, umidade atmosférica (distribuição das chuvas), que é o elemento climático de maior variação espacial e de maior repercussão na produtividade do dendê da região.

A palma africana produz dois tipos de óleo, provenientes, respectivamente, do fruto e da semente. Dentro da polpa, se encontra uma noz de casca dura que contem a amêndoa. Desta se obtém um óleo chamado “óleo de palmiste” e se utiliza em alimentação animal.

2.1.1. Propriedades químicas

Os óleos de palma e palmiste são misturas de triacilgliceróis, em sua maioria monoacilgliceróis e diacilgliceróis, moléculas de ésteres carboxílicos de glicerol, ácidos graxos livres, carotenóides e tocoferóis.

O óleo de palma tem uma composição de ácidos graxos que é, aproximadamente, 51% insaturada e 49% saturada. Este balanço entre saturação e insaturação confere alta estabilidade oxidativa do óleo comparado com os outros óleos vegetais. A composição dos ácidos graxos é mostrada na Tabela 2.1.

Os componentes com menores quantidades no óleo de palma são os carotenóides, tocoferóis e esteróis; estes constituem menos do 1% de todo o óleo, são muito importantes para a estabilidade e capacidade de fracionar-se, além de incrementar o valor nutritivo do óleo.

Os mais importantes são a vitamina E (tocoferol e tocotrienóis) e os carotenóides (principalmente alfa e beta caroteno).

A vitamina E da palma age como um antioxidante biológico que protege contra a oxidação acentuada e o processo de aterosclerose. Os tocoferóis foram mostrados como reguladores de colesterol no sangue e também poderiam ajudar a explicar a neutralidade do óleo de palma no enriquecimento das dietas. Os tocotrienóis também estão sendo investigados ativamente, especialmente para as propriedades anticancerígenas, principalmente relativas ao câncer de mama.

Tabela 2.1. Composição de Ácidos Graxos do Óleo de Palma[1]

ACIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	VALORES DE REFERÊNCIA (%)
Acido Láurico	C12:0	< 0,4
Acido Mirístico	C14:0	0,5 – 2,0
Acido Palmítico	C16:0	35,0 – 47,0
Acido Palmitoleico	C16:1	< 0,6
Acido Esteárico	C18:0	3,5 – 6,5
Acido Oléico (Ômega 9)	C18:1	36,0 - 47,0
Acido Linoléico (Ômega 6)	C18:2	6,5 – 15,0
Acido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	< 0,5
Acido Araquídico	C20:0	< 1,0

O óleo de palma bruto é a fonte mais rica de carotenóides, com concentrações na ordem de 500 – 700 ppm. Isto é aproximadamente 15 vezes mais que aquele presente em cenouras. O principal carotenóide em óleo de palma é o betacaroteno (56%), alfa-caroteno (35%) e em porcentagens menores, o licopeno, o fitoeno e os zeacarotenos. As porcentagens em massa são mostradas na Tabela 2.2. Este carotenóide de palma natural tem propriedades antioxidantes e anticancerígenas. A propriedade mais interessante dele é a provitamina A.

[1] *Valores de Referência: RDC No270, de 22/09/2005, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.*

Tabela 2.2. Composição de Carotenos no Óleo de Palma

Carotenos	Composição (%)
Fitoeno	1,27
Fitoflueno	0,68
Cis-β-caroteno	0,68
β-caroteno	56,0
α-caroteno	35,2
Cis-α-caroteno	2,49
γ-caroteno	0,33
ξ-caroteno	0,69
δ-caroteno	0,83
Neurospeno	0,29
β-zeacaroteno	0,74
Licopeno	1,30
Total (ppm)	500-700

2.1.2. Usos do Óleo de Palma

Os produtos do óleo de palma são processados, normalmente, para alcançar uma larga faixa de propriedades, o que possibilita o seu uso na maioria das formulações que requerem um componente oleoso (BASIRON, 2005). A seguir, são listados os maiores usos do óleo de palma.

Alimentos

O óleo passando por processos tecnológicos como o fracionamento, mistura, interesterificação e hidrogenação, é refinado e pode satisfazer as exigências dos fabricantes de produtos alimentícios como margarinas, biscoitos, gorduras para sorvetes, chocolates e outros. Sua larga faixa de teores de gorduras sólidas, aliado à

capacidade dos refinadores em produzir diferentes tipos de produtos, faz do óleo de palma a matéria prima mais versátil para produção de margarinas. Atualmente, é um ingrediente comum na fabricação de sorvetes.

Substituto do diesel

Os óleos vegetais têm história de uso como substitutos do diesel. Ésteres metílicos baseados na palma (diesel de palma) sofreram extensas provas para este propósito. Máquinas que partem a frio, com conteúdo de partículas de carbono reduzido e menos produção de fumaça são características vantajosas do diesel de palma. Além disso, a máquina não requer modificação nenhuma para o funcionamento.

Lubrificante de perfuração

Uso como lubrificantes de perfuração contínua faz com que este se difunda quando formações de rochas mais duras são perfuradas. Não contém compostos aromáticos e é atóxico, possui pontos de ignição e anilina superiores a 65ºC, tornando o mesmo adequado como base em lamas de perfuração.

Sabões

Os sabões são uma mistura de sais sódicos de ácidos graxos, que podem ser derivados de óleos e gorduras pela sua reação com soda cáustica a 80ºC - 100ºC no processo conhecido como saponificação. O óleo de palmiste e a estearina de palma são os mais utilizados no processo de produção.

Óleo Epoxidado (EPOP)

Podem ser produzidos pela reação do óleo de palma, estearina de palma ou oleína de palma com perácidos. EPOP são usados como plastificadores, estabilizantes para plástico e cloreto de polivinila PVC.

2.1.3. Óleo de Palma no Mundo

O óleo de palma ocupa atualmente o segundo lugar em produção mundial de óleos e ácidos graxos. Segundo a FAO, a produção mundial de óleo de dendê poderá superar futuramente a produção do óleo da soja, desde que esta cultura apresente o mesmo nível de expansão de sua área plantada, verificado no início desta década. Tal expansão será necessária para atender o crescimento da demanda mundial em óleos e corpos graxos, representada, tanto pelo crescimento populacional, quanto pelo incremento no consumo de alguns países emergentes na economia mundial e com efetivo populacional importante, como China, Índia e Paquistão.

Na Figura 2.1 é mostrada a distribuição das porcentagens da produção do óleo de palma no segundo período do ano 2007 e o primeiro semestre do ano 2008 no mundo. O Brasil contribui com o 0,26% da produção mundial do óleo.

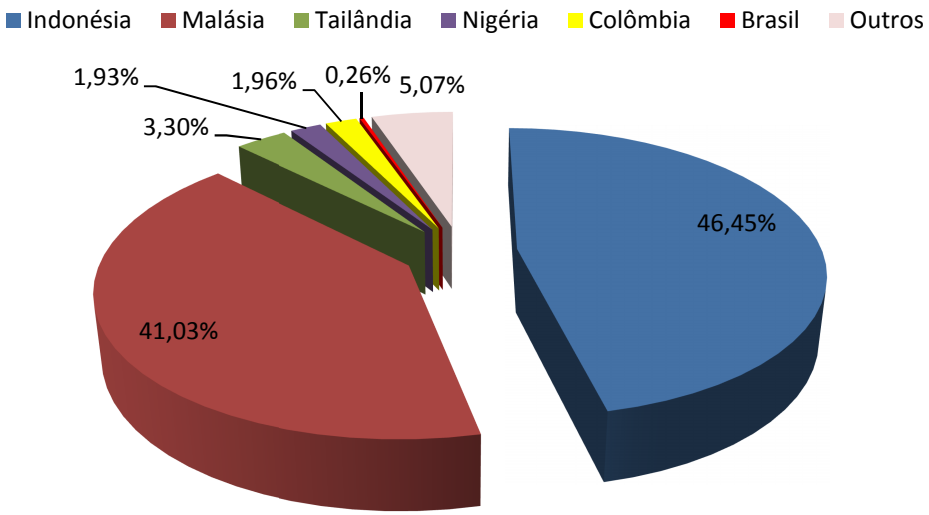


Figura 2.1. Produção Mundial do Óleo de Palma[2]

[2] *Fonte: Oil World Annual, 2008.*

A Indonésia desde o ano 2005 é o País com a maior produção de óleo de palma, mas a Malásia ainda é o país que exporta a maior quantidade deste óleo. No último artigo da "Oil World", mostra-se que o País que mais tem consumo e importação do óleo de palma é a China.

O Brasil, 11º produtor mundial de óleo de dendê e 13º maior consumidor, é o País que apresenta a maior disponibilidade de áreas adequadas à cultura e capaz de assegurar o crescimento da participação do óleo de dendê no mercado mundial.

A demanda potencial do mercado nacional é de aproximadamente 300 mil t de óleo de dendê e derivados. O Brasil conta com uma produção de óleo de palma de 2,30 toneladas por hectare por ano (SBS, 2006).

2.2. β Carotenos (Pro-Vitamina A)

Os carotenóides são pigmentos naturais sintetizados pelas plantas e os microorganismos, mas não por animais. (GOODWIN, 1980). Os carotenóides nos alimentos podem existir de duas principais formas: (a) como soluções em óleo ou (b) como parte da matriz encontrada em vegetais ou frutas.

Aproximadamente 600 carotenóides são encontrados na natureza, constituindo o maior grupo de corantes naturais, cuja coloração pode variar entre o amarelo claro, o alaranjado e o vermelho (GERSTER, 1997).

2.2.1. História (BAYER, 2009)

1831	Wackenroder descobre os pigmentos amarelo/laranja nas cenouras e dá-lhes o nome de carotenos.
1847	Zeise apresenta uma descrição mais detalhada do caroteno.
1866	O caroteno é classificado como um hidrocarboneto por Arnaud e seus

	colaboradores.
1887	Arnaud descreve a presença generalizada dos carotenos nas plantas.
1907	Willstatter e Mieg estabelecem a forma molecular do caroteno, uma molécula formada por 40 átomos de carbono e 56 átomos de hidrogênio.
1914	Palmer e Eckles descobrem a existência de caroteno e xantofila no plasma do sangue humano.
1919	Steenbock (Universidade de Wisconsin) sugere uma relação entre os pigmentos amarelos das plantas (beta-caroteno) e a vitamina A.
1929	Moore demonstra que o beta-caroteno se converte no fígado na forma sem cor de vitamina A.
1931	Karrer e os seus colaboradores (Suíça) determinam as estruturas do beta-caroteno e da vitamina A.
1939	Wagner e os seus colaboradores sugerem que a conversão do beta-caroteno na vitamina A ocorre no interior da mucosa intestinal.
1950	Isler e os seus colaboradores desenvolvem um método para a síntese do beta-caroteno.
1966	O beta-caroteno é considerado como aceitável para utilização nos alimentos pelo Comité Conjunto FAO/WHO de Especialistas em Aditivos Alimentares.
1972	São estabelecidas especificações pelo Código Americano de Químicos Alimentares para a utilização de beta-caroteno nos alimentos.
1978	O beta-caroteno é considerado como GRAS o que significa que o ingrediente é Globalmente Reconhecido como Seguro e pode ser utilizado como suplemento da dieta alimentar ou na fortificação dos alimentos.
1981-82	O beta-caroteno/caratenóides são reconhecidos como fatores importantes (independentemente da sua atividade como provitamina A) na redução potencial do risco de certos cancros.
1982	Krinsky e Deneke mostram a iteração entre o oxigênio e os radicais de oxigênio com os carotenóides.
1983-84	O Instituto Nacional do Cancro (E.U.A) lança vários ensaios de intervenção clínica em larga escala, utilizando suplementos de beta-caroteno isolados e

em combinação com outros nutrientes.

1984 É demonstrado que o beta-caroteno é um antioxidante eficaz *in vitro*.

Devido ao elevado número de estudos epidemiológicos que demonstram a redução potencial da incidência de cancro relacionada com o aumento da

1988 ingestão de beta-carotenos na dieta alimentar, o Instituto Nacional do Câncer (E.U.A) emite instruções aconselhando os americanos a incluir uma variedade de vegetais e frutas na sua dieta diária.

2.2.2. Funções

1. Antioxidante

O beta-caroteno tem propriedades anti-oxidantes que ajudam a neutralizar os radicais livres, moléculas reativas e altamente energizadas, as quais se formam através de certas reações bioquímicas normais (p.ex. na resposta imunitária, a síntese da prostaglandina) ou através de fontes exteriores, tais como a poluição atmosférica ou o fumo do cigarro. Os radicais livres podem danificar os lipídios nas membranas celulares, bem como o material genético nas células, podendo os danos resultantes levar ao desenvolvimento do câncer. (GOMES, 2007)

2. Extinção do oxigênio singleto

O beta-caroteno pode extinguir o oxigênio singlete, uma molécula reativa, que é gerada, por exemplo, na pele por exposição à luz ultravioleta e que pode induzir alterações pré-cancerígenas nas células. O oxigênio singleto tem a capacidade de desencadear a geração de reações em cadeia de radicais livres. (CARDOSO, 1997)

Os isômeros dos carotenóides são polisoprenóides que possuem um intenso sistema de duplas ligações conjugadas, geralmente contendo 40 átomos de carbono, normalmente apresentando isomeria interna, e sempre tem uma ou duas estruturas cíclicas que terminam em ligações conjugadas.

Os carotenóides, em grande parte, são moléculas hidrofóbicas e, conseqüentemente, interagem com a parte lipofílica da célula. Os carotenóides hidrocarboneto se solubilizam nos lipídios das membranas. Sendo moléculas rígidas, elas se dispõem paralelamente à superfície da membrana. Os oxo carotenóides (xantofilas) como a luteína e zeaxantina expõem seus grupos hidroxila na superfície da membrana. Eles podem se dispor perpendicularmente à superfície e servir como agente transmembrana. Entretanto, os dihidroxicarotenoides podem afetar tanto a fluidez como a função das membranas (IMEN, 2007).

Os mamíferos não estão bioquimicamente capacitados para a biossíntese de carotenóides, mas podem acumular e / ou converter precursores que obtêm da dieta (e.g.,conversão de β-caroteno em vitamina A). No plasma humano predominam o beta-caroteno e o licopeno. Os carotenóides mais comumente encontrados nos alimentos vegetais são o beta-caroteno (cenoura; *Daucus carota*), licopeno (tomate; *Lycopersicum esculentum*), várias xantofilas (zeaxantina, luteína e outras estruturas oxigenadas no milho, *Zea mays*; na manga, *Mango indica*; no mamão, *Carica papaya* e na gema de ovo) e a bixina (aditivo culinário e corante dérmico usado por indígenas amazônicos, obtido do urucum, *Bixa orellana*). Outras ocorrências naturais de uso culinário são a capsaxantina e capsorubina (páprica, *Capsicum annuum*) e a crocina (açafrão, *Crocus sativus*), excepcionalmente solúvel em água e um dos raros glicosídeos diterpênicos (C_{20}) encontrados em plantas.

As fórmulas químicas de parte dos carotenóides acima mencionados estão representadas na Figura 2. As respectivas colorações vão desde o amarelo, passando pelo laranja, até o vermelho intenso e resultam da multiplicidade de duplas ligações conjugadas na estrutura mais freqüente do tipo C_{40} e se prestam à caracterização de cada variante estrutural por meio da espectrofotometria no visível com comprimentos de onda máximos de absorção ($l_{máx}$) na faixa de 410 a 510 nm (HERBARIO, 2007).

Os carotenóides apresentam muitas possibilidades de ocorrência de isomérica geométrica (especialmente induzida por temperatura) e ótica.

São dez os carotenos (moléculas coloridas sintetizadas somente em plantas) que exibem atividade de vitamina A (isto é, no organismo desempenham as mesmas funções da vitamina A). Os mais importantes são o alfa e o beta caroteno. No organismo, reações metabólicas convertem cada molécula de beta-caroteno em 2 de retinol. O retinol é considerado a forma primária da vitamina A. O retinal (o aldeído da vitamina A) é a forma envolvida no processo visual da retina, nos olhos (VITAMINAS, 2007).

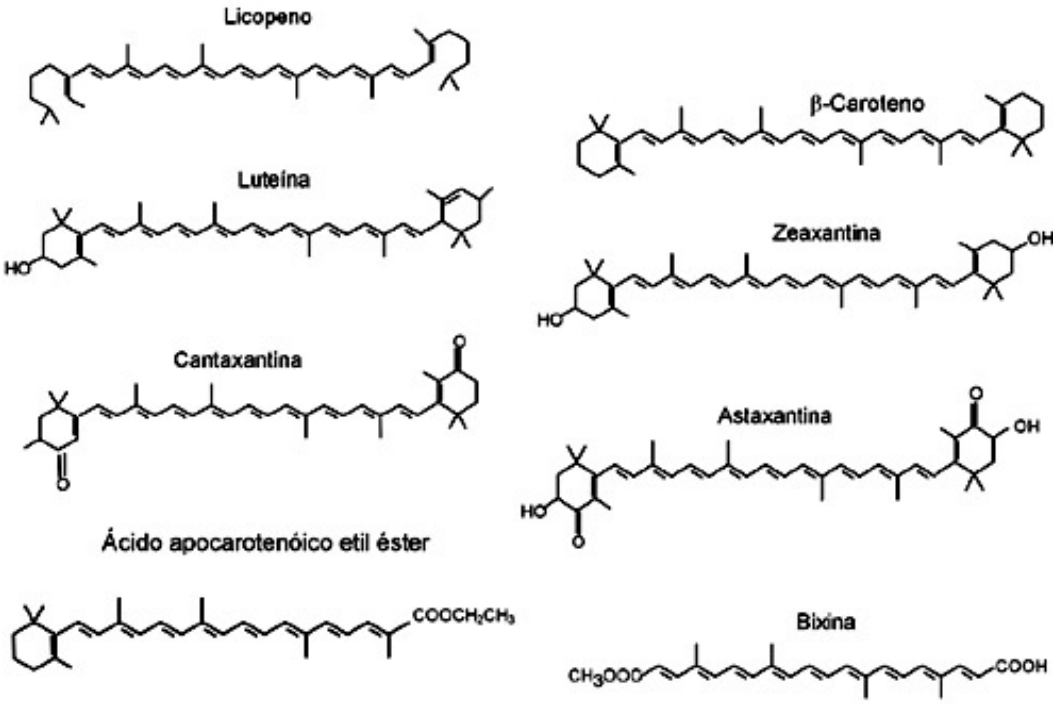


Figura 2.2. Estrutura Química de alguns carotenóides(HERBARIO, 2007)

As fontes mais ricas em carotenóides são os óleos de palmeira, os quais contêm β- caroteno (4,7 mg/100 ml), alfa-caroteno (3,7 mg/100 mL), e pouco de outros carotenóides.

Proveniente do Afeganistão, as cenouras são fontes abundantes de beta caroteno. Uma cenoura grande fornece 17mg de beta-caroteno e mais de 6 vezes a

RDA (Ingestão Dietética Recomendada) de vitamina A (IMEN, 2007). Outras fontes são espinafre, brócolis, melão, abóbora, etc.

O beta-caroteno é uma das vitaminas mais estáveis em vegetais. Têm sido documentadas perdas pelo cozimento de 25%, mas apenas após fervura por um período comparativamente longo (QUARK, 2007).

Os carotenóides, em geral, podem perder alguma da sua atividade nos alimentos durante o armazenamento, devido à ação das enzimas e à exposição à luz e oxigênio. A desidratação de vegetais e frutas pode reduzir a atividade biológica dos carotenóides. Por outro lado, a estabilidade dos carotenóides é mantida nos alimentos congelados (EDNATUREZA, 2009).

2.3. Destilação Molecular

O processo de Destilação Molecular teve seu desenvolvimento, inicialmente, nos Estados Unidos e Europa na década de 30 para permitir a purificação de produtos termicamente sensíveis. Na América Latina, os trabalhos de Destilação Molecular foram iniciados no Brasil com os trabalhos realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS), da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP com o trabalho de BATISTELLA (1996) na área de química fina e esta linha de pesquisa vem sendo amplamente estudada desde então.

A destilação molecular é conhecida também como destilação de passo curto (*short path distillation*). Constitui um tipo de processo de vaporização a baixas pressões e, portanto, baixas temperaturas, que apresenta utilidade na separação e purificação de materiais com baixa volatilidade, bem como para aqueles que apresentam sensibilidade térmica (JIANG, 2006). O interesse atual sobre o processo de destilação molecular é crescente devido às suas vantagens e à sua aplicabilidade nas indústrias de cosméticos, alimentícia, farmacêutica, química, petroquímica, plásticos entre outras, para a recuperação, purificação e concentração de substâncias.

O processo ocorre em alto vácuo, portanto, o efeito do vapor gerado sobre o líquido praticamente não influencia a taxa de evaporação. O evaporador e o condensador do equipamento se encontram a uma distância da ordem do livre percurso médio das moléculas evaporantes, ou seja, as moléculas evaporadas atingirão o condensador facilmente, pois encontrarão um percurso relativamente desobstruído (BATISTELLA, 1996). Por esse motivo, a destilação molecular é considerada um processo de não equilíbrio (HICKMAN, 1943). Com isso, a temperatura de destilação também será reduzida, o que impedirá a decomposição do material durante o processo.

Na destilação convencional, em qualquer instante, a superfície do destilando é uma amostra verdadeira do líquido (devido à alta turbulência presente na fase líquida) e a difusão das moléculas voláteis para a superfície é rápida em comparação com a velocidade de evaporação. Já na destilação molecular, o fluxo do líquido destilando é extremamente comportado; aí a convecção devido à ebulição não existe, e a difusão é dificultada pela viscosidade alta e pelas massas molares elevadas. Para que a destilação molecular seja eficiente é necessário haver a renovação mecânica do filme superficial onde ocorre a evaporação. Isto pode ser feito de três formas: pela agitação vigorosa do líquido, pelo fluxo gravitacional ou pelo espalhamento mecânico do líquido (BATISTELLA, 1996).

2.3.1. Aplicações da destilação molecular

A destilação é o único método para a separação de materiais sensíveis ao calor, de alta massa molar, pela qual a decomposição térmica pode ser evitada ou reduzida a um mínimo (MORAES, 2004). Com os desenvolvimentos na área de química, esta indústria estava sentido a necessidade de uma tecnologia nova para a purificação ou separação de tais substâncias.

A seguir, são citadas algumas das aplicações da destilação molecular (MORAES, 1999):

- Produção da vitamina K (HICKMAN, 1943).
- Purificação e fracionamento de óleos essenciais (HOLLÓ, 1971).
- Separação de produtos de alta massa molar derivados do petróleo, como por exemplo, os óleos de Apiezon (BURCH, 1928; HOLLÓ, 1971; REES, 1975).
- Purificação de óleos de silicones de alta massa molar (REES, 1980).
- Destilação de produtos industriais sintéticos com pontos de ebulição elevados como plastificadores, dímeros de ácidos graxos, separação de mono e diacilgliceróis (HOLLÓ, 1971; PERRY, 1980).
- Participação em etapas de síntese de produtos farmacêuticos como na produção de ranitidina (CODETEC, 1992).
- Aplicações em análise química para identificação de compostos em uma mistura (MYHER, 1993).
- Produção da vitamina A, a partir dos beta-carotenos obtidos do óleo de palma(OOI, 1994; BATISTELLA, 1998) e do óleo da fruta da palmeira buriti (CODETEC, 1992).
- Produção da vitamina E a partir dos tocoferóis obtidos do destilado de desodorização do óleo de soja (DDOS) (CODETEC, 1992; MARTINS, 2006).

2.3.2. Descrição do Equipamento

Os destiladores moleculares são, basicamente, constituídos por um evaporador (onde o destilando é espalhado em uma fina camada) com facilidades para aquecimento, e por um condensador, com facilidades para resfriamento (normalmente colocado muito próximo do evaporador, a alguns centímetros). Ambos devem operar sob pressão da ordem de 0,001 a 0,0001 mmHg. Os sistemas periféricos são constituídos de bombas dosadoras, bombas succionadoras, ambas responsáveis pelo fluxo de material no destilador, e de um sistema de geração de vácuo constituído normalmente por dois ou mais estágios (BATISTELLA, 1996).

Existem na atualidade dois tipos de equipamentos que são utilizados no processo de destilação molecular, o destilador molecular centrífugo e o de filme descendente.

2.3.2.1. Destilador Molecular de Filme Descendente

O líquido a ser destilado é submetido a um pré-aquecimento até a temperatura de alimentação necessária, que é diferente em cada caso, é degaseificado e alimentado pela parte superior do evaporador. O líquido desce por meio da força de gravidade escoando uniformemente pela parede externa do evaporador na forma de um fino filme descendente, onde é parcialmente vaporizado, e o vapor gerado é condensado pelo condensador. Na parte inferior do destilador são recolhidos, através de chicanas, o resíduo e o destilado. O equipamento é mostrado na Figura 2.3 e uma vista superior do equipamento é mostrada na Figura 2.4.

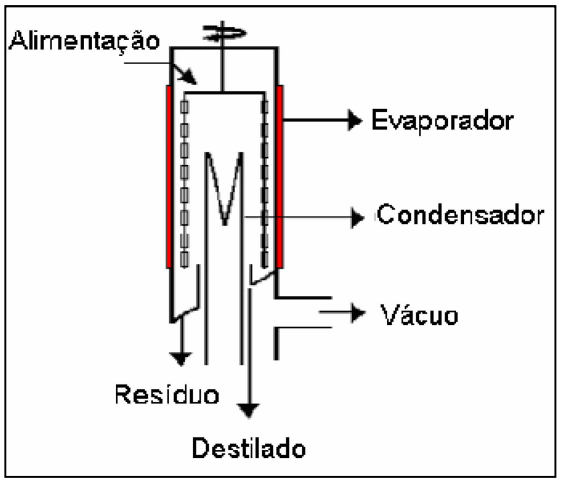


Figura 2.3. Destilador Molecular de Filme Descendente (MARTINS, 2006)

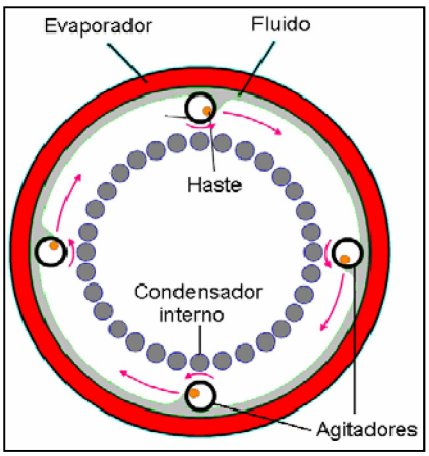


Figura 2.4. Fluxo de materiais no destilador de filme descendente (MARTINS, 2006)

2.3.2.2. Destilador Molecular Centrífugo

No destilador molecular centrífugo, o líquido a ser destilado é aquecido até a temperatura de alimentação, degaseificado em um recipiente anterior ao destilador e entra no evaporador. O líquido é conduzido por um tubo até o centro do rotor, onde apresenta uma cavidade para melhor espalhar o líquido, o corpo do equipamento é mostrado na Figura 2.5.

Pela força centrífuga gerada pela rotação do disco, o líquido destilante é espalhado na forma de uma película muito fina, onde é parcialmente evaporado. O vapor gerado é condensado no condensador, e na parte inferior do destilador é coletado e retirado do sistema. O líquido restante sobre o evaporador é conduzido até as bordas do rotor e, então, é coletado por uma calha concêntrica ao rotor e retirado do sistema.

O condensador tem a forma de um disco, de diâmetro próximo ao do evaporador, e normalmente, fica a uma distância média de alguns centímetros do evaporador cônico. Através de uma chicana simples, a água circula pelo condensador. O evaporador tem o formato de um disco cônico, onde está fixo na base por meio de

rolamentos e sistema de gaxetas e movido por um motor elétrico conferindo um movimento de rotação. O evaporador (rotor) é aquecido por radiação de um calefator elétrico, que dispõe de isolantes térmicos laterais e posteriores para melhor conservar o calor. Os fluxos dos destilados são mostrados na Figura 2.6.

Uma vez que o líquido destilante é mantido no evaporador pela força centrífuga, a operação é independente da força de gravidade.

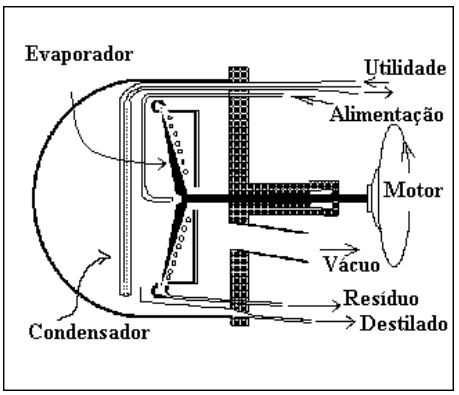


Figura 2.5. Destilador Molecular Centrífugo(BATISTELLA, 1999).

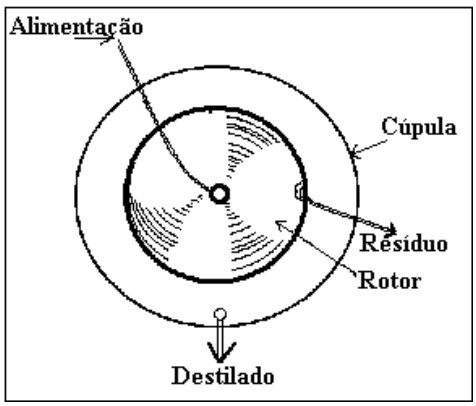


Figura 2.6. Fluxo de materiais no destilador molecular centrífugo(BATISTELLA, 1996).

2.3.2.2.1. Modelo Matemático

Para o desenvolvimento matemático do processo de destilação molecular, tem-se uma série de equações de balanço de massa e energia que descrevem o comportamento (BATISTELLA, 1996). A modelagem é mostrada a seguir:

2.3.2.2.1.1. Perfis de Velocidades e Espessura do Filme

As equações dos perfis de velocidades mostram o comportamento do escoamento da corrente destilante e fornecem informações para os cálculos da espessura do filme líquido e dos balanços de massa e energia. A Figura 2.7 apresenta esquematicamente o evaporador e seu sistema de coordenadas e a distribuição do líquido na superfície do evaporador. Isso mostra que a velocidade do escoamento depende fundamentalmente da posição em que o líquido se encontra no rotor, bem como da sua posição na camada do filme.

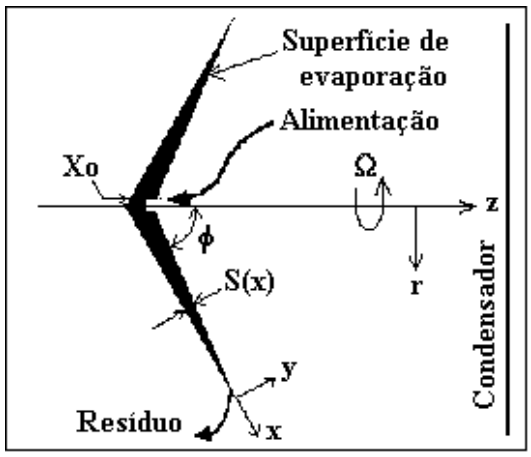


Figura 2.7. Esquema do evaporador e suas coordenadas (BHANDARKAR, 1988).

A equação da continuidade para o líquido escoando em um filme muito fino no sistema de coordenadas conforme Figura 2.7 é:

$$\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{u}{x}-\frac{v\cot\phi}{x}=0 \qquad \textbf{(2.1)}$$

Onde u e v são velocidades nas direções x e y, respectivamente. Geralmente, assume-se simetria axial. A Equação 2.1 pode ser obtida de uma figura de forma cilíndrica baseada no sistema (z, r) reescrevendo os operadores diferenciais no sistema (x , y), onde $x = z\cos\theta + r\,\mathrm{sen}\theta$ e $y = z\,\mathrm{sen}\theta - r\cos\theta$ (BHANDARKAR, 1988).
As condições de contorno são:

1) $u = u_o$ para $x = x_o$ (alimentação) **(2.2)**

2) $v = 0$ para $y = 0$ **(2.3)**

A equação de movimento é simplificada assumindo-se que:

1) O filme líquido apresentando um desenvolvimento pleno, assume perfil de velocidade para estado estacionário em $x > x_o$;
2) os gradientes de pressão do líquido são negligenciáveis;
3) efeitos gravitacionais são desprezíveis;
4) variações da temperatura, concentração e viscosidade são pequenas através do filme (na direção y).

A viscosidade cinemática média é assumida como sendo:

$$\overline{\mu}(x)=\frac{\int_0^{S(x)}\mu(x,y)dy}{S(x)} \qquad \textbf{(2.4)}$$

Com certeza, essas considerações também são justificadas pelo fato de que o filme líquido é muito fino comparado com a dimensão do evaporador ($S(x) << L$) (EMSLIE, 1958) e, assim, pode-se escrever a equação de momento simplificada.

$$\bar{\mu}(x)\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = -\Omega^2 x sen^2(\phi) \qquad \textbf{(2.5)}$$

Com as seguintes condições de contorno:

1) u = 0 para y = 0 **(2.6)**

2) $\frac{\partial u}{\partial y} = 0$ para y = S(x) **(2.7)**

Integrando-se analiticamente a Equação 2.5, obtém-se a equação de velocidade na direção x:

$$u = \frac{\Omega^2 xy \,\mathrm{sen}^2\,\phi}{\bar{\nu}}\left(\frac{-y}{2} + S\right) \qquad \textbf{(2.8)}$$

A velocidade média é definida por:

$$\bar{u} = \frac{\int_0^S u dy}{S} \qquad \textbf{(2.9)}$$

Então:

$$\bar{u} = \frac{S^2\Omega^2 x sen^2\phi}{3\bar{\mu}} \qquad \textbf{(2.10)}$$

A velocidade na direção y pode ser determinada através da Equação 2.1, conhecendo-se a Equação 2.8:

$$v = \frac{\Omega^2 y^2 \,\mathrm{sen}^2\,\phi}{\bar{\nu}}\left[\frac{y}{3} - \left(S + \frac{x}{2}\frac{\Delta S}{\Delta x}\right)\right] \qquad \textbf{(2.11)}$$

A espessura do filme líquido escoando sobre o rotor pode ser determinada usando-se a Equação de balanço de massa e a Equação de velocidade 2.10, obtendo-se a seguinte expressão final:

$$S = \left[\frac{\left(m_o - \sum_{x=x_o}^{x} \left(\sum_{i=1}^{n} E_i \right) \pi \Delta x \operatorname{sen} \phi (2x + \Delta x) \right)}{\frac{\pi \rho \Omega^2 x \operatorname{sen}^2 \phi}{3\overline{\nu}} (2x \operatorname{sen} \phi - S \cos \phi)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad \textbf{(2.12)}$$

2.3.2.2.1.2. Taxa de Evaporação na Superfície sob Vácuo

A taxa de evaporação na superfície de um líquido sob condições de alto vácuo é dada pela equação de (LANGUMIR, 1913):

$$E_i = C_i P_i^{sat} \left(\frac{M_i}{2\pi R_g T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \textbf{(2.13)}$$

Esta equação é precisa se o número de moléculas retornando ao evaporador após colisões for negligenciável. Isto é certo quando a pressão de operação é aproximadamente 10^{-3} mmHg ou menos, e quando a condensação do destilado é completa (condensador de alta eficiência).

A equação da taxa de evaporação fornece informação a respeito da quantidade destilada e composição do vapor, além de permitir a resolução das equações de balanços.

2.3.2.2.1.3. Perfil de Temperatura na Camada Líquida

O perfil de temperatura fornece informações sobre o comportamento térmico nas diversas camadas que compõem o filme destilante, bem como os valores da temperatura superficial, fundamental para o cálculo da taxa de evaporação e da concentração superficial.

De acordo com a Figura 7, a equação de balanço de energia fornece:

$$u\frac{\partial T}{\partial x}+v\frac{\partial T}{\partial y}=\alpha\left(\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}+\frac{1}{x}\frac{\partial T}{\partial x}-\frac{\cot\phi}{x}\frac{\partial T}{\partial y}\right) \quad \textbf{(2.14)}$$

Com as seguintes condições de contorno:

1) $T = T_0$ para $x = x_0$ **(2.15)**

2) $T = Tw$ (temperatura do rotor) ou **(2.16)**

para $y = 0$ $\frac{\partial T}{\partial y}=0$ (rotor isolado) **(2.17)**

3) $\frac{\partial T}{\partial r}=-\left[1+(S')^2\right]^{\frac{1}{2}}\frac{\sum\left(E_i\Delta H_i^{vap}\right)}{\lambda}$ para $y = S(x)$ **(2.18)**

Onde S' é dado pela equação: $S' = \frac{\Delta S}{\Delta x}$ **(2.19)**

Deve ser observado que o fluxo de calor devido à radiação pode ser desprezado, uma vez que a superfície dos óleos usualmente destilados em equipamentos de alto-vácuo tem baixa emissividade (aproximadamente 0,5) e, ainda, as temperaturas envolvidas são usualmente moderadas (BHANDARKAR, 1988).

2.3.2.2.1.4. Perfil de Concentração na Camada Líquida

De acordo com a Figura 2.7, a equação de balanço de massa fornece:

$$u\frac{\partial C_i}{\partial x}+v\frac{\partial C_i}{\partial y}=D_i\left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2}+\frac{1}{x}\frac{\partial C_i}{\partial x}-\frac{\cot\phi}{x}\frac{\partial C_i}{\partial y}\right) \quad \textbf{(2.20)}$$

Com as seguintes condições de contorno:

1) $C_i = C_{i0}$ para $x = x_0$ **(2.21)**

2) $\frac{\partial C_i}{\partial y}=0$ para $y = 0$ **(2.22)**

3) $$\frac{\partial C_i}{\partial r} = -\left[1 + (S')^2\right]^{1/2} \frac{E_i - X_i\left(\sum_{j=1}^{n} E_j\right)}{\rho D_i} \quad \text{para} \quad y = S(x) \qquad \textbf{(2.23)}$$

Onde $X_i = C_i M_i$ e S´ é dado pela Equação (2.18)

A Equação 2.20 representa o balanço de massa de uma mistura multicomponente, onde a transferência de massa é representada pela difusividade mássica, D.

As equações de perfis de concentração mostram o comportamento das composições nas diversas camadas do filme destilante, bem como a concentração superficial, permitindo o cálculo da taxa de evaporação. No final do processo de destilação, é possível obter a composição média do resíduo através do perfil de concentração.

2.3.2.2.1.5. Composição Local do Destilado

Com o conhecimento da composição do destilado é possível calcular a composição média da corrente final de destilado (o vapor gerado ao longo de todo evaporador) após integração da superfície de evaporação.

A composição local do destilado, Y, pode ser calculada através da equação:

$$Y_i = \frac{E_i / M_i}{\sum_{j=1}^{n} (E_j / M_j)} \qquad \textbf{(2.24)}$$

Onde n é o número de componentes do destilando.

2.3.2.2.1.6. Fator de Separação Local

Conhecendo-se o fator de separação local, é possível saber a eficiência de separação no decorrer da destilação em relação aos vários componentes do sistema.

O fator de separação local, γ, pode ser calculado através da equação:

$$\gamma_i = \frac{Y_i}{1 - Y_i} \frac{1 - C_{iS}}{C_{iS}} \qquad \textbf{(2.25)}$$

Onde C_{iS} representa a concentração em fração molar do componente i na superfície de evaporação.

2.3.3. Simulador DISMOL (BATISTELLA, 1996)

A destilação molecular é um processo extremamente sensível às variáveis de operação como, por exemplo, temperatura, concentração, pressão e vazão, já que o processo tem uma alta taxa de destilação e um reduzido tempo de residência do material a ser destilado, normalmente menor que 1 segundo para o destilador centrífugo. Portanto, é fundamental utilizar a simulação para prever as melhores condições de operação. Isso direcionou os ensaios durante o estudo experimental. Uma das vantagens ganhadas pela simulação é que pode se avaliar: tempos de contato do material nas temperaturas elevadas no evaporador e estabelecer as melhores condições do processo, de forma a minimizar a decomposição térmica do material por tempo de exposição (BATISTELLA, 1996). Por meio da simulação, é possível também saber se a destilação molecular é viável ou não para determinado processo.

O simulador DISMOL é um software que permite prever o comportamento de diversos sistemas quando são submetidos ao processo de destilação molecular, e permite a simulação tanto de equipamentos de destilação molecular centrífugo como de filme descendente. Este software foi desenvolvido por Batistella (1996), pertencente ao

grupo de pesquisa do laboratório LOPCA/LDPS, e já foi avaliado considerando os sistemas dietilftalato-dietilsebacato e dibutilftalato-dibutilsebacato e na recuperação de carotenos (pró-vitamina A) a partir do óleo de palma neutro e transesterificado (BATISTELLA, 1998) usando a escala laboratorial. (BATISTELLA, 2002) também realizou a simulação do processo de destilação molecular para recuperação da vitamina E a partir dos destilados desodorizados de óleos vegetais neutralizados e transesterificados. Seguindo a mesma linha de pesquisa, (MORAES, 2004) realizou a simulação do processo de destilação molecular para recuperação da vitamina E a partir dos destilados desodorizados dos óleos vegetais sem nenhuma espécie de tratamento químico.

O DISMOL permite se alterar a composição da alimentação, a temperatura de alimentação, a taxa de evaporação, bem como o fluxo de alimentação. A taxa de evaporação da superfície é obtida pela teoria cinética dos gases. A espessura do filme líquido é resolvida através dos balanços de massas e da geometria do evaporador. A temperatura do líquido obedece à equação de Fourier-Kirchhoff.

2.3.3.1. Algoritmo do DISMOL (BATISTELLA, 1996)

As equações 2.14 até 2.20 são transformadas em equações diferenciais e resolvidas através de um método de diferenças finitas implícito (CARNAHAN, 1969). Esse método mostrou ser convergente e muito estável para o sistema de equações apresentado.

Para modelar o processo de destilação molecular, requer-se a solução das equações mostradas no item 2.3.2.2.1, mas para isso se tem que contar com algumas propriedades fisioquímicas do sistema que são as entradas do modelo de simulação do processo de destilação. Um diagrama de blocos como o mostrado na Figura 2.8 (BATISTELLA, 1996), descreve bem os passos a serem seguidos para fazer a programação do comportamento do processo de destilação molecular.

2.3.3.2. Variáveis do Simulador DISMOL

O simulador DISMOL necessita de propriedades do sistema a ser estudado, como a pressão de vapor, entalpia, massa molar, difusividade mássica, composição dos componentes envolvidos, condutividade térmica, capacidade calorífica e o livre percurso médio das moléculas.

Quanto ao equipamento, o simulador DISMOL requer entrada de dados de suas dimensões, também propriedades dos componentes puros, propriedades da mistura, a taxa de alimentação e a temperatura de aquecimento. Na Figura 2.9, tem-se uma listagem das propriedades necessárias para o funcionamento do simulador DISMOL.

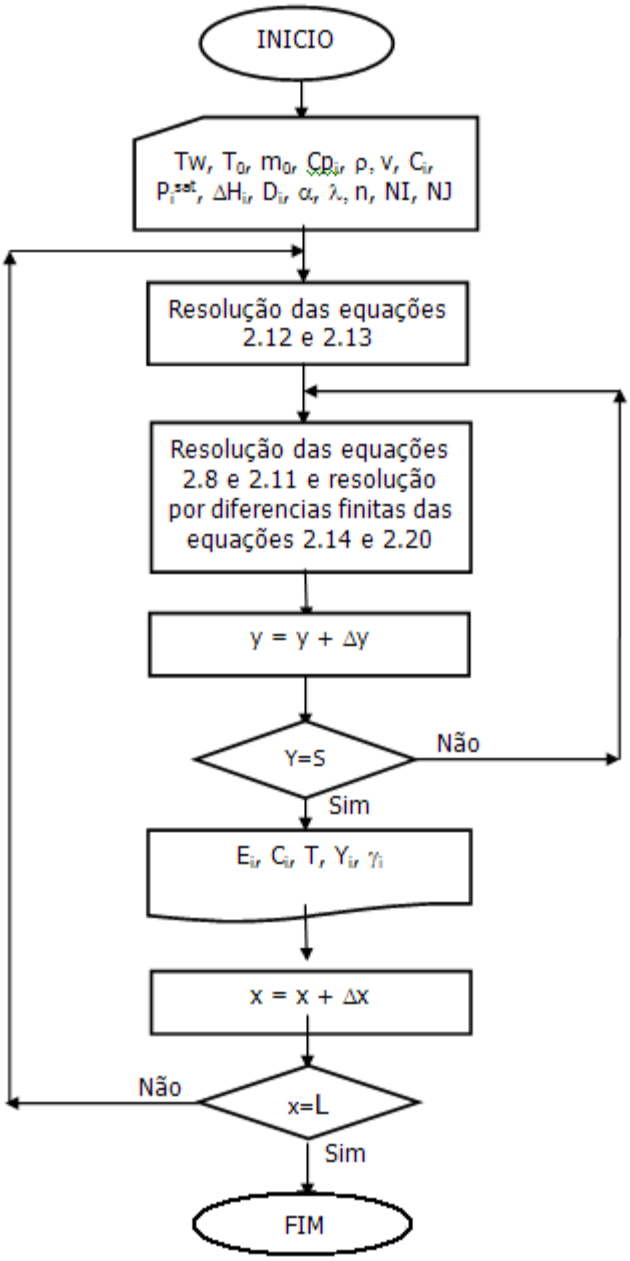


Figura 2.8. Diagrama de Blocos para Resolução do Sistema de Equações que Representa a Modelagem do Destilador Molecular Centrífugo.

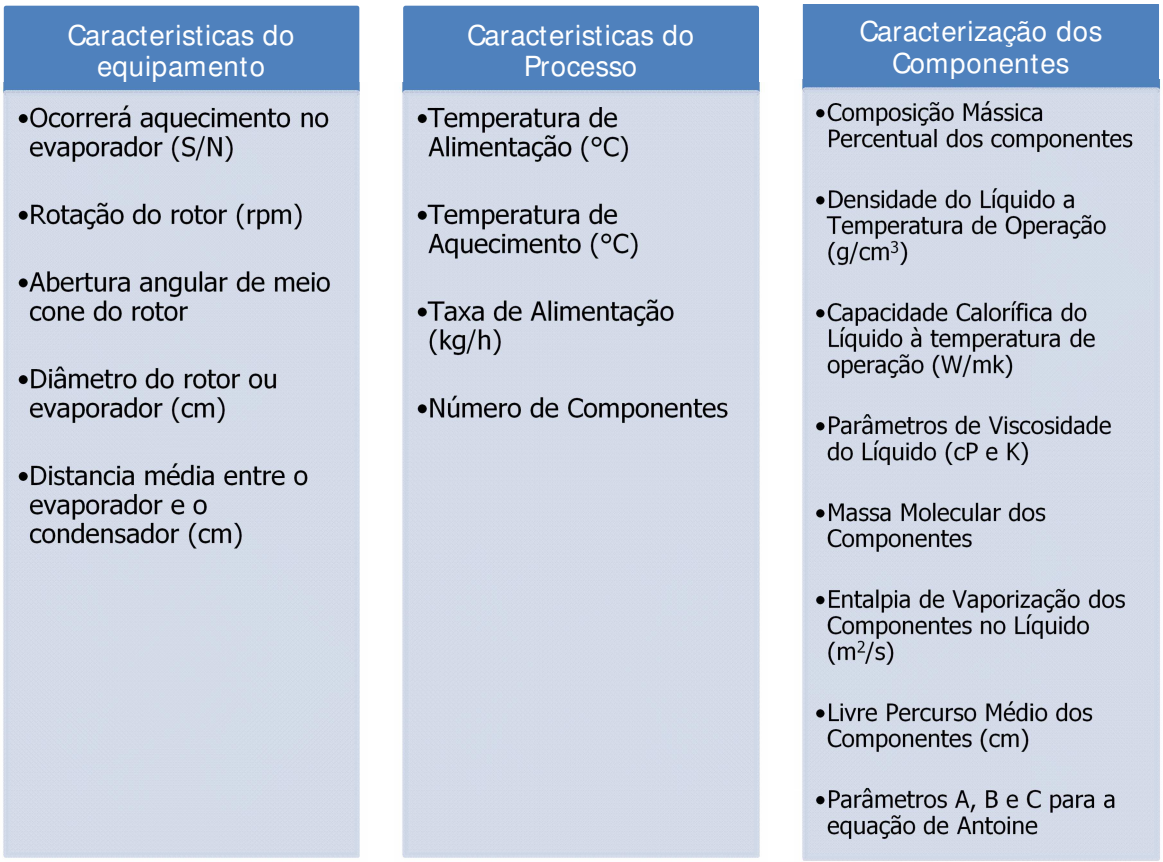


Figura 2.9. Listagem das entradas do simulador DISMOL

Sistemas compostos por grande número de substâncias naturais e de alta massa molar devem ser bem caracterizados com relação às propriedades físico-químicas de seus componentes para representar adequadamente o sistema que será alimentado no destilador molecular durante a simulação.

Algumas propriedades não podem ser determinadas experimentalmente sem a decomposição das moléculas termosensíveis. Conseqüentemente, é muito difícil encontrar estas propriedades físicas em um banco de dados, as quais devem, então, ser estimadas/preditas antes da simulação, com o objetivo de possibilitar a caracterização do sistema para simulá-lo. Quanto mais precisas forem as propriedades do sistema, maior será a concordância entre os dados experimentais e os simulados.

Assim sendo, para conduzir esta simulação, primeiramente, foi necessário estimar algumas propriedades físicas como pressão crítica, temperatura crítica, volume crítico e fator acêntrico. Estas propriedades de mistura foram utilizadas no cálculo de outras propriedades como, livre percurso médio das moléculas, entalpia de vaporização, difusividade mássica, pressão de vapor, densidade do líquido, capacidade calorífica, condutividade térmica e viscosidade do sistema a ser estudado, que são propriedades necessárias de serem inseridas no simulador. Os resultados, são as concentrações e as taxas de saída das correntes destiladas e concentradas, a taxa de evaporação e o tempo de destilação.

2.4. Planejamento Experimental

Para produzir um produto de boa qualidade, é necessário estudar o comportamento das variáveis que estão envolvidas dentro do processo, com a finalidade de melhorar as características requeridas para o produto específico. Os experimentos são utilizados para avaliar as características do processo mediante o comportamento das variáveis de resposta a serem estudadas, numa pequena escala. Atualmente, usa-se fazer um planejamento experimental do processo antes de começar os experimentos.

No planejamento experimental de qualquer experimento, a primeira coisa que deve se fazer é decidir quais são os fatores e as respostas de interesse. Os fatores, em geral, são as variáveis que o experimentador tem condições de controlar. Podem ser qualitativos ou quantitativos (NETO, 2001).

O planejamento fatorial de dois níveis é muito útil em investigações preliminares, quando quer se saber se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta, e não se está preocupado ainda em descrever muito rigorosamente essa possível influência (BOX, 1978).

Os planejamentos fatoriais consistem, basicamente, em selecionar um número fixo de níveis onde cada variável independente (fatores ou variáveis de manipulação) de interesse varia em todas as combinações possíveis sucessivamente umas com as outras. Os resultados obtidos através dos planejamentos fatoriais fornecem os efeitos de cada variável frente à variável de resposta, determinando as variáveis mais importantes no processo. Em outras palavras, deseja-se descobrir como a resposta é influenciada pela manipulação das variáveis do sistema.

2.5. Conclusões

O Brasil está se destacando na produção de óleo de palma, já que dispõe de grande disponibilidade de áreas para plantio do dendezeiro.

Na atualidade, os carotenos, estão se caracterizando pelas propriedades benéficas para a saúde e a prevenção de enfermidades.

A destilação molecular mostra-se como uma das melhores alternativas para a purificação de produtos termosensiveís, já que o processo é conduzido a alto vácuo com conseqüente abrandamento de condições de operação obtendo, possibilitando a obtenção de altas concentrações do produto desejado.

Capítulo 3 Desenvolvimento Experimental

Neste capítulo são apresentados os materiais, métodos e equipamentos usados no desenvolvimento experimental deste trabalho. Primeiramente, descreveu-se a obtenção da matéria-prima e os métodos analíticos utilizados para determinar o teor de ácidos graxos livres, carotenos, viscosidade e densidade. A seguir foram descritas as etapas de preparação da matéria prima, transesterificação do óleo de palma, e a concentração dos carotenos por meio da destilação molecular. Na Figura 3.1 é apresentado um diagrama geral do processo junto com cada uma das correntes e a análise feita para cada uma delas.

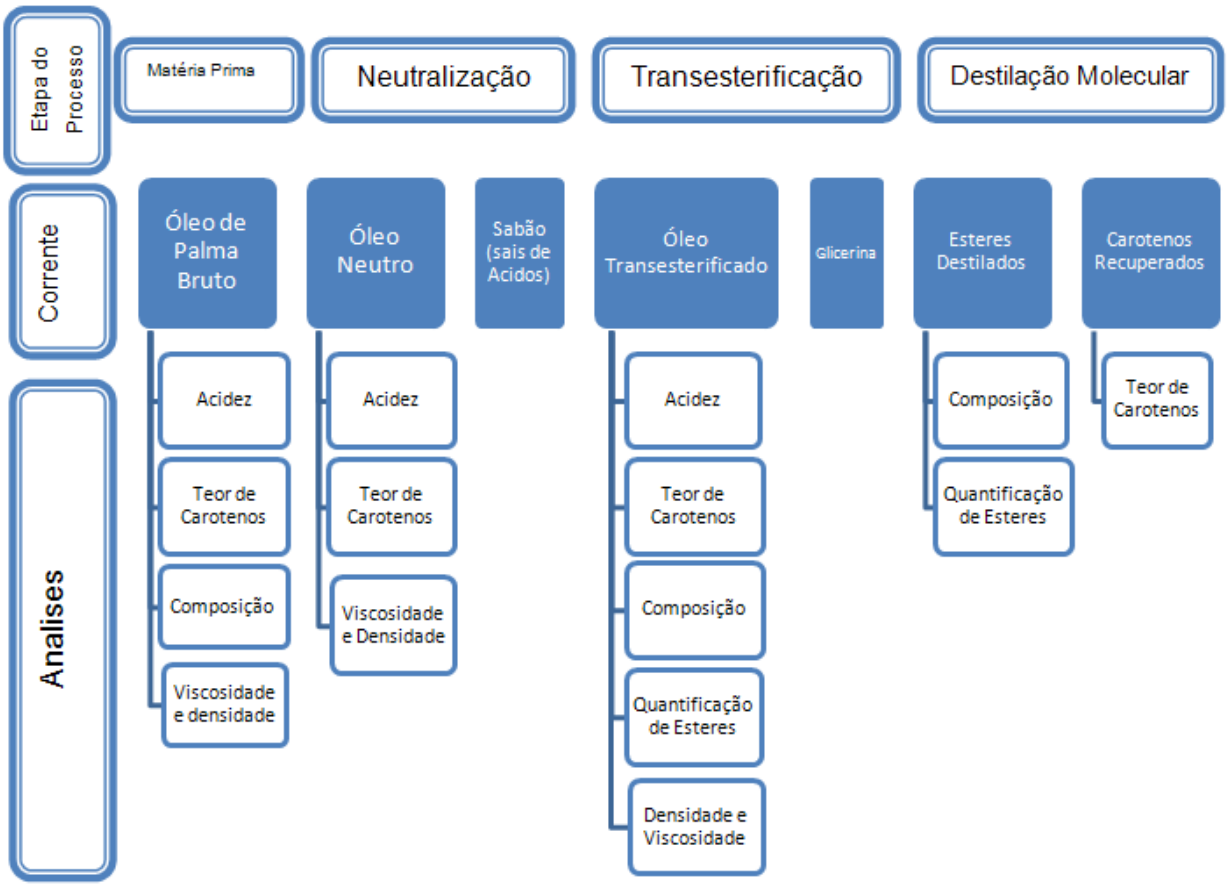


Figura 3.1. Descrição da Metodologia Experimental

3.1. Material

Na condução deste trabalho foi utilizado óleo de palma bruto. Este óleo foi fornecido pela Empresa Campestre situada na cidade de São Bernardo do Campo no Estado de São Paulo. A Tabela 3.1 apresenta as características físico-químicas do óleo de palma.

Tabela 3.1. Características Físico-Químicas do Óleo de Palma Bruto.[3]

ÍNDICES	UNIDADES	VALORES DE REFERÊNCIA
Massa Específica (50ºC - 20ºC)	g/cm³	0,891 - 0,899
Índice de Refração (40ºC)	-	1,454 - 1,456
Índice de Iodo	g I2 / 100g	50 - 60
Índice de Saponificação	mg KOH/g	190 - 209
Matéria Insaponificável	%	< 1,2%
Acidez, óleo bruto	g ácido oléico/100g	< 5,0
Índice de Peróxido	meq/kg	< 10,0
Ponto de Fusão	ºC	33 - 40

3.2. Métodos

Utilizaram-se métodos e normas para a quantificação e identificação dos componentes do óleo de palma e foram medidas algumas propriedades para a caracterização do óleo de palma que serão apresentados nos itens a seguir:

[3] *Valores de Referência: RDC Nº 270, de 22/09/2005, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.*

3.2.1. Determinação dos Ácidos Graxos livres (AGL) no OPB

O índice de Acidez do OPB pode ser calculado mediante a quantidade de AGL presente na amostra. Para o cálculo dos AGL foi utilizado o método oficial da AOCS ("American Oil Chemists' Society") Ca 5a-40. Este método é utilizado para determinar os ácidos graxos livres em óleos brutos ou refinados de origem vegetal, marinhos e animais. Consiste em uma titulação com uma base como é mostrado na Figura 3.2.

Os reagentes usados foram álcool etílico 95%, solução de hidróxido de sódio e fenolfatleína como indicador. (A concentração da solução titulante de hidróxido de sódio depende da faixa de AGL presente no óleo de acordo com a Tabela 3.2). Neste trabalho foi utilizada uma solução de hidróxido de sódio com uma concentração de 0,25 N.

Tabela 3.2. Faixa de ácidos graxos livres, volume de álcool e a concentração da soda para determinação de AGL.

Faixa AGL (%)	Amostra (g)	Álcool (ml)	Concentração da soda
0,2 até 1,0	28,2 ± 0,2	50	0,1 N
1,0 até 30,0	7,05 ± 0,05	75	0,25 N
30,0 até 50,0	7,05 ± 0,05	100	0,25 ou 1,0 N

O procedimento para a avaliação dos AGL do óleo de palma é o seguinte:

1. Verificar a faixa de AGL do óleo de palma, usando a Tabela 3.2.
2. Preparar as soluções de álcool, soda e fenolftaleína que serão empregadas na análise.
3. Neutralização do álcool: Ao volume de álcool correspondente agregam-se duas gotas de fenolftaleína e titula-se com a solução de hidróxido de sódio da concentração correspondente.

4. Pesagem da amostra: Sobre o álcool se faz a pesagem das gramas de amostra correspondente, e se faz agitação até conseguir uma mistura bem homogênea.
5. Agregam-se 2 ml de fenolftaleína à mistura e se faz a neutralização por meio da titulação com a solução de hidróxido de sódio.

Figura 3.2. Titulação do OPB

O OPB, é composto em sua maioria por ácido palmítico e oléico, se fez a suposição que a composição de AGL no OPB é de 50% de ácido graxo livre oléico e 50% de ácido graxo livre palmítico, calculando assim pelas equações 3.1 e 3.2 a composição de AGL no óleo.

$$AGL\ oleico\ \% = \frac{ml\ NaOH\ x\ N\ x\ 28{,}2}{massa\ (g)\ da\ amostra} \qquad \textbf{(3.1)}$$

$$AGL\ palmitico\ \% = \frac{ml\ NaOH\ x\ N\ x\ 25{,}6}{massa\ (g)\ da\ amostra} \qquad \textbf{(3.2)}$$

Nas quais N corresponde a concentração da solução de NaOH expressa em normalidade (n eq./ l).

3.2.2. Viscosidade e densidade

A viscosidade e densidade do óleo de palma bruto, neutro e transesterificado foram medidas num viscosímetro Anton Paar SVM 3000, mostrado na Figura 3.3.

Figura 3.3. Viscosímetro Anton Paar SVM 3000

3.2.3. Teor de Carotenos

O teor de carotenos foi avaliado por dois métodos, a espectroscopia UV que da o teor de carotenos totais presentes na amostra analisada, e a CLAE foi usada para quantificar e identificar os beta e alfa carotenos.

3.2.3.1. Espectroscopia UV/visível

O teor de carotenos totais do OPB, OPN, OPT e OPD foram identificados por espectroscopia UV/visível em um espectrômetro DU 640 Beckman Coulter, mostrado na Figura 3.4. Os carotenos totais foram quantificados pelo método PORIM p2.6 -1995, o procedimento é mostrado na Figura 3.5. O comprimento de onda foi de 460 nm e o cálculo do teor de carotenos foi feito pela Equação 3.3, que da o valor expresso em beta caroteno.

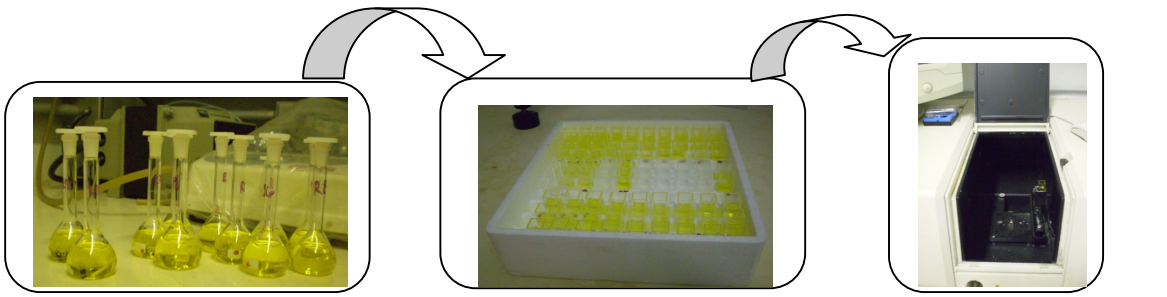


Figura 3.4 Esquema do Procedimento da Análise UV

$$Caroteno\ Total(ppm) = \frac{25\,x\,383x(As - Ab)}{100 * w} \qquad \textbf{(3.3)}$$

Figura 3.5. Espectrômetro UV/Visível DU 640 Beckman Coulter

3.2.3.2. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência- CLAE (HPLC - High Performance Liquid Chromatography)

A determinação do teor de carotenos foi realizada de acordo com (B.S. BAHARIN, 2001), em um cromatógrafo modular Waters, utilizando o detector Waters 2487 Dual λ Absorbance Detetor (Figura 3.6). Foi usada uma Coluna da Waters Nova Pack C18 4μm com dimensões de 3.9 x 300 mm. A fase móvel usada foi uma mistura de Acetonitrila/Diclorometano (8:2, vol/vol) e o fluxo foi de 1,0 ml/min, ao um comprimento de onda de 446 nm. O software utilizado foi o Millenium.

Figura 3.6. Cromatógrafo Marca WATERS

3.2.4. Determinação de Ésteres de Palma

A determinação de ésteres foi realizada através de dois métodos. Um deles permite a determinação do teor total de ésteres enquanto ao outro permite a quantificação individual de cada um deles.

3.2.4.1. Cromatografia Gasosa (CG)

Foi utilizado um cromatógrafo da marca Agilent Technologies, modelo 6850 CG System, mostrado na Figura 3.7, acoplado a um detector FID (Flame Ionization Detection). A coluna utilizada foi SGE forte GC Capillary Column DB-225 (50% Cianpropilfenil-Dimetilpolysiloxano) as especificações da coluna 25 mm x 0,32 mm x 0,25 m, numero de serie 054358. O Software para a identificação foi o Ezchrom Elite System Component 3.3.

O princípio de funcionamento do detector FID, baseia-se em que o efluente da coluna (N_2) é misturado com H_2 e O_2 e queimado, como numa chama de H_2 e O_2 não existem íons, ela não produz energia elétrica. Quando o composto elui, ele também é queimado, forma íons e conduz a energia elétrica, gerando o sinal. Os gases usados no processo são:

- gás de arraste: nitrogênio, hidrogênio e hélio.
- gases de combustão: hidrogênio e ar sintético, que mantêm a chama.

Neste equipamento foi analisado o óleo de palma transesterificado e o óleo de palma destilado. Para a quantificação usou-se um método desenvolvido no laboratório LPDS/LOPCA, onde a partir das curvas de calibração feitas por cada padrão podem se calcular as porcentagens de cada éster presente e a quantidade de glicerina formada pela reação de transesterificação.

Figura 3.7. Cromatógrafo Agilent Technologies, Modelo 6850 CG System

3.2.4.2. Cromatografia de Permeação em Gel - CPG (GPC – Gel Permeation Chromatography), ou SEC (Size Exclusion Chromatography)

Foi usado um cromatografo CG Viscotek TDA 302 triple detector Array, mostrado na Figura 3.8. Neste equipamento foi possível obter a concentração de tri, di e monoacilgliceróis.

As colunas utilizadas foram 3 x Plgel, 5 m e 100Å, foi utilizado detector de índice de refração, a fase móvel utilizada foi tetrahidrofurano (THF), com fluxo de 0,8 ml/min, a 40 °C, a amostra é preparada mediante diluição de 75 mg da amostra em 10 ml deste solvente.

Figura 3.8. Cromatógrafo CG Viscotek TDA 302

A metodologia usada consiste em uma técnica própria para análises de acilgliceróis (Triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e glicerol) de acordo com

(SCHOENFELDER, 2003). Esta técnica foi adaptada para análises de ésteres, pois o pico de ésteres pode ser visualizado entre os picos dos monoglicerídeos e o glicerol. O cromatrograma mostra a percentagem de ésteres totais da amostra. Com este equipamento foi possível fazer analise do óleo de palma bruto, do óleo de palma neutro, o óleo de palma transesterificado e óleo de palma destilado. Nos cromatogramas que se obtém pelo analise, pode se ter a percentagem total de tri, di e monoacilgliceróis e os ésteres que contem a amostra analisada.

3.3. Preparo da Matéria Prima

A matéria prima, OPB (óleo de palma bruto), teve uma preparação antes de ser submetida ao processo de destilação molecular. Esta etapa é necessária, pois o OPB não se encontra nas condições para ser introduzido diretamente no destilador molecular, a matéria prima pode conter sólidos como restos que resultam da extração nas plantas, e que precisam ser tirados da amostra por meio de lavagem e filtração. Além disso, o OPB também apresenta compostos de alta massa molar como acilgliceróis, que necessitam ser transformados em compostos mais leves (ésteres), permitindo o uso do processo da destilação em condições mais brandas de temperatura. Aliás, o OPB tem uma quantidade alta de AGL que são transformados em sabão em umas das etapas de preparo, e este composto pode interferir no processo de destilação, portanto, se faz necessária a eliminação deste sabão. As etapas e a metodologia utilizadas são mostradas a seguir. Para cada etapa de preparação da matéria prima se fez um planejamento experimental.

3.3.1. Neutralização do OPB

Foram testados 3 tipos de OPB, fornecidos por diferentes empresas e o índice de acidez apresentou de 3 a 8% de ácidos graxos livres. Essa porcentagem causaria um grande problema na reação de transesterificação do óleo que é a próxima etapa descrita no item 3.3.2, pois o reagente básico utilizado nesta reação seria desativado.

Desta forma, faz-se necessária a etapa de neutralização do óleo de palma, a fim de chegar a valores em torno de 0,3 a 0,6% de ácidos graxos livres.

Para diminuir a acidez do óleo é necessário: uma reação de neutralização, que consiste em fazer reagir os ácidos graxos livres com a quantidade estequiométrica de hidróxido de sódio seguida das etapas de centrifugação, lavagem, secagem e filtração do OPN, de acordo com a Figura 3.9.

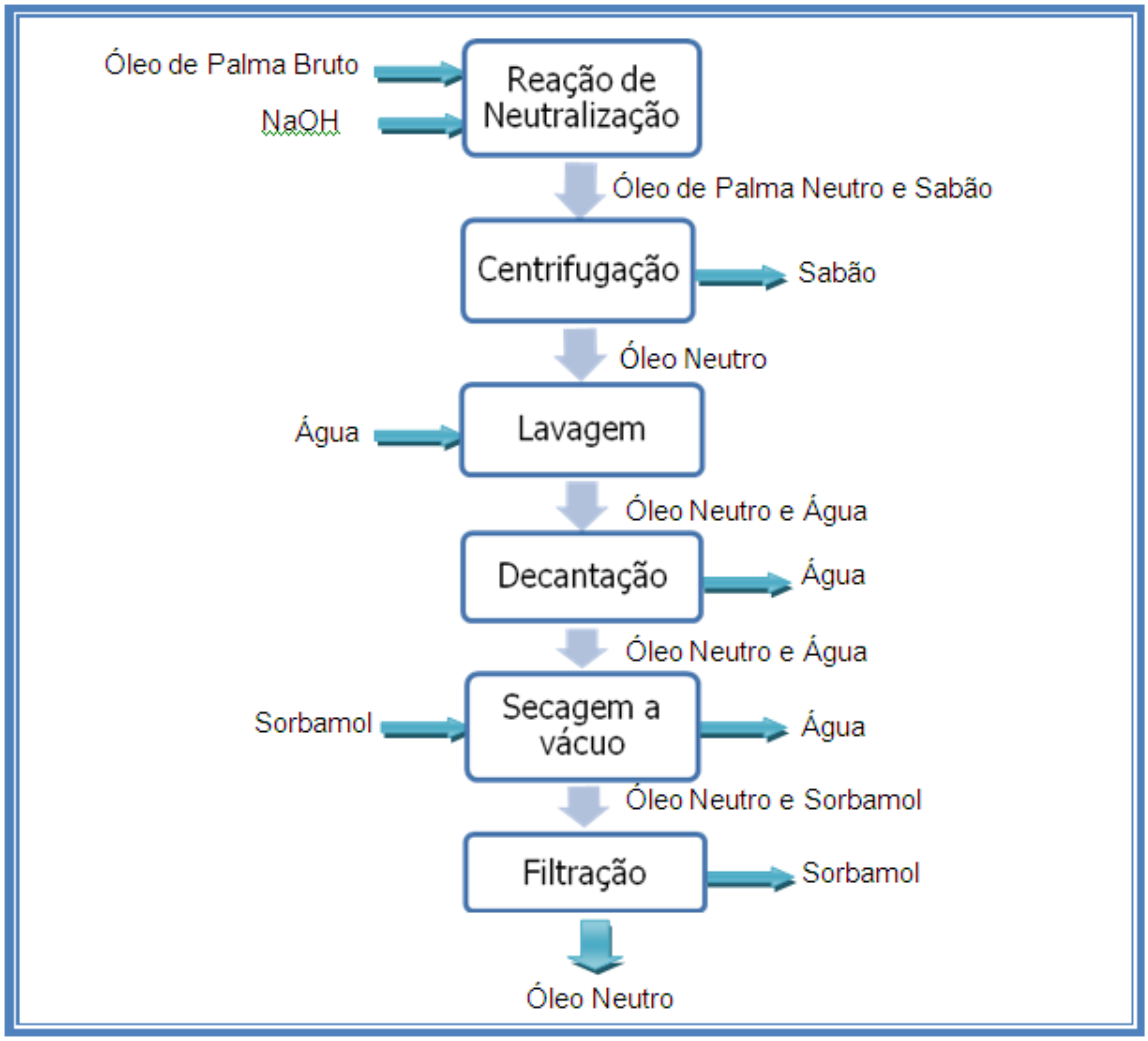


Figura 3.9. Diagrama do Processo de Neutralização do Óleo de Palma

3.3.1.1. Reação de Neutralização

A reação de neutralização, mostrada na Figura 3.10 é uma reação entre um ácido e uma base, no caso do óleo de palma os ácidos graxos são transformados em sais de ácidos graxos (sabões) usando o hidróxido de sódio (NaOH).

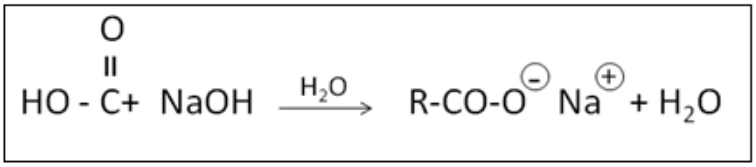


Figura 3.10. Reação de Neutralização

Os primeiros testes foram feitos em um reator de capacidade de 2 litros, começando por uma quantidade de 200 ml até 1600 ml, procurando o *scale-up* do processo. O reator conta com um sistema de agitação e aquecimento externo por meio de um banho termostático conforme é mostrado e apresentado na Figura 3.11. Este reator é operado em batelada.

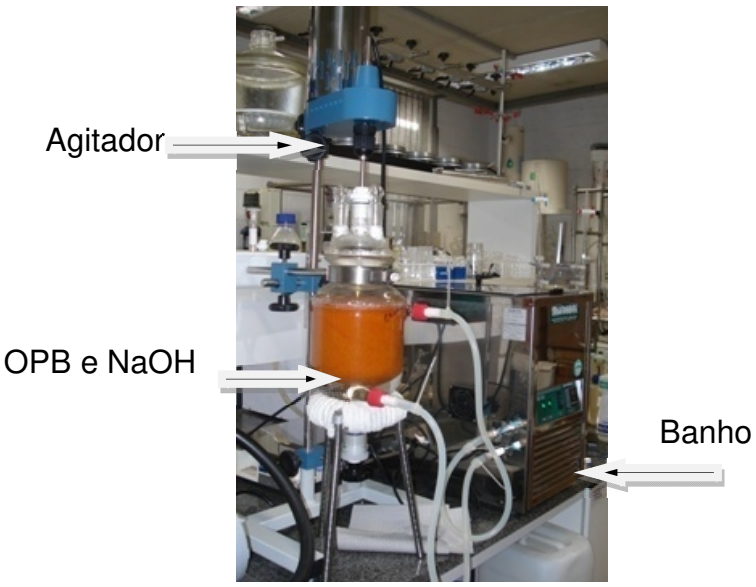


Figura 3.11. Montagem para a Reação de Neutralização

3.3.1.2. Centrifugação

O óleo neutro misturado com o sabão formado pela reação dos AGL com o hidróxido de sódio foi levado a uma centrífuga. Nesta etapa o óleo neutro é separado pela força centrifuga exercida no equipamento mostrado na Figura 3.12. Obtendo se duas fases, na parte superior do tubo se encontra o óleo neutro, e na parte inferior o sabão formado. O sabão retirado não é um resíduo do processo, já que este é usado para a produção de sabões comerciais, passando a ser um subproduto.

Figura 3.12. Centrifugação e Separação das Fases, (1) Óleo Neutro, (2) Sabão.

3.3.1.3. Lavagem

Depois de ser retirado o sabão pela centrifugação, foi necessário fazer a etapa de lavagem. Nesta etapa o óleo de palma é lavado com água destilada para retirar as impurezas que estão contidas como, pequenas quantidades de sabão remanescentes do processo de neutralização. Pela agitação é misturada a água para lavar todo o óleo. A etapa é mostrada na Figura 3.13.

Figura 3.13. Lavagem do Óleo de Palma

3.3.1.4. Decantação

Devido à diferença de densidade, a água que foi misturada com o óleo para lavá-lo, foi retirada por decantação. Esta etapa foi feita em um funil de separação, conforme apresentado na Figura 3.14. A água retirada foi descartada. Para grandes quantidades esta etapa pode ser realizada no próprio reator desde que o mesmo possua uma saída em sua parte inferior.

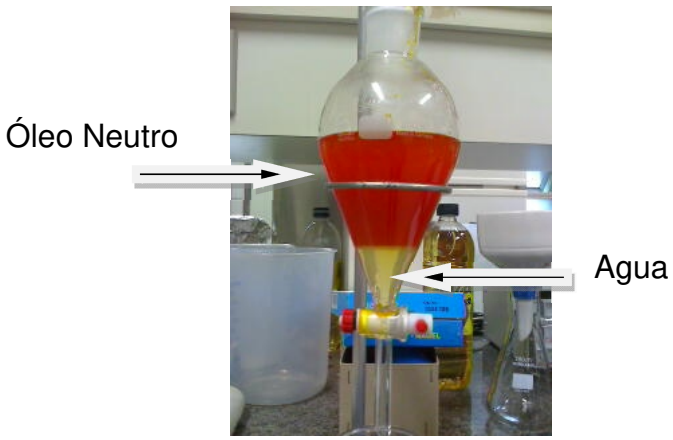


Figura 3.14. Etapa de Decantação

3.3.1.5. Secagem a vácuo

É possível que depois da lavagem fique um pouco de água, e para ter certeza de que a água foi tirada totalmente, foi realizada uma secagem á vácuo com adição de sorbamol (sílica-alumina), o qual garante a eliminação dos resíduos de sabão e da

água. Nesta etapa é montado um sistema de vácuo, um sistema de aquecimento do reator, e um de resfriamento para condensar a água evaporada pela ação do vácuo e da temperatura. A montagem é mostrada na Figura 3.15.

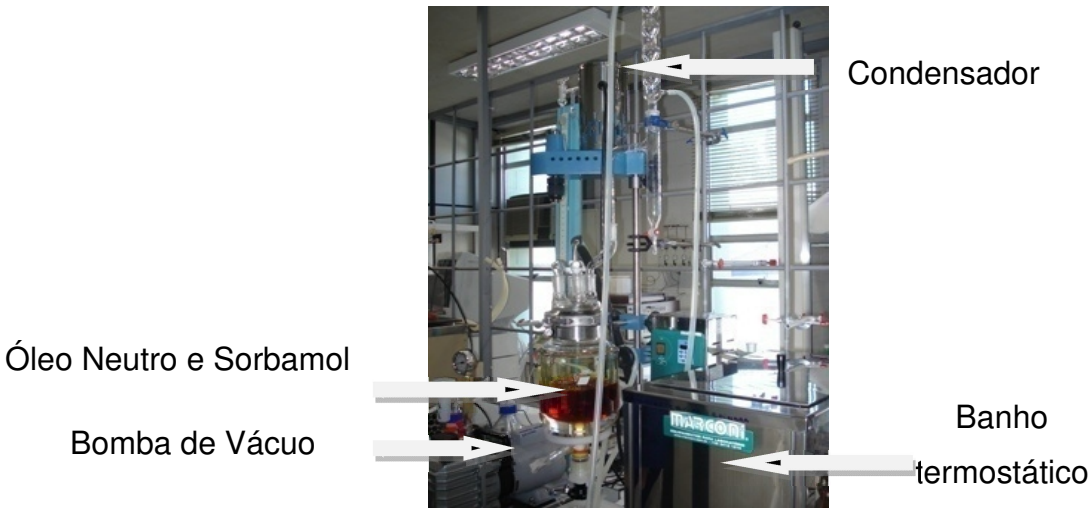


Figura 3.15. Secagem a Vácuo

3.3.1.6. Filtração

Para retirar o sorbamol e os resíduos de sabão, faz-se uma filtração a vácuo como se apresenta na Figura 3.16. Desta etapa obtém-se o óleo de palma neutro (OPN) que é depois usado para o processo de transesterificação.

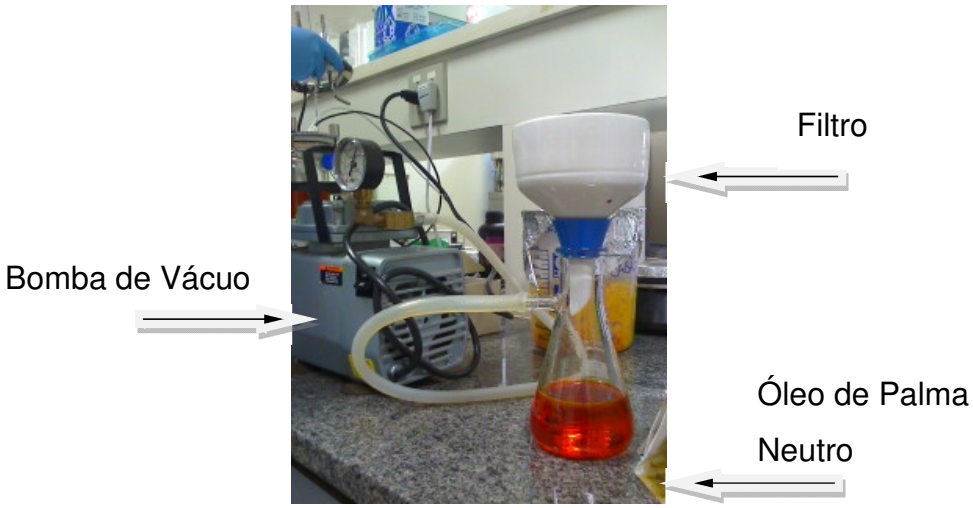


Figura 3.16. Filtração do Óleo de Palma Neutro

3.3.2 Transesterificação do OPN

O óleo de palma é composto por elementos de alta massa molar, como por exemplo, os glicerídeos, que possuem massa molar na faixa de 700 a 1000 g/gmol e, desta forma, seriam necessárias temperaturas altíssimas para se conseguir concentrar os carotenos o que, no final, os decomporia, já que se trata de produtos sensíveis termicamente, além disso, precisaria de várias etapas de destilação (re-destilação). A opção foi, então, quebrar essas moléculas de glicerídeos em ésteres mais leves derivados destes, para que a destilação molecular seja eficiente, pois ésteres mais leves exigem menor temperatura de evaporação para a pressão do processo (10^{-3} mmHg).

Através de uma reação de transesterificação, é possível transformar os glicerídeos em componentes mais leves, os ésteres etílicos, que possuem massa molar na faixa de 240 a 350 g/gmol, permitindo e até facilitando a destilação, pois a massa molar dos ésteres gerados são ainda menores que a massa molar dos carotenos, que é de 537 g/gmol.

As etapas correspondentes para o processo de transesterificação são mostradas na Figura 3.17.

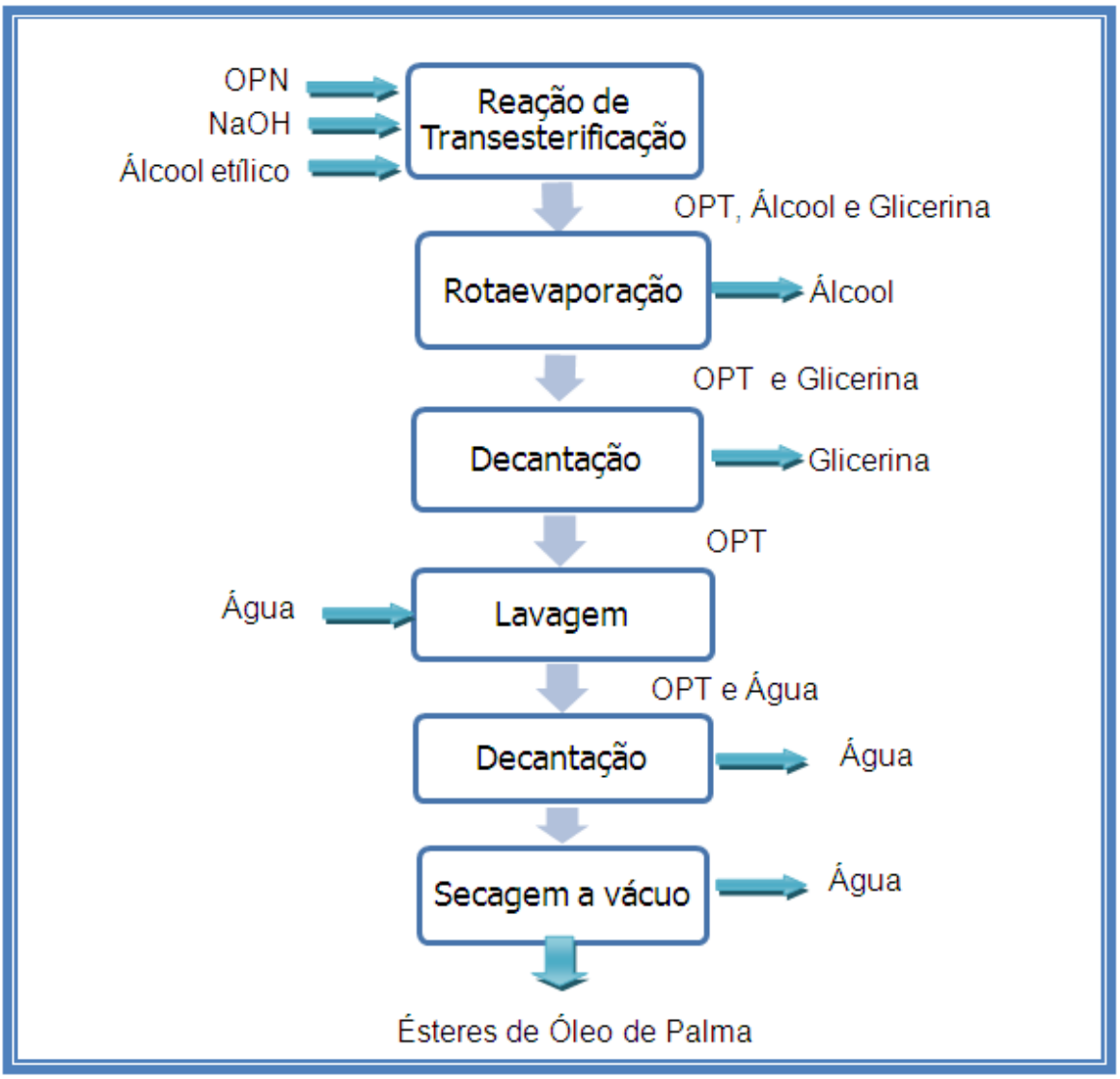


Figura 3.17. Diagrama do Processo de Transesterificação do Óleo de Palma Neutro.

3.3.2.1. Reação de Transesterificação

Nesta reação, o óleo de palma reage com o álcool etílico; para aumentar a velocidade de reação é utilizado como catalisador o NaOH. Os glicerídeos sofrem uma reação com o álcool etílico e com a ajuda do reagente básico, se transformam em ésteres etílicos. A reação de transesterificação ocorre por etapas, com formação intermediária de diacilgliceróis (DG) e monoacilgliceróis (MG), tendo como resultado a produção de 3 moles de ésteres etílicos (EE) e 1 mol de glicerol (GL). A reação que ocorre é mostrada na Figura 3.18. E as reações consecutivas são mostradas nas

equações 3.4 até 3.6. Para fazer a reação empregou-se um excesso de álcool, para garantir a reação, por dois motivos: a reação não é eficiente, e, também para quebrar o equilíbrio da reação. O sistema está apresentado na Figura 3.18.

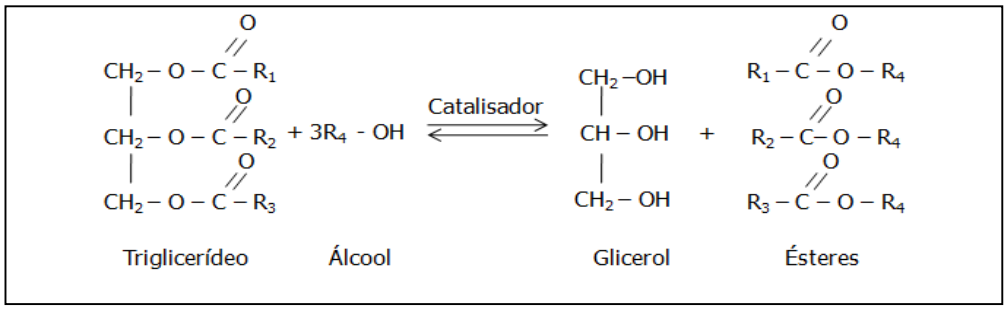


Figura 3.18. Reação de Transesterificação.

$$TG + ROH \overset{Catalisador}{\longleftrightarrow} DG + EE \quad \textbf{(3.4)}$$

$$DG + ROH \overset{Catalisador}{\longleftrightarrow} MG + EE \quad \textbf{(3.5)}$$

$$MG + ROH \overset{Catalisador}{\longleftrightarrow} GL + EE \quad \textbf{(3.6)}$$

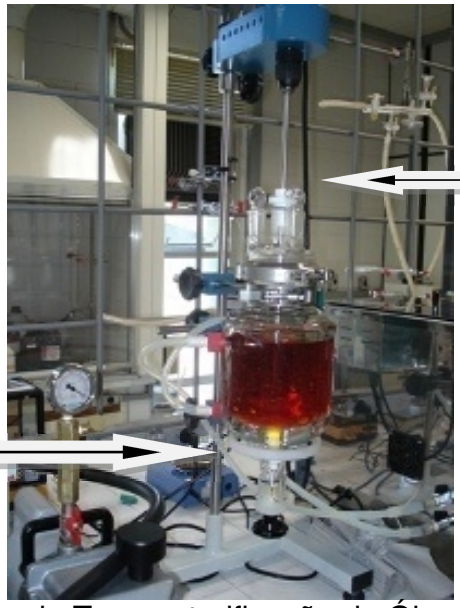


Figura 3.19. Etapa de Transesterificação do Óleo de Palma Neutro.

3.3.2.2. Rotaevaporação

Após a reação de transesterificação, o álcool em excesso foi retirado da amostra através de um sistema de rotaevaporação, mostrado na Figura 3.20.

Figura 3.20. Sistema de Rotaevaporação.

3.3.2.3. Separação de Fases

A glicerina formada pela reação foi retirada por meio de decantação. Devido à diferença de densidades e pela ação da força da gravidade, a mistura se divide em duas fases que podem ser facilmente separadas num funil de separação como é mostrado na Figura 3.21.

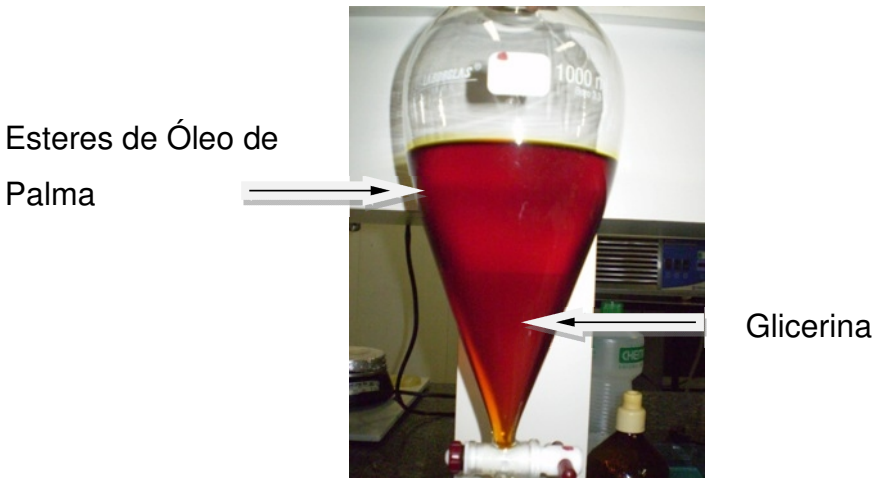


Figura 3.21. Etapa de decantação dos Ésteres e Glicerina.

3.3.2.4. Lavagem

Depois de feita a decantação da glicerina, é necessário realizar uma lavagem para retirar completamente os resíduos do catalisador básico, o etanol e os sabões que possivelmente sejam formados pela reação do NaOH com o óleo de palma.

3.3.2.5. Secagem a vácuo

Para a eliminação completa da água e do álcool remanescente, fez-se uma secagem a vácuo, a montagem da etapa experimental é igual à da neutralização (Figura 3.15). A finalidade desta secagem é eliminar os materiais voláteis (como a água e o etanol) antes da destilação molecular. A destilação molecular terá um maior desempenho, se estas etapas forem bem executadas.

Por fim, são obtidos os ésteres de óleo de palma que serão alimentados ao destilador molecular, descrito no item a seguir.

3.3.3. Destilação Molecular

O óleo de palma neutro e transesterificado foi introduzido no destilador molecular. Trabalhou-se em três destiladores, destilador de filme e destilador centrífugo de escala laboratório e no destilador centrífugo de escala piloto. Trabalhou-se nos destiladores escala laboratório para ter um comportamento do óleo de palma no processo de destilação molecular e para escalar o processo para escala piloto. O funcionamento e a metodologia usada para cada destilador será mostrada a seguir:

3.3.3.1. Destilador Molecular Centrífugo Myers-Vacuum Lab 3

Neste destilador, mostrado na Figura 3.22, se fizeram alguns testes para a recuperação de carotenos, mas o vácuo do equipamento que não é uma variável imposta (o sistema atingi o vácuo), não atingiu o valor desejado, por isto não se conseguiram resultados bons. Fazendo-se então a necessidade de trabalhar no destilador de filme descendente. Para o bom funcionamento do destilador, é necessário seguir alguns passos, mostrados na Figura 3.22.

Este destilador escala laboratório trabalha com fluxos de alimentação da ordem de até 1 kg/h. O controle deste equipamento é para a temperatura do rotor (evaporador) e as resistências que aquecem as linhas de transporte. O vácuo é gerado pelo sistema.

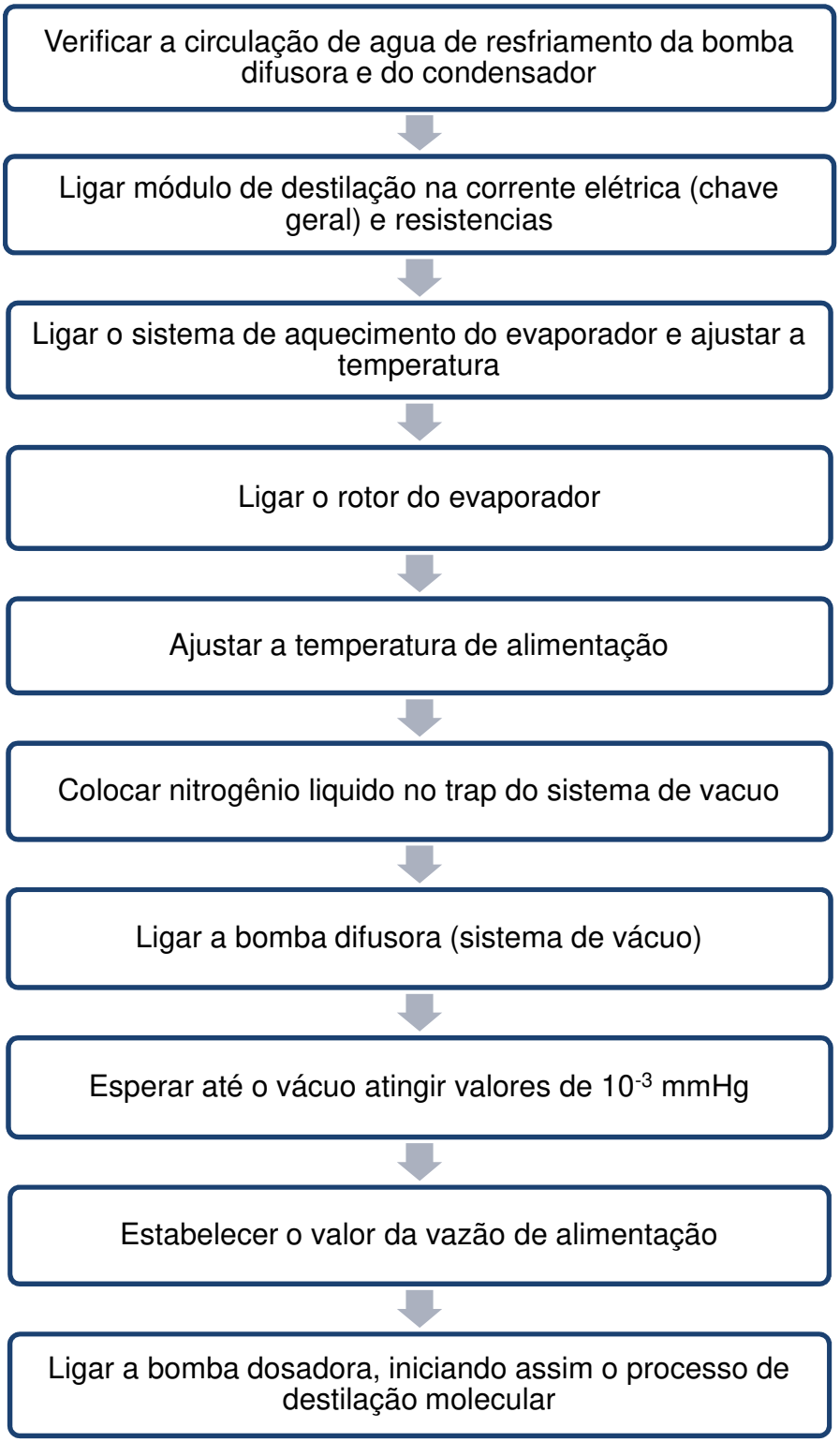


Figura 3.22. Diagrama de Fluxo dos Passos para Ligar o Destilador Molecular Lab 3.

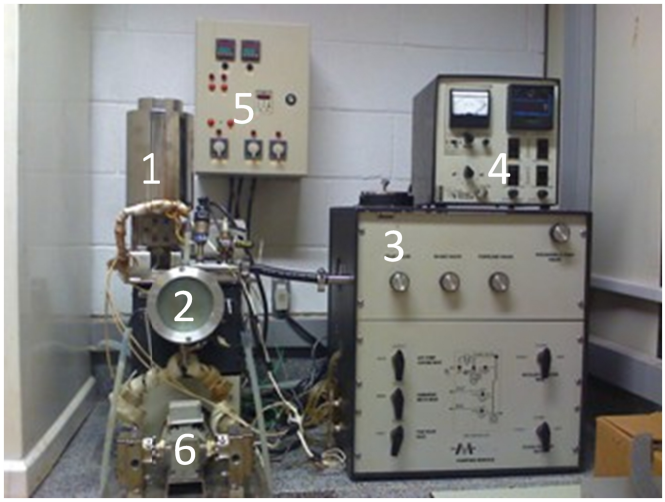


Figura 3.23. Destilador Molecular centrífugo Myers-Vacuum Lab 3. (1) Alimentação, (2) Rotor (evaporador) e Condensador, (3) Sistema de Vácuo, (4) Controladores de Temperatura , (5) Chave Geral, (6) Coletores de Resíduo e Destilado.

3.3.3.2. Destilador Molecular de Filme Descendente UIC

O destilador de filme descendente é mostrado na Figura 3.24. A taxa de alimentação deste destilador é maior comparada com o destilador molecular centrífugo, mas ainda é de escala laboratório, o fluxo de alimentação é até 2 kg/h. Os passos para ligar o destilador são iguais aos do destilador centrífugo Lab 3, mostrados na Figura 3.22.

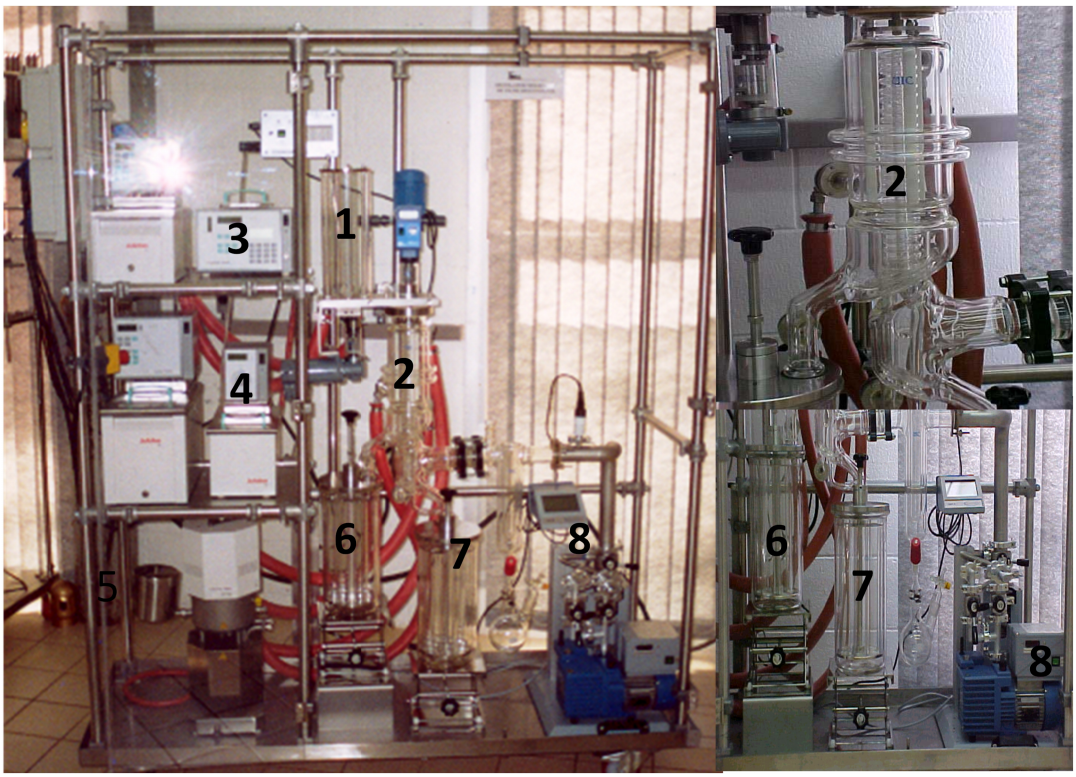


Figura 3.24. Destilador Molecular de Filme Descendente UIC. Alimentação(1), Evaporador e Condensador (2), (3 e 4) Sistemas de Aquecimento, (5) Sistema de Resfriamento, (6) Coletor de Resíduos, (7) Coletor de Destilado, (8) Sistema de Vácuo.

3.3.3.3. Protótipo Nacional de Destilador Molecular Centrífugo

O protótipo nacional (Figura 3.25) é operado continuamente, tem uma taxa de alimentação de até 10 kg/h (depende das características de alimentação) e no sistema de controle é possível controlar as temperaturas do rotor, do condensador, das resistências, da alimentação e o vácuo do sistema. O sistema de operação é semelhante aos destiladores de escala laboratório, só que este destilador que é escala piloto, tem controladores para todas as temperaturas do sistema, alimentação e para o sistema de vácuo. O sistema de controle é mostrado no Apêndice D.

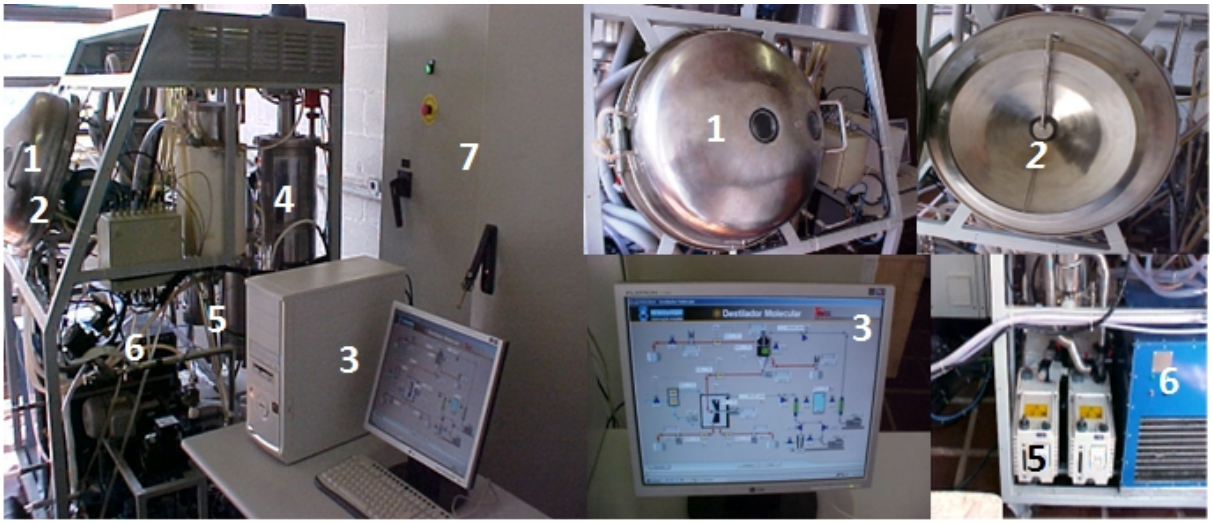


Figura 3.25. Protótipo Nacional de Destilador Molecular Centrífugo. (1)Condensador, (2) Evaporador, (3) Controlador, (4) Degasificador, (5) Sistema de Vácuo, (6) Sistema de Resfriamento. (7) Chave Geral.

3.4. Simulador DISMOL (BATISTELLA, 1996)

Fez se um estudo completo da modelagem matemática do protótipo nacional de destilador molecular centrífugo, com a finalidade de conhecer os conceitos teóricos, balanços de massa, energia e simulação do processo para poder obter bases para a modificação que foi feita no simulador. O simulador foi usado para otimizar os dados experimentais e ver o comportamento do óleo a condições não operadas, para simular os resultados que podem se obter simulando o processo de destilação molecular.

3.5. Conclusões

A metodologia de preparação da matéria prima mostrou-se como a melhor opção, já que se óleo bruto é passado diretamente no destilador, este requereria várias etapas de destilação para concentrar os carotenos, e isto requereria altas temperaturas, o que terminaria decompondo eles.

A familiarização com o funcionamento dos destiladores moleculares, que foi detalhada neste capítulo, permitindo desenvolver uma metodologia para o bom desempenho dos destiladores.

Foram estudados os métodos de análise para cada etapa do processo, isto permitiu dar uma perspectiva mais objetiva e confiável dos resultados processo.

Capítulo 4 Resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos dos experimentos, os resultados das análises e as simulações realizadas. Os resultados serão apresentados separados de acordo com as etapas descritas no Capítulo 3.

A seguir, são mostrados os resultados para neutralização do OPB (Óleo de palma bruto). A acidez apresentada no OPB teve uma média de 5,6 % de AGL, foi medida segundo o método do item 3.2.1 a medição feita pelo Karl Fischer.

A composição do óleo de palma bruto foi quantificada pelo GPC, e os resultados são mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1.Composição do Óleo de Palma Bruto.

Componente	Percentagem (%)
Triacilgliceróis	88,7
Diacilgliceróis	4,4
Monoacilgliceróis	0,3
Ácidos Graxos Livres	5,6
Componentes Menores	1

Entre os componentes menores encontram-se os carotenos, tocoferois e tocotrienóis do óleo de palma. No óleo de palma bruto testado o teor de carotenos foi de 306 ppm, a quantidade de tocoferois foi de 37,09 mg/100g e a quantidade de tocotrienóis foi de 38,99 mg/100g.

4.1 Resultados da Neutralização do OPB

Foi realizado um planejamento experimental, no qual o primeiro passo foi definir as variáveis independentes e as variáveis dependentes (respostas). As variáveis independentes para o processo de neutralização foram: a quantidade de NaOH da relação estequiométrica da reação, a temperatura de reação e o tempo de reação. As variáveis e seus níveis são mostrados na Tabela 4.2. As respostas estudadas foram: a acidez (% AGL) e o teor de carotenos totais.

Tabela 4.2.Níveis das Variáveis do Planejamento Experimental.

Variáveis	-1,68	-1	0	1	1,68
Quantidade de NaOH (g)	1,2078	1,83	2,745	3,66	4,2822
Temperatura (°C)	43,2	50	60	70	76,8
Tempo (min)	6,6	10	15	20	23,4

Foi obtido um planejamento fatorial 2^3= 8 ensaios. Ao planejamento se acrescentou três pontos centrais. O modelo não se ajustou bem aos dados, então foram adicionados os pontos axiais formando então o chamado planejamento estrela. O planejamento estrela resultou em 17 ensaios. Na Tabela 4.3, é apresentada a matriz do planejamento com os pontos axiais e os resultados para a acidez e da perda de β carotenos. Os resultados do planejamento fatorial completo foram analisados no software "Statistica 7".

Inicialmente, se trabalhou o planejamento experimental completo junto com os três pontos centrais (ensaios 1 até 11) e foram analisados os dados da tabela ANOVA mostrada no Apêndice A. A falta de ajuste (F) foi calculada e se fez o estudo dos resultados pela análise de variância (ANOVA), onde a F é calculada a partir da relação

entre as médias quadráticas (MQR/MQr) e comparada com a F tabelada. Para que o modelo seja significativo o Fcal>>>Ftab. Não foi possível encontrar um modelo linear para o processo. Pôde-se, então, propor um modelo quadrático. A ampliação do planejamento pode ser feita de varias formas, sendo a mais comum a construção do planejamento estrela. Desta forma, se acrescentou ao planejamento inicial um planejamento idêntico, porém girado 45° em relação à orientação da partida. Como resultado do planejamento estrela, são mostrados os 6 experimentos na Tabela 4.3 (ensaios 12 até 17). Os resultados e as tabelas ANOVA estão no Apêndice A.

Tabela 4.3. Matriz do Planejamento Experimental e Resultados.

Ensaio	Variáveis Independentes			Respostas	
	Temperatura (ºC)	NaOH (g)[4]	Tempo (min)	Acidez (AGL)	Teor de Carotenos (ppm)
1	50	1,83	10	0,759	257,47
2	70	1,83	10	0,608	220,51
3	50	3,66	10	0,222	211,41
4	70	3,66	10	0,233	248,55
5	50	1,83	20	0,320	231,69
6	70	1,83	20	0,380	209,35
7	50	3,66	20	0,191	234,79
8	70	3,66	20	0,224	142,22
9	60	2,745	15	0,160	145,37
10	60	2,745	15	0,159	164,39
11	60	2,745	15	0,160	166,80
12	43,2	2,745	15	0,160	264,79
13	76,8	2,745	15	0,192	230,62
14	60	1,2078	15	0,160	230,62
15	60	4,2822	15	0,160	210,48
16	60	2,745	6,6	0,191	181,79
17	60	2,745	23,4	0,224	139,40

[4] *Gramas de hidróxido de sódio necessárias para neutralizar 200 g de óleo.*

Todos os planejamentos se fizeram com um nível de confiança de 90%. Para saber quais fatores são significativos para o modelo, se faz um gráfico de Pareto onde, se mostram graficamente quais variáveis realmente são significativas para o modelo quadrático.

4.1.1. Análise de Acidez

Conforme as condições dos ensaios realizados, a quantidade de AGL depende de todas as variáveis, ou seja, todos os efeitos foram significativos (dados em vermelho) como é mostrado na Tabela 4.4, mas, a variável que causa maior efeito é a quantidade de hidróxido de sódio. Na Tabela 4.4, os efeitos que tem (L) são efeitos lineais e os que têm (Q) são efeitos quadráticos. Na Figura 4.1, pode se observar os efeitos significativos em um gráfico Pareto, Onde, as variáveis que tem (L) são os efeitos lineais e as (Q) os efeitos quadráticos, e também são apresentados os efeitos das iterações. Os dados não se ajustaram bem ao modelo estatístico como pode-se observar na Figura 4.2. Portanto, não é possível obter um modelo estatístico que represente bem os dados obtidos. Mas, através do planejamento, é possível determinar as melhores condições de operação para a etapa do processo estudado. Neste caso, a melhor resposta para AGL (ácidos graxos livres) foi obtida no ensaio 12.

Tabela 4.4. Tabela de Efeitos Resposta Acidez.

	Efeito	Erro Padrão	t(2)	p-valor	Lim. de Conf. -90%	Lim. de Conf. +90%
Media	0,147634	2,43E-04	608,677	2,70E-06	0,147	0,148
(1)T (L)	0,001053	2,28E-04	4,622	4,38E-02	0,0003	0,002
T (Q)	0,093822	2,51E-04	373,621	7,16E-06	0,093	0,095
(2) NaOH (L)	-0,175506	2,28E-04	-769,970	1,69E-06	-0,176	-0,175
NaOH (Q)	0,082286	2,51E-04	327,681	9,31E-06	0,082	0,083

(3)Tempo(L)	-0,095675	2,28E-04	-419,737	5,68E-06	-0,096	-0,095
Tempo(Q)	0,116193	2,51E-04	462,708	4,67E-06	0,115	0,117
1L by 2L	0,033845	2,98E-04	113,694	7,74E-05	0,033	0,035
1L by 3L	0,058540	2,98E-04	196,650	2,59E-05	0,058	0,059
2L by 3L	0,156360	2,98E-04	525,252	3,62E-06	0,155	0,157

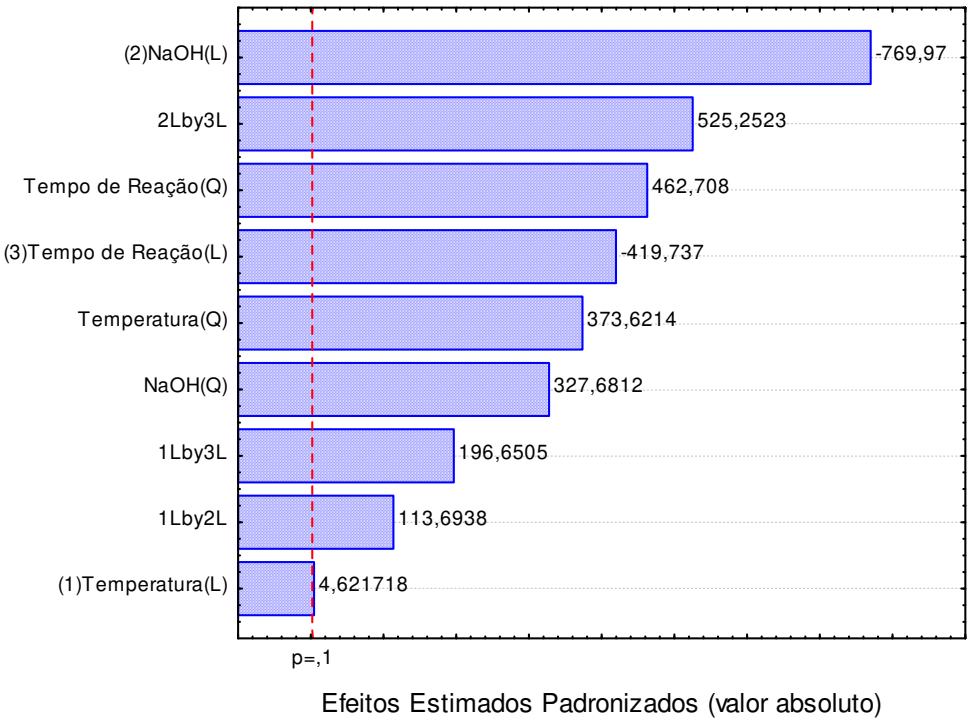


Figura 4.1. Diagrama de Pareto Planejamento Fatorial Estrela.

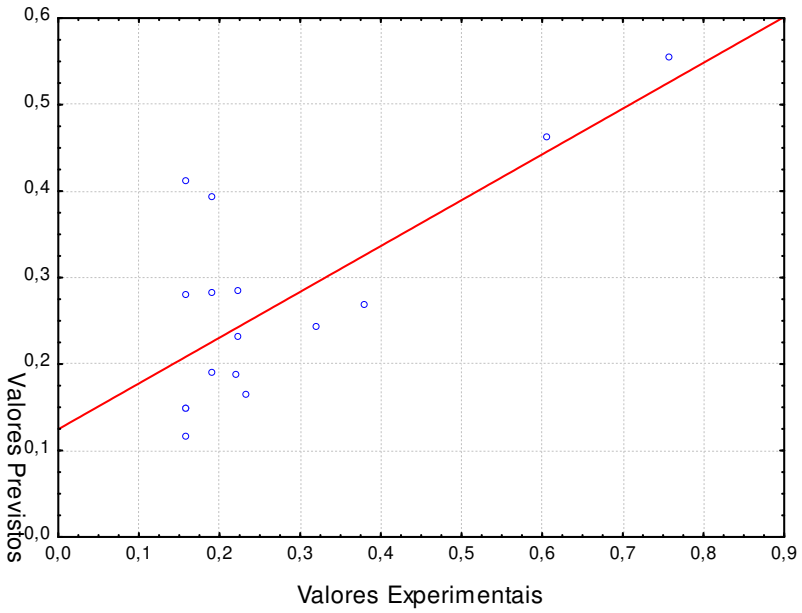


Figura 4.2. Valores Experimentais *versus* Valores Previstos pelo Modelo.

4.1.2. Análise Carotenos

A seguir, são apresentados os resultados para resposta de perda de carotenos. É apresentada a Tabela 4.5 onde se listam os efeitos do planejamento, tendo como variáveis significativas as que têm valores de $p < 0,1$ (valores em vermelho). As variáveis com (L) são os efeitos lineais e as que têm (Q) representam os efeitos quadráticos. É apresentado, também, o diagrama de Pareto onde pode-se observar a significância das variáveis. Por último, é apresentado o gráfico onde pode-se mostram os valores experimentais versus os previstos pelo modelo estatísco, mostrado na Figura 4.4.

Tabela 4.5. Tabela de Efeitos da Resposta Carotenos.

	Efeito	Erro Padrão	t(2)	p-valor	Lim. de Conf. -90%	Lim. de Conf. +90%
Media	158,4068	6,762617	23,42388	0,001818	138,6600	178,1535
(1)T (L)	-25,2341	3,177640	-3,97058	0,057969	-21,8957	-3,3384
T (Q)	65,9477	3,500735	9,41912	0,011084	22,7517	43,1959
(2)NaOH (L)	-16,9868	3,177640	-2,67286	0,116098	-17,7721	0,7853
NaOH (Q)	46,7052	3,500735	6,67077	0,021742	13,1305	33,5747
(3)Tempo (L)	-28,0134	3,177640	-4,40789	0,047807	-23,2854	-4,7280
Tempo (Q)	4,2202	3,500735	0,60276	0,607913	-8,1120	12,3322
1L by 2L	0,9672	4,149954	0,11654	0,917875	-11,6342	12,6014
1L by 3L	-28,7719	4,149954	-3,46653	0,074087	-26,5038	-2,2682
2L by 3L	-11,5037	4,149954	-1,38601	0,300052	-17,8697	6,3659

Os efeitos que estão somente á esquerda da linha pontilhada do diagrama Pareto mostrado na Figura 4.3 são não significativos para o nível de confiança considerado. Neste gráfico as variáveis que tem (Q) são os efeitos quadráticos e as variáveis com (L), são os efeitos lineais. Neste caso, os efeitos que correspondem ao valor da quantidade de hidróxido de sódio linear NaOH (L), a iteração entre a quantidade de hidróxido de sódio e o tempo de reação, o tempo de reação quadrático Tempo (Q), e iteração entre a temperatura e a quantidade de hidróxido de sódio não são significativos, mas a quantidade de hidróxido de sódio linear NaOH (L), teve seu efeito levado em conta na equação, já que o valor de p esta muito perto de 0,1.

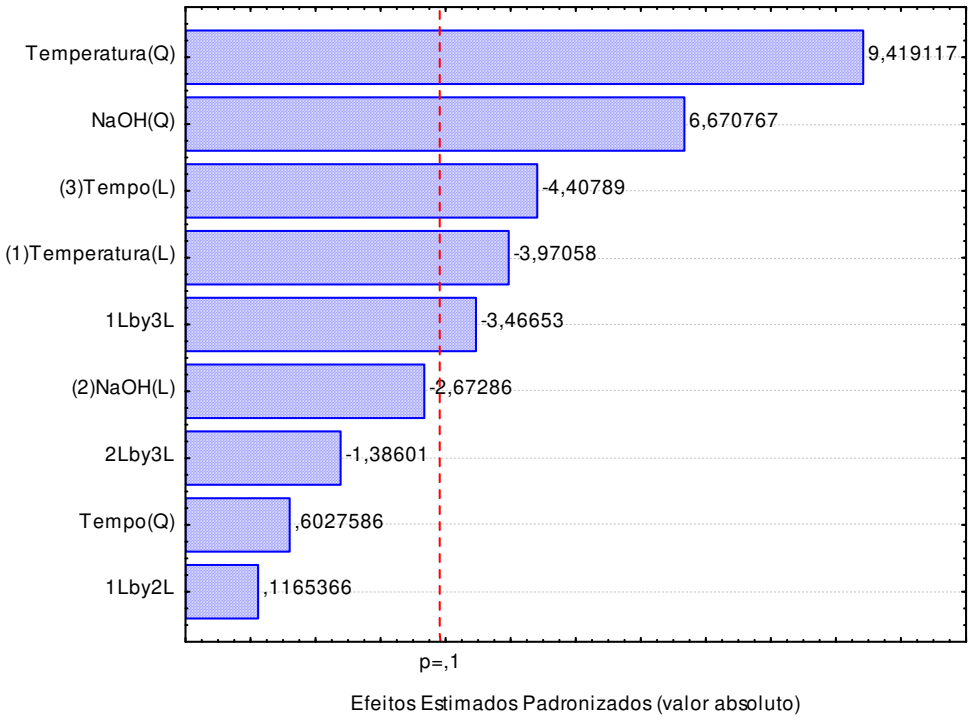


Figura 4.3. Diagrama de Pareto Planejamento Fatorial Estrela.

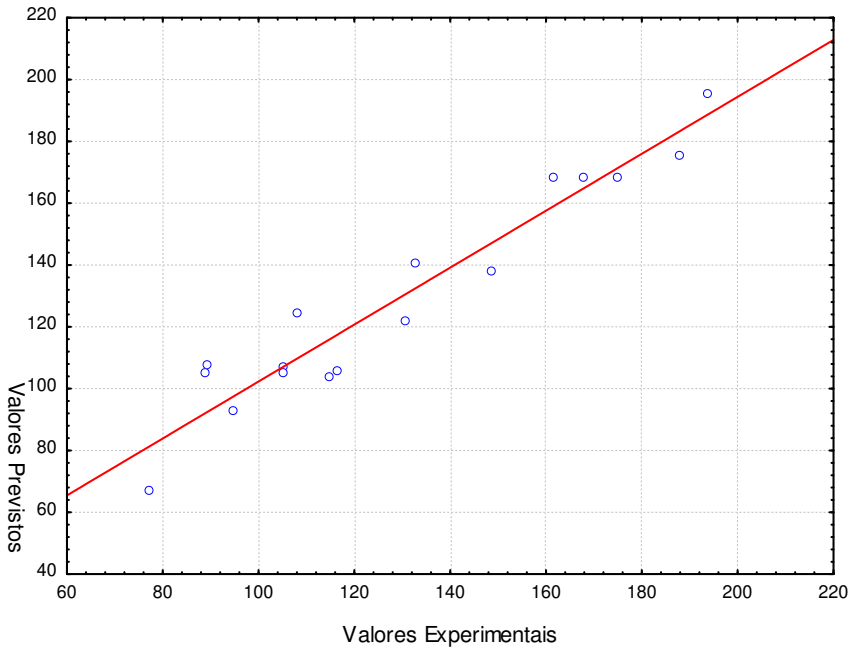
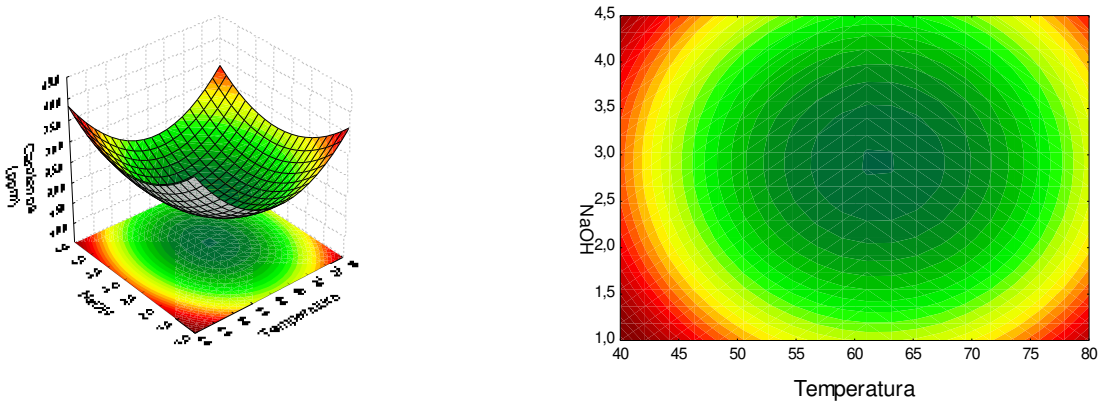


Figura 4.4. Valores Experimentais *versus* Valores Previstos pelo Modelo.

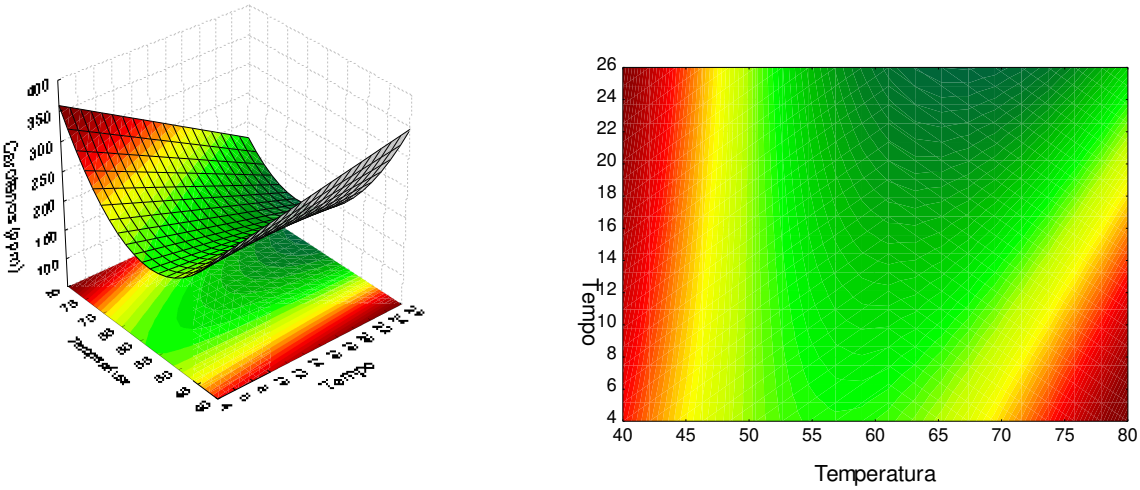
A análise de variância foi feita e é apresentada no Apêndice A. O F calculado é maior que o F tabelado, portanto, o modelo do teor de betacarotenos (BC), mostrado na Equação 4.1 representa bem os experimentos. Formam retiradas as variáveis que não são significativas para ajustar melhor o modelo. O modelo se encontra em variáveis codificadas.

$$\boldsymbol{BC} = 161{,}0974 - 25{,}2341 \ *T + 64{,}7055 \ *T^2 - 16{,}9868 \ *NaOH + 45{,}4630 \ *NaOH^2 - 28{,}0134 \ *t_{reaction} - 28{,}7719 \ *T \ *t_{rection} \quad \textbf{(4.1)}$$

Satisfazendo os requisitos para a construção das superfícies de resposta, que foi o teste F e a porcentagem da variação explicada, foram construídas as superfícies de resposta mostradas na Figura 4.5. Estes gráficos foram gerados pelo software 'STATISTICA 7'. A análise destas figuras permite a definição das condições mais adequadas que minimizam a perda de carotenos.



(a) (b)



(c) (d)

Figura 4.5. Superfícies de Resposta do Planejamento Estrela para Perda de Carotenos.

Analisando os resultados da tabela de efeitos, a equação do modelo e as superfícies de resposta, podem-se encontrar os melhores valores para cada variável, tendo em conta que o objetivo é diminuir a perda de carotenos totais na amostra (Tabela 4.6).

Tabela 4.6. Valores das variáveis para a Menor Perda de Carotenos.

	Valores das Variáveis
Temperatura	43,2 ºC
Quantidade de NaOH	1,207 g NaOH/200 g Óleo
Tempo de Reação	15 minutos

Para o processo de neutralização global, se analisaram concomitantemente as duas respostas para obter um processo nas melhores condições, para obter um óleo neutro, com acidez baixa e com a menor perda de carotenos. Assim, a reação deve ser feita a condições de temperatura de 43,2ºC, quantidade de hidróxido de sódio a 50% de

excesso da relação estequiométrica (2,745 g NaOH/200g Óleo) e tempo de reação de 15 minutos. Obteve-se como produto final óleo neutro com acidez de 0,16% de AGL e uma perda de 41,21 ppm de carotenos na etapa.

4.2 Resultados da Transesterificação do OPN (Óleo de Palma Neutro)

A seguir, são apresentados os resultados da transesterificação do OPN para a resposta quantidade de carotenos. Nesta etapa, se fez o estudo com o teor total de carotenos presentes na amostra.

4.2.1 Análise Carotenos

Tendo o óleo neutro produzido na etapa anterior se partiu-se para o planejamento do processo de transesterificação. Foi obtido um planejamento 2^3. As variáveis analisadas e os níveis são mostrados na Tabela 4.7. A quantidade de catalisador se manteve constante em um valor de 1% da massa de óleo.

Tabela 4.7. Níveis das Variáveis do Planejamento Experimental.

Variáveis	-1	0	1
Relação Óleo[5]: Álcool	1:6	1:8	1: 10
Temperatura (°C)	40	50	60
Tempo (min.)	10	15	20

Na Tabela 4.8 é mostrada a matriz do planejamento experimental e o resultado de teor de carotenos na amostra.

[5] *100 g de óleo neutro foram utilizados para todos os ensaios do planejamento.*

Tabela 4.8. Matriz do Planejamento Experimental e Resultados.

Ensaio	***Variáveis Independentes***			***Respostas***
	Temperatura (ºC)	***Álcool (g)***	***Tempo(min.)***	***Caroteno (ppm)***
1	40	31,12	10	249,69
2	40	51,86	10	261,01
3	40	31,12	20	239,81
4	40	51,86	20	254,61
5	60	31,12	10	245,02
6	60	51,86	10	247,47
7	60	31,12	20	248,3
8	60	51,86	20	244,7
9 (C)	50	41,49	15	257,12
10 (C)	50	41,49	15	252,46
11 (C)	50	41,49	15	250,81

A análise de variância (ANOVA) se encontra apresentada no Apêndice A. O teste F produziu um bom resultado, portanto, o modelo se ajusta aos dados experimentais. O modelo é linear e da resposta do teor de carotenos no óleo, em valores codificados. É mostrado na Equação 4.2. Os efeitos significativos são mostrados em vermelho na Tabela 4.9. Pode-se observar que quase todos os efeitos estão bem perto do valor limite de p=0,1; alguns são um pouco maiores e, por isto, os efeitos não foram tirados do modelo. São mostrados: o diagrama de Pareto e os valores experimentais *versus* valores previstos pelo modelo, onde pode-se ver que o modelo se ajusta bem (Figura 4.6 e 4.7, respectivamente). No gráfico Pareto e na Tabela 4.9 as variáveis que tem (Q) são os efeitos quadráticos e as variáveis que tem (L) são a que contribuem nos efeitos lineais.

Tabela 4.9. Tabela de Efeitos Resposta Carotenos.

	Efeito	Erro Padrão	t(2)	p-valor	Lim. de Conf. -90%	Lim. de Conf. +90%
Media	250,091	0,987	253,466	$1,6x10^{-5}$	247,210	252,972
(1)Alcool (L)	6,243	2,314	2,698	0,114	-0,514	12,999
(2)Tempo(L)	-3,942	2,314	-1,704	0,231	-10,699	2,814
(3)T (L)	-4,907	2,314	-2,121	0,168	-11,664	1,849
1L by 2L	-0,642	2,314	-0,278	0,807	-7,399	6,114
1L by 3L	-6,818	2,314	-2,946	0,098	-13,574	-0,061
2L by 3L	4,198	2,314	1,814	0,211	-2,559	10,954

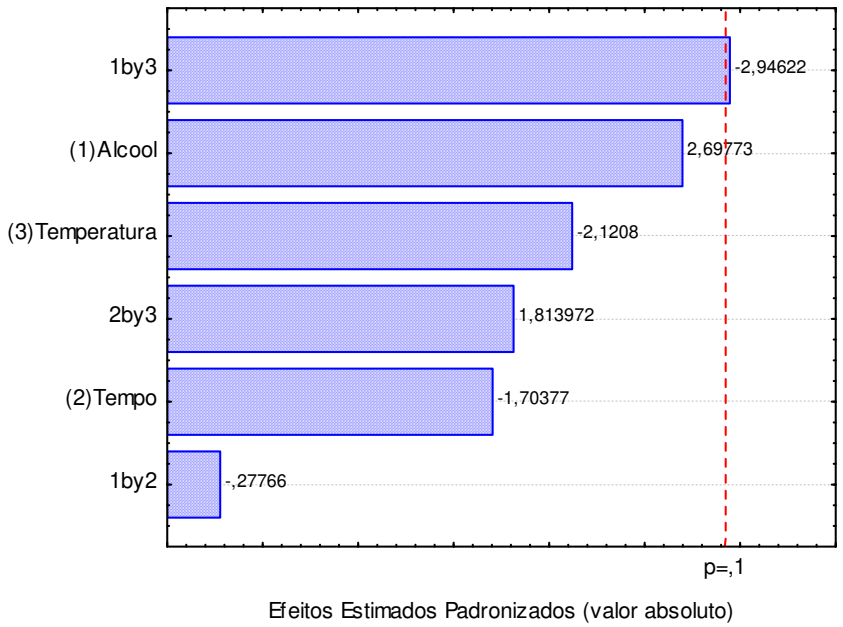


Figura 4.6. Diagrama de Pareto Planejamento Fatorial Estrela.

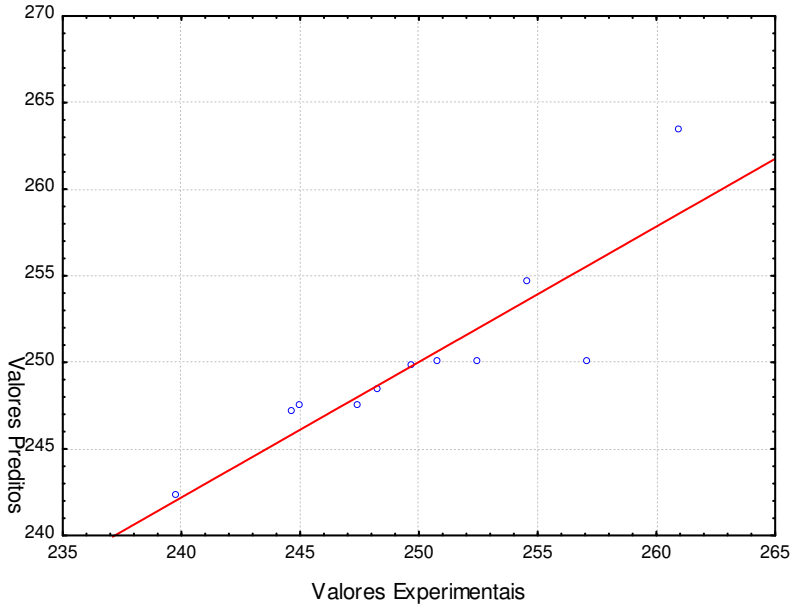


Figura 4.7. Valores Experimentais *versus* Valores Previstos pelo Modelo.

$$\boldsymbol{BC} = 250{,}1 + 3{,}1213 \ *Alcool - 1{,}972 \ *tempo - 2{,}4537 \ *T - 0{,}3212 \ *Alcool \ *tempo + 2{,}0988 \ *tempo \ *T \quad \textbf{(4.2)}$$

Cumprindo o teste F e ajustando o modelo, as superfícies de resposta podem ser construídas e são mostradas na Figura 4.8, onde pode-se observar que os valores maiores de teor de carotenos se encontram nas extremidades dos gráficos, onde se têm condições de alta relação de óleo:álcool e altas temperaturas. O tempo deve ser o menor possível. Fazendo a análise das superfícies podem-se encontrar as melhores condições de operação que são mostradas na Tabela 4.10.

Tabela 4.10. Valores das Variáveis para a Menor Perda de Carotenos.

Variáveis	Valores das Variáveis
Temperatura	40 ºC
Óleo: Álcool	1:8
Tempo de Reação	15 minutos

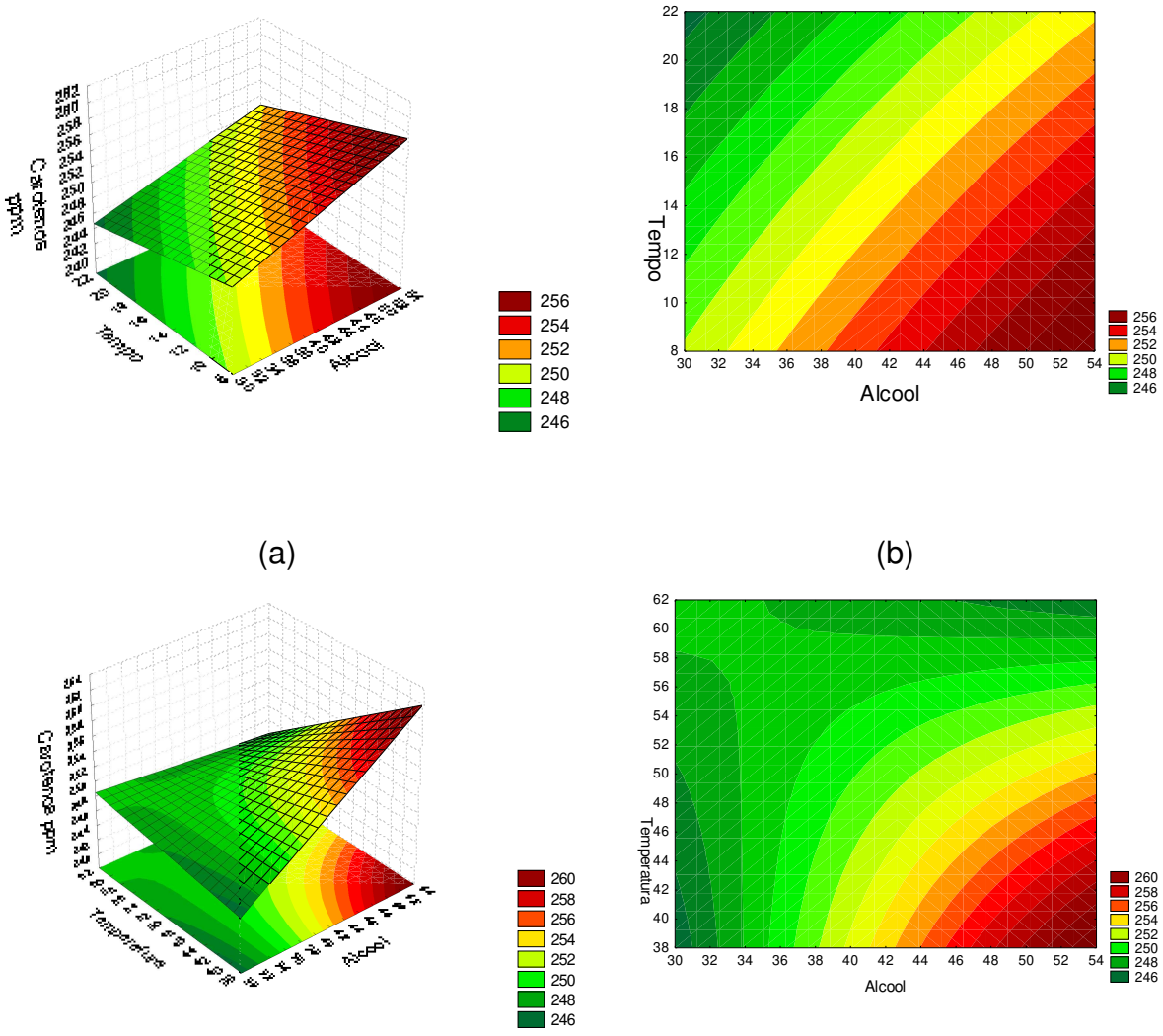


Figura 4.8. Superfícies de Resposta do Planejamento Completo.

4.2.2 Análise dos Ésteres

Para a análise da produção de ésteres se fez um estudo por cromatografia nas condições do melhor ensaio do planejamento. Fez-se a produção dos ésteres por cada minuto da reação, para observar o comportamento e a produção dos ésteres e comprovar que no minuto 15 da reação, a maioria dos triacilgliceróis foram transformados em ésteres, analise se fez minuto a minuto durante a reação, interrompendo a reação por meio de temperatura, depois de tomada a amostra, se colocou num banho com gelo para diminuir abruptamente a temperatura.

Na Figura 4.9 se mostra o progresso da reação de transesterificação do óleo de palma neutro a 60 minutos de reação. No início da reação, a produção de ésteres etílicos é muito rápida e a maior produção se alcança a 10 minutos de reação. A maior percentagem dos diacilgliceróis e monoacilgliceróis é observada no primeiro minuto, depois eles são transformados em ésteres. Os cromatogramas da reação são mostrados no Apêndice B.

Na Figura 4.10, pode-se observar a percentagem dos produtos da reação, nos primeiros minutos de reação. A conversão é muito rápida e se mantém constante a partir de 7 minutos de reação. A produção de glicerina se produz nos primeiros 3 minutos e a concentração permanece quase constante durante os 60 minutos de reação. Encontrou-se que a concentração é de 0,6 (%w/w).

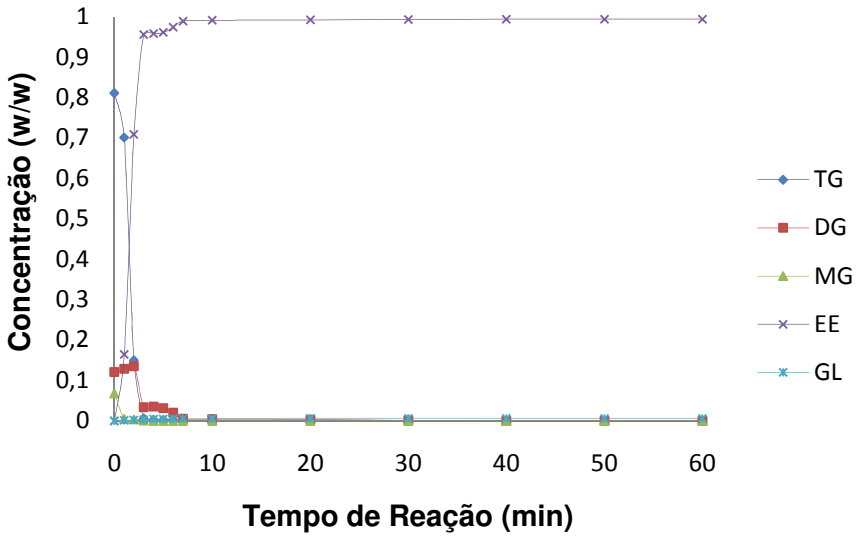


Figura 4.9. Composição dos Produtos da Reação de Transesterificação a Condições de T=50 ºC e Relação de Óleo: Álcool 1:10.

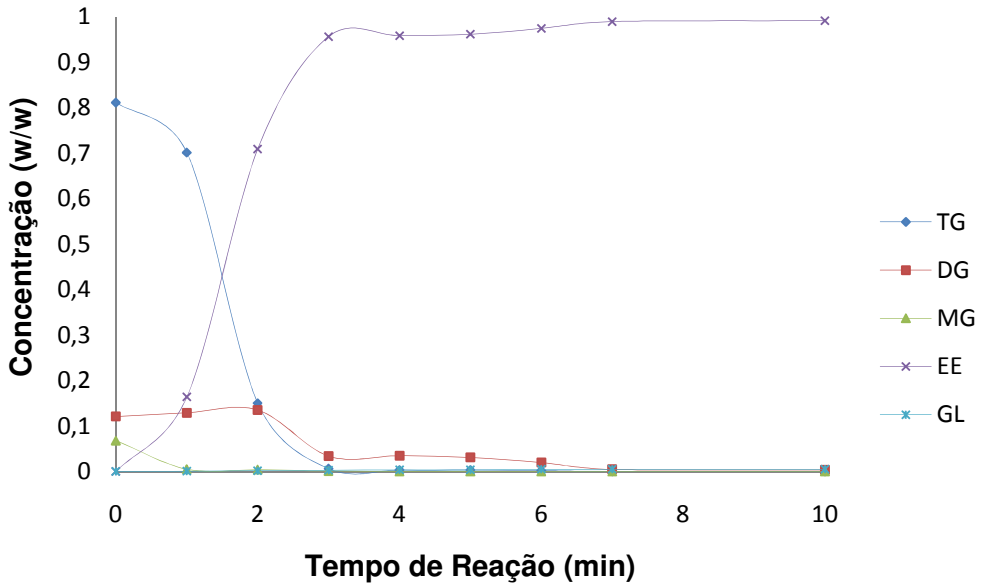


Figura 4.10. Composição dos Produtos nos Primeiros 10 minutos da Reação de Transesterificação às Condições de T=50 ºC e Relação de Óleo: Álcool 1:10.

4.3 Resultados da Simulação no DISMOL

Para estudar o comportamento do processo de destilação molecular com o óleo de palma e testar o simulador desenvolvido para esta matéria prima, foram feitas umas simulações no simulador DISMOL ((BATISTELLA, 1996).

Simulações foram analisadas nas condições em que é possível operar tanto o destilador escala piloto como o protótipo do destilador molecular centrífugo, com a finalidade de se operar o destilador nas às melhores condições. A caracterização da alimentação do destilador é mostrada na Tabela 4.11. A corrente de entrada foi simplificada fazendo a suposição que a corrente de alimentação esta composta por ésteres que se encontram em maior proporção, que são o éster oléico e o éster linoléico.

Tabela 4.11. Dados de entrada da alimentação para o DISMOL .

Componente	TG	DG	MG	Carotenos (ppm)	Tocoferol (ppm)	Ester Oléico	Ester Palmítico
Porcentagem (%)	1,99	2,73	3,88	605,9	100	38,33	41,12

Fez-se a simulação do destilador centrífugo em escala de laboratório e se manteve a temperatura constante num intervalo de 140 até 220^{o}C, mudando o fluxo de alimentação. Na Figura 4.11 mostra-se o comportamento do teor de carotenos em função da alimentação, a qual foi variada de 0,11 até 5 kg/h. Pode-se observar que as maiores recuperações de carotenos são obtidas á maior temperatura e menor vazão de alimentação. Ás vezes, quando as vazões são muito altas os carotenos não podem ser separados porque o tempo de residência é muito curto, o contato com o evaporador é

pequeno, e a alimentação desce diretamente para o resíduo, sem separar nenhum produto volátil. A operação a temperaturas muito altas tende a decompor o produto. Por exemplo, pode-se observar na Figura 4.11 que á temperatura de 220^{o}C e fluxos pequenos não se conseguem recuperações altas de carotenos. E encontrou-se a maior concentração de carotenos o fluxo de 0,6 kg/h. Para fluxos maiores, não ocorre separação. Pode-se observar que a faixa de separação ocorre entre fluxos de 0,1 até 0,8 kg/h. Na Figura 4.12 pode-se observar melhor a recuperação de carotenos a diferentes temperaturas com fluxos menores.

Uma das variáveis importantes do processo de destilação molecular e que está implicitamente introduzida na vazão de alimentação, é o tempo de residência da alimentação, já que com um tempo longo de residência (isto se consegue com vazões muito pequenas) e temperaturas altas o produto tende a se decompor. Já um tempo de residência muito curto (vazões muito altas), pode não ser suficiente para separar o produto desejado, por não ter o contato suficiente com a superfície do evaporador e as moléculas mais voláteis podem não evaporar.

No processo de destilação molecular dos ésteres de palma, duas correntes são geradas: a de resíduo, que é constituída por os componentes de maior massa molar como, carotenos, tocoferóis e produtos como tri e diacilgliceróis que não foram convertidos em éster, e a de destilado, que é constituído por os componentes mais voláteis que em maior proporção são ésteres de palma. As duas correntes são aproveitadas na indústria. No resíduo, se encontram as vitaminas como carotenos e tocoferóis e no destilado o biodiesel.

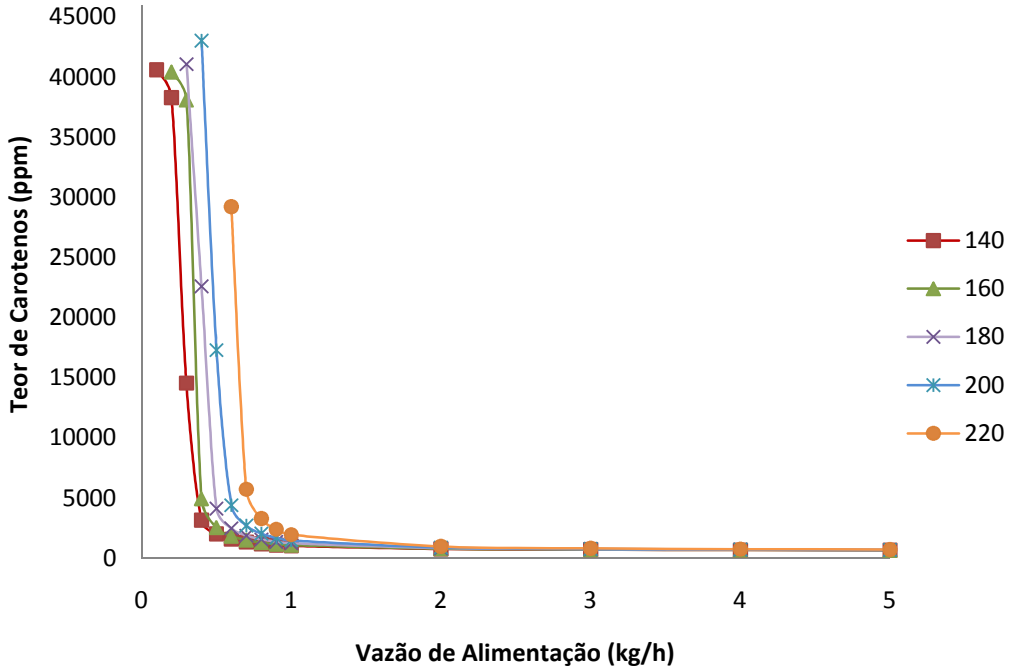


Figura 4.11. Teor de Carotenos a Diferentes Vazões Obtidos com o DISMOL.

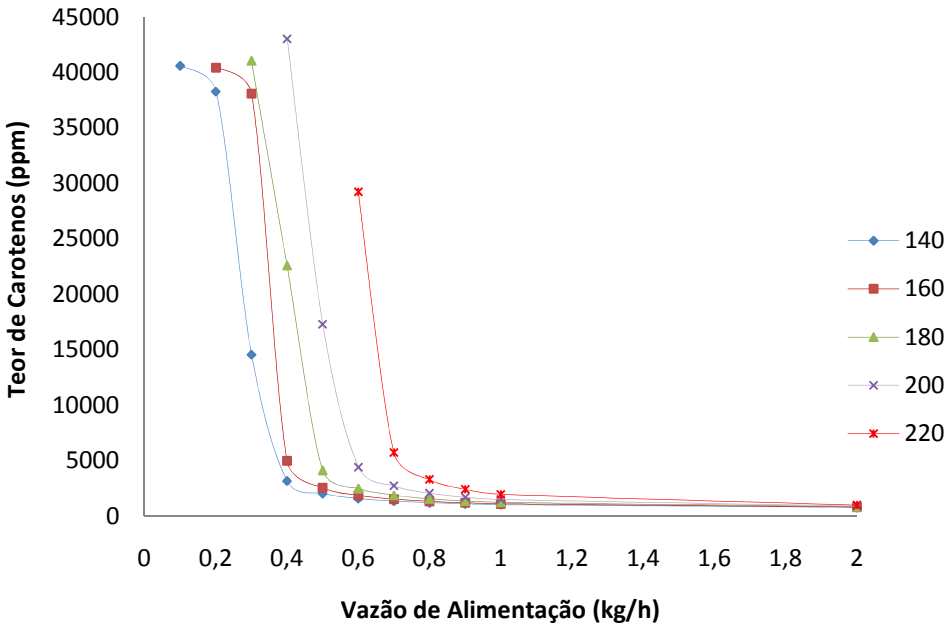


Figura 4.12. Teor de Carotenos a Diferentes Vazões Obtidos com o DISMOL operado a baixos fluxos.

As percentagens do resíduo e destilado em função da vazão de alimentação a diferentes temperaturas são mostradas na Figura 4.13. Quando as proporções do resíduo e destilado se igualam, implicitamente significa que não foram concentrados os carotenos na corrente de resíduo, para ter concentração, a percentagem da corrente de resíduo tem que ser vem menor que a corrente de destilado. A temperatura baixa (140 a 160°C), as percentagens se igualam operando a vazões baixas (0,6 até 1), quando a temperatura aumenta na faixa de 180 até 220°C se logra porcentagens iguais em vazões um pouco mais altas na faixa de 2 a 3 kg/h. Portanto as melhores condições se encontram em fluxos baixos, nesta região se encontram percentagens de resíduo bem pequenas e quase o 92% da corrente é destilado, pode se observar melhor na Figura 4.14 que fecha o fluxo máximo em 2 kg/h.

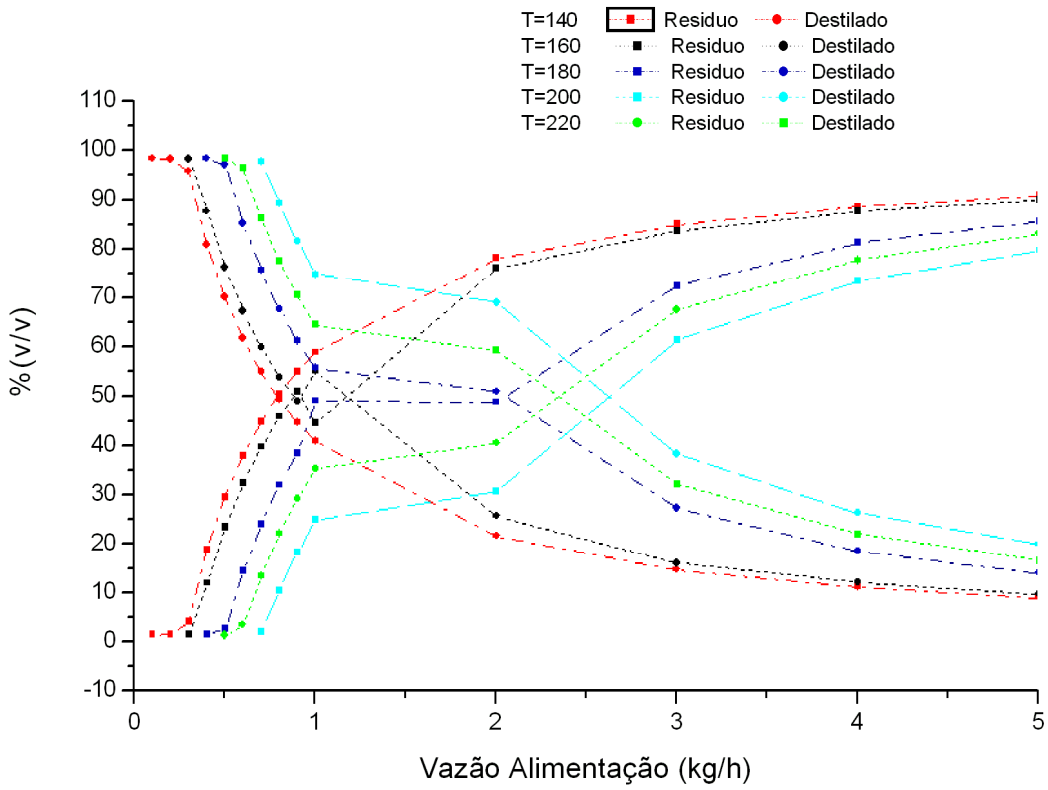


Figura 4.13. Percentagens de Resíduo e Destilado obtidas com o DISMOL.

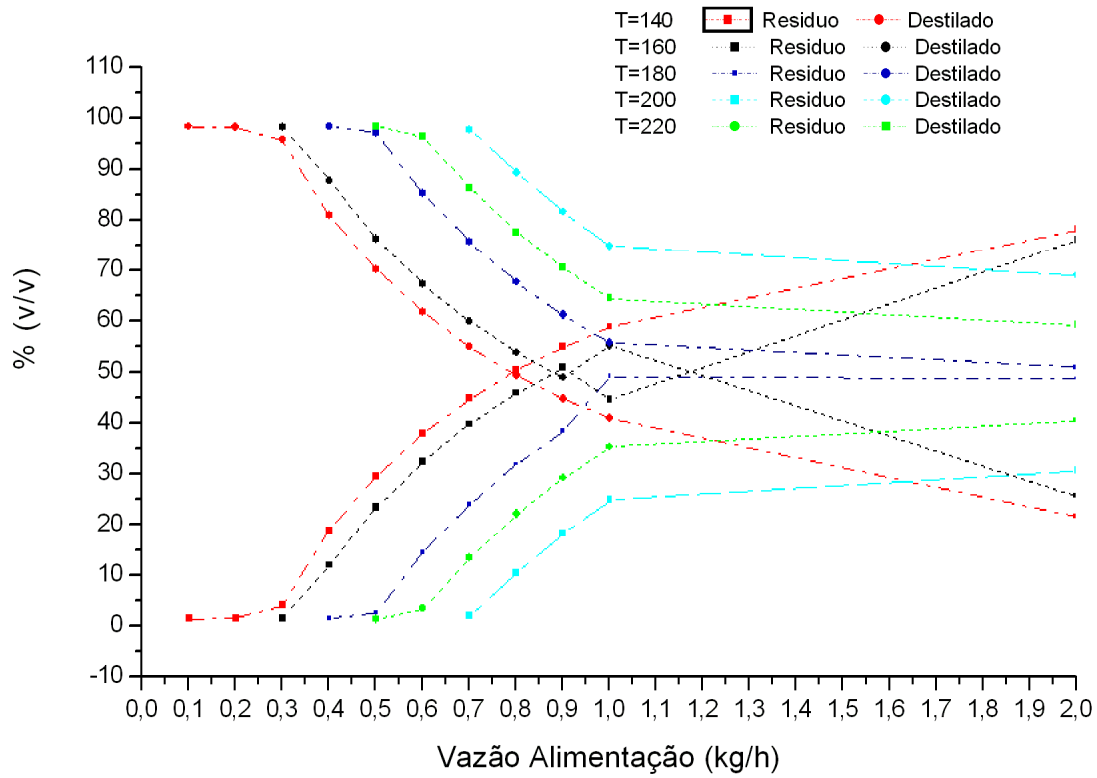


Figura 4.14. Percentagens de Resíduo e Destilado obtidas com o DISMOL. Fluxos até 2 kg/h.

Já para a operação do destilador molecular centrífugo a uma escala maior que pode ser operado até 10 kg/h, encontram-se os seguintes comportamentos: na Figura 4.15 pode-se observar que a melhor recuperação de carotenos encontra-se a condições de temperatura de 180 e 200°C, com fluxos de 3 até 6,5 kg/h. Para fluxos maiores, a recuperação dos carotenos não é boa. Na Figura 4.16, mostram-se as percentagens do resíduo e do destilado. O comportamento é bem diferente do da escala de laboratório. No destilador escala piloto, as porcentagens tendem a se manter constantes até fluxos de 6 kg/h.

Em fluxos menores de 3 kg/h, não podem obter resultados. Talvez seja por causa da degradação do produto; ele pode queimar dentro do equipamento já que o tempo de residência é muito grande.

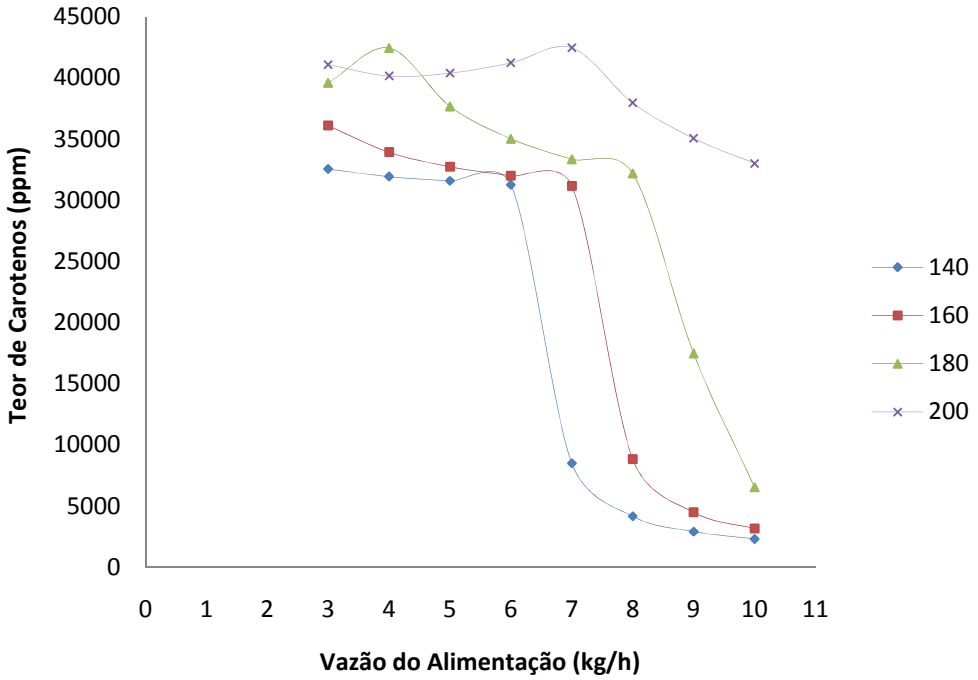


Figura 4.15. Teor de Carotenos VS Vazão, Obtidos com o DISMOL- Escala Piloto.

As melhores condições de operação são tempos intermediários, os quais podem ser conseguidos a vazões de alimentação entre 2 a 4 kg/h, e temperaturas altas de 180 até 220°C.

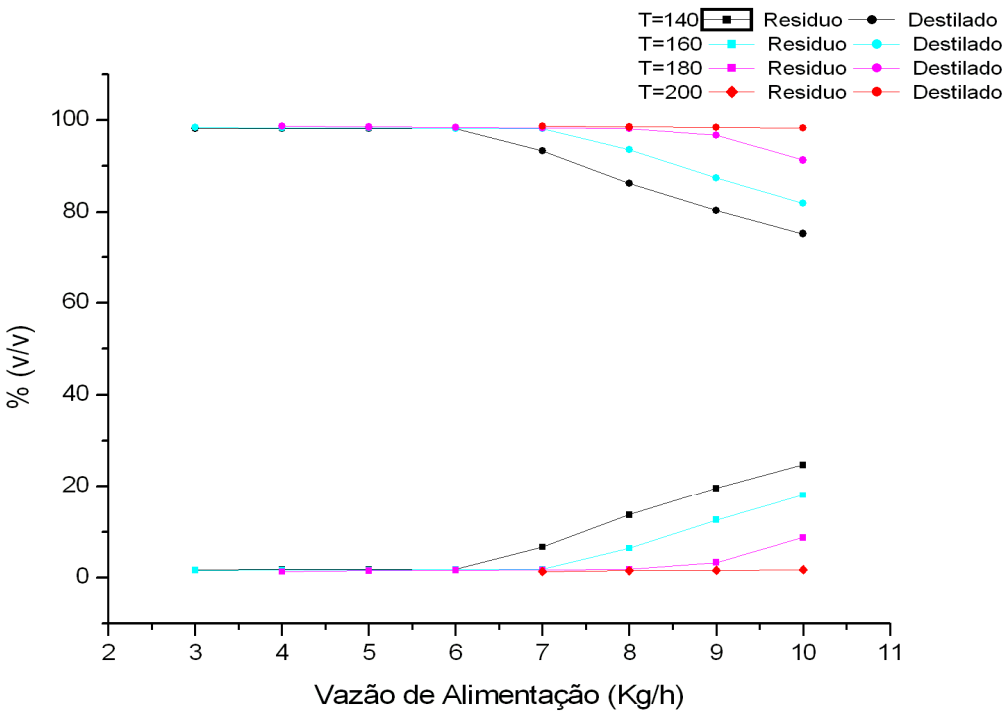


Figura 4.16. Percentagens de Resíduo e de Destilado obtidas no DISMOL- Escala Piloto.

4.4 Resultados da Destilação Molecular dos Ésteres de Palma - Experimentação

Partiu-se de uma corrente de 94% de ésteres formados na reação de transesterificação, um teor de carotenos no óleo de palma transesterificado de 261 ppm, uma quantidade de tocoferóis de 16,60 mg/100g e uma quantidade de tocotrienóis de 21,74 mg/100g.

No processo de destilação molecular são geradas duas correntes: a de destilado, rica em ésteres de palma, e a de resíduo, rica em compostos mais pesados como di e triacilgliceróis e carotenos. O destilado que é biodiesel, se apresentou com uma cor clara, mostrou uma viscosidade muito baixa e uma umidade de 0,013%. Estas análises são mostradas no Apêndice C. O destilado apresentou uma cor muito clara. O resíduo

apresentou uma viscosidade alta, e uma aparência pastosa e a cor foi vermelha bem intensa.

Foi feito um planejamento completo 2^2, os experimentos foram feitos no destilador de filme descendente, escala laboratorial. O planejamento fatorial completo englobou 4 ensaios, se acrescentaram 3 pontos centrais. Fez-se o analise tentando encontrar um modelo linear que se ajustara aos dados experimentais, ma o modelo linear não se ajustou já que o F calculado foi bem menor que o F tabelado. Se aumentou o planejamento com os pontos estrela, com o acréscimo de 4 ensaios. As variáveis estudadas no processo de destilação molecular para o estudo do planejamento são mostradas na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 Níveis das Variáveis do Planejamento Experimental.

Variáveis	**-1,41**	**-1**	**0**	**1**	**1,41**
Temperatura do Evaporador (ºC)	129,64	140	165	190	200,35
Fluxo de Alimentação (kg/h)	0,22	0,3	0,5	0,7	0,78

Na Tabela 4.13 é mostrada a matriz do planejamento experimental e os resultados. Na Tabela 4.14 são apresentados os efeitos significativos (valores em vermelho) para a representação do modelo estatístico, neste planejamento não se obtive nenhum efeito significativo, mas a temperatura do evaporador tem um p valor bem pertinho de 0,1. Com o objetivo de visualizar melhor os efeitos do planejamento fatorial estrela foi construído o diagrama de Pareto apresentado na Figura 4.17.As variáveis na Tabela 4.14 que tenha (L) são os efeitos lineais. E as que têm (Q) são os efeitos quadráticos. Na Figura 4.18 é apresentado o gráfico de valores experimentais *versus* valores previstos pelo modelo.

Tabela 4.13 Matriz do Planejamento Experimental e Resultados.

Ensaio	*Variáveis Independentes*		*Resposta*
	Temperatura (ºC)	*Fluxo de Alimentação (kg/h)*	*Caroteno (ppm)*
1	140	0,3	22598,31
2	140	0,7	24323,15
3	190	0,3	21847,05
4	190	0,7	24483,38
5	129,6	0,5	23910,03
6	200,4	0,5	25941,62
7	165	0,22	23952,96
8	165	0,78	20916,81
9 (C)	165	0,5	21328,96
10 (C)	165	0,5	23247,14
11 (C)	165	0,5	21104,10

Tabela 4.14. Coeficientes de Regressão Resposta Carotenos.

	Efeito	Erro Padrão	t(2)	p-valor	Lim. de Conf. -90%	Lim. de Conf. +90%
Media	21893,40	679,975	32,1973	0,000963	19907,88	23878,92
(1)T eva (L)	570,52	832,796	0,68506	0,564044	-1861,24	3002,27
T eva (Q)	2848,73	991,226	2,87395	0,102748	-45,63	5743,10
(2) Fluxo (L)	16,85	832,796	0,02023	0,985693	-2414,90	2448,60
Fluxo (Q)	357,79	991,226	0,36096	0,752691	-2536,57	3252,16
1L by 2L	455,75	1177,752	0,38696	0,736078	-2983,27	3894,76

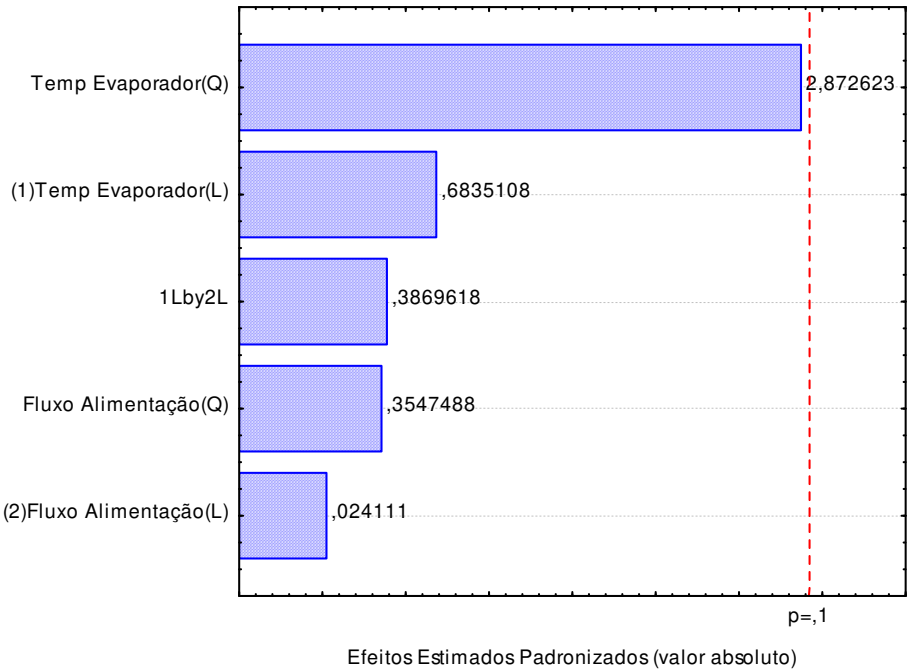


Figura 4.17. Gráfico Pareto do Planejamento Fatorial Estrela.

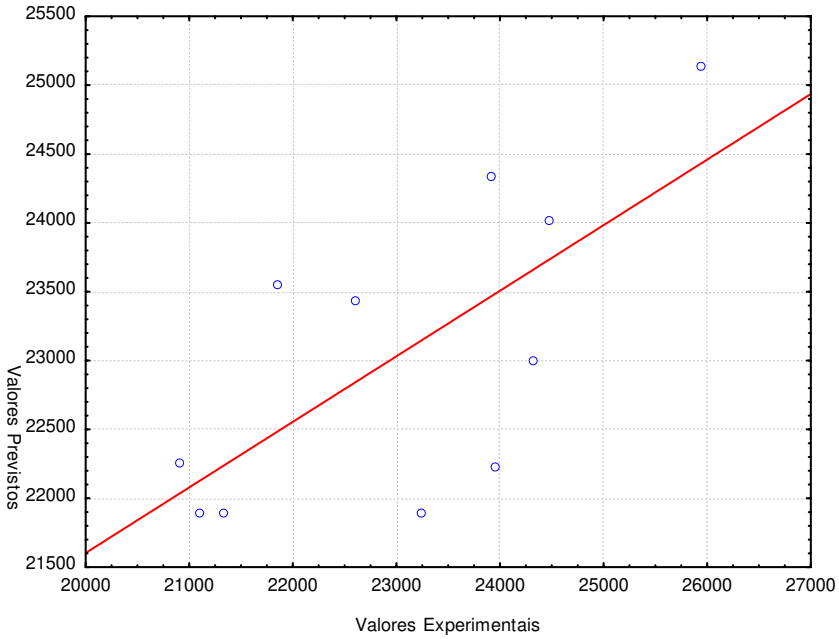


Figura 4.18. Gráfico de Valores Experimentais *versus* Valores Previstos pelo Modelo.

Os dados não se ajustaram bem ao modelo estatístico, mas é possível determinar o melhor ensaio para o processo de destilação molecular em escala laboratório, no caso o ensaio 6. Neste ensaio, o destilador foi operado à temperatura do evaporador de 200,4 ºC e um fluxo de 0,5 kg/h de onde resultam teores de carotenos de 25941 ppm.

4.5 Resultados da Destilação Molecular - Escala Piloto

Com os resultados obtidos no planejamento experimental a escala laboratorial foi possível observar o comportamento dos ésteres de palma no processo e, por meio da simulação feita no DISMOL, foi possível ter uma noção do teor de carotenos que era possível recuperar no protótipo nacional de destilador molecular centrífugo.

Foram feitos 3 ensaios, com a temperatura da alimentação e a do condensador constantes a 25°C e 60°C, respectivamente. O equipamento atingiu um vácuo de 65-102 μbar As condições de operação e o teor de carotenos são mostrados na Tabela 4.15. As condições do processo no sistema de controle são mostradas no Apêndice D.

Tabela 4.15. Condições de Operação do Protótipo Nacional de Destilador Molecular Centrífugo.

Ensaio	Alimentação (kg/h)	Temp. Evaporador (°C)	Teor de Carotenos (ppm)	
			Resíduo	**Destilado**
1	2	200	17207	57,32
2	2	220	33037	15,81
3	3	220	30057	26,15

As duas correntes obtidas depois do processo foram analisadas: A corrente de resíduo (concentração de carotenos) foi analisada por espectrofotometria e os ésteres por CG. Na corrente de destilado, encontrou-se uma quantidade muito pequena de

carotenos (menor de 20 ppm), 7,16 mg/100g de tocoferóis e 0.579 mg/100g de tocotrienóis. Na corrente de resíduo encontrou-se uma quantidade de 4,09 mg/100g de tocoferóis e 5,70 mg/100g de tocotrienóis.

Na Figura 4.19, pode-se observar o teor de carotenos recuperado na operação no destilador planta piloto em cada um dos ensaios. No ensaio 1, a temperatura não é suficiente para recuperar a maior quantidade de carotenos. No ensaio 2, se obteve o melhor ensaio, concentrando os carotenos até 35937 ppm de teor na corrente de resíduo. Na corrente de destilado se obteve teor de carotenos de 15,81 ppm. No ensaio 3, se incrementou o fluxo de alimentação a 3kg/h, mantendo-se a temperatura de 220°C, mas a recuperação foi menor.

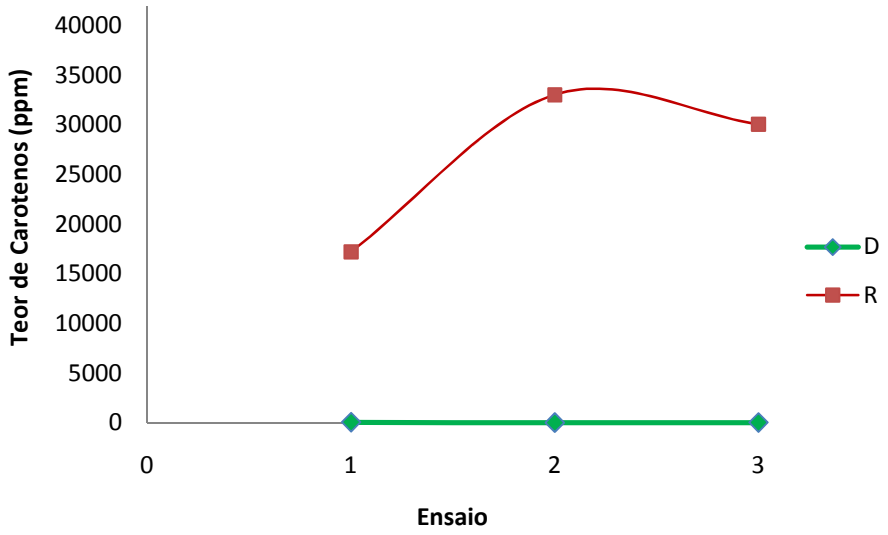


Figura 4.19. Teor de Carotenos na corrente de Destilado (D) e Resíduo (R). (1) T=200°C, 2kg/h, (2) T=220°C, 2kg/h, (3) T=220°C, 3kh/h.

Na Figura 4.20, pode-se notar a diferença da cor de cada corrente nos três ensaios feitos no protótipo nacional de destilador molecular centrífugo.

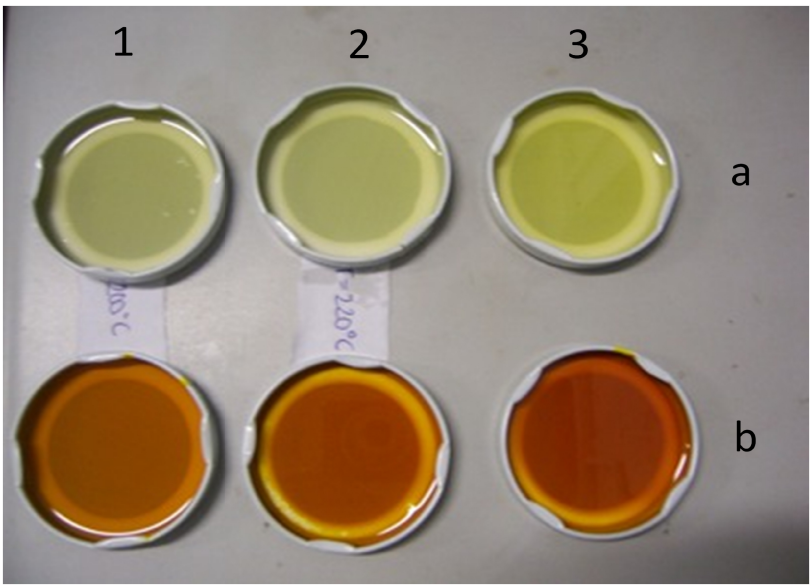


Figura 4.20. Amostras obtidas nas correntes de Destilado (a) e Resíduo (b). (1) T=200^{o}C, 2kg/h, (2) T=220^{o}C, 2kg/h, (3) T=220^{o}C, 3kg/h.

4.6 Análise de Resultados

4.6.1 Análise de Ésteres

Na Figura 4.21, é apresentado o cromatograma do óleo de palma bruto, esta composto na maioria por triacilgliceróis (TG) e em menor percentagem diacilgliceróis (DG) e monoacilgrliceróis (MG). Na Figura 4.22 é apresentado o cromatograma do óleo de palma neutro, e na Figura 4.23, é apresentado o cromatograma do óleo de palma neutro, que tem em maior proporção, ésteres etílicos (EE). Nos cromatogramas apresentados, os picos dos monoacilgliceróis e os ésteres etílicos apresentam-se juntos num pico só.

Os ésteres foram identificados por dois equipamentos o GPC e o CG. No GPC os ésteres são totalizados mostrados como uma porcentagem total dos ésteres produzidos, o cromatrograma obtido é apresentado na Figura 4.23. Por meio desde

cromatograma foi possível quantificar 94% de ésteres. Pelo CG foi possível identificar e quantificar cada éster etílico do óleo de palma. Usou-se o método de quantificação de ésteres desenvolvido no grupo LOPCA/LDPS. Foram quantificados em percentagens 4 dos 8 ésteres que tem o óleo: o etil oleato, palmitato, linoleato, linolenato e a glicerina, com um total de 84,48% destes ésteres. Foram identificados o restante dos ésteres como é mostrado na Figura 4.24.

Tabela 4.16. Composição dos Ésteres Obtidos na Transesterificação.

Descrição	Composição (%)
Etil Oleato	37,41%
Etil Palmitato	32,94%
Etil Linoleato	13,47%
Etil Linolenato	0,66%
Glicerina	5,12%

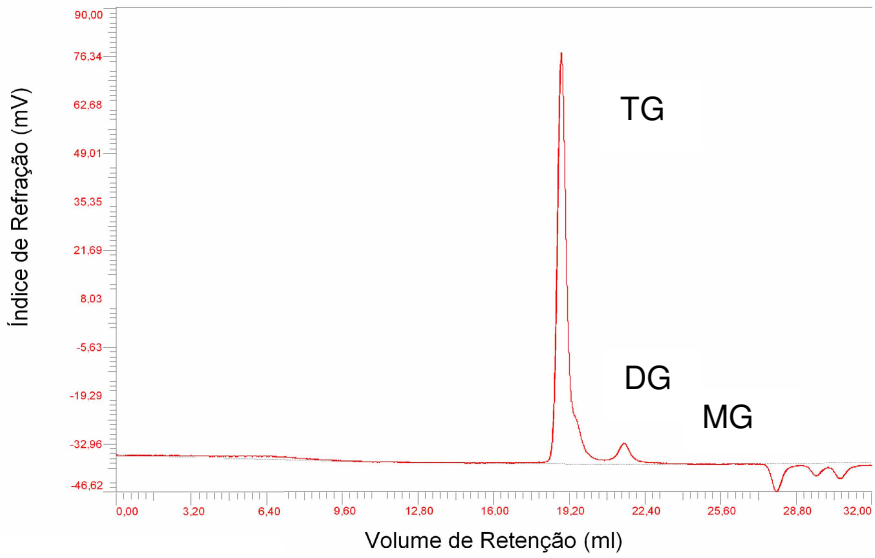


Figura 4.21. Cromatrograma de Óleo de Palma Bruto.

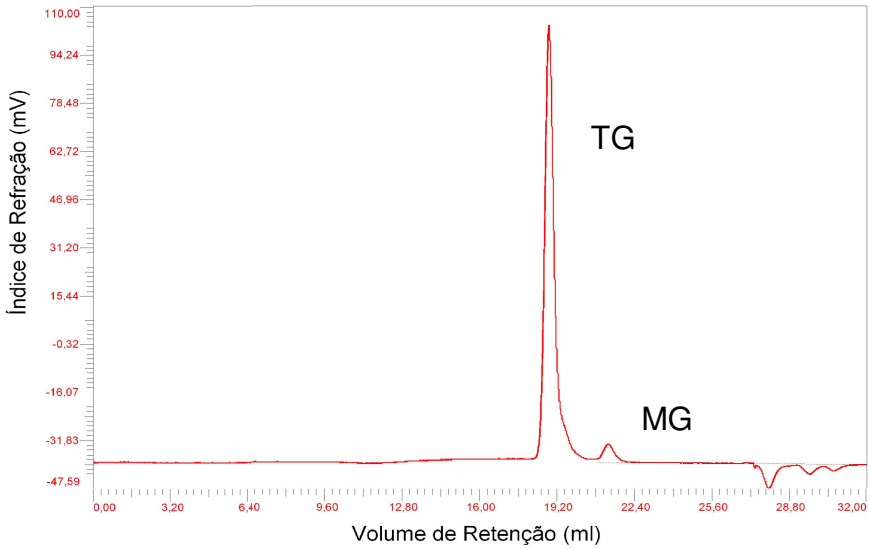


Figura 4.22. Cromatrograma de Óleo de Palma Neutro.

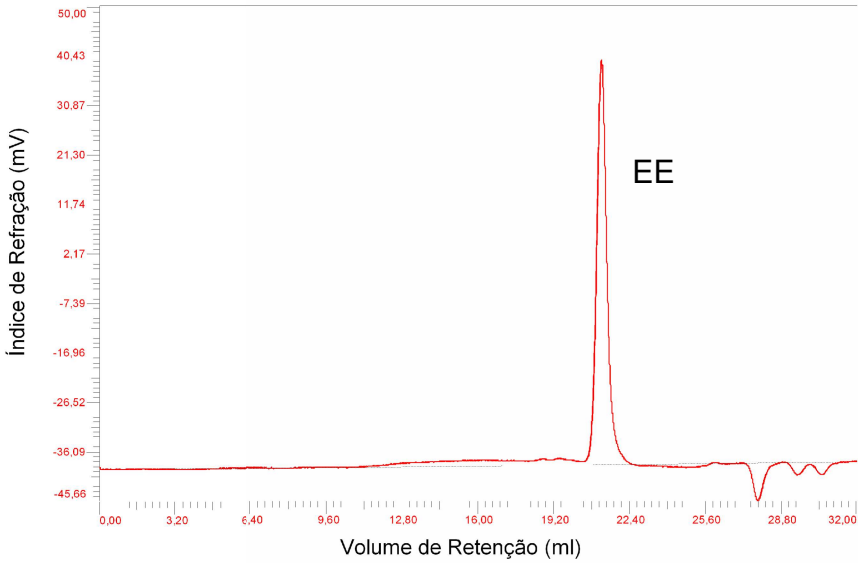


Figura 4.23. Cromatrograma de Óleo de Palma Transesterificado.

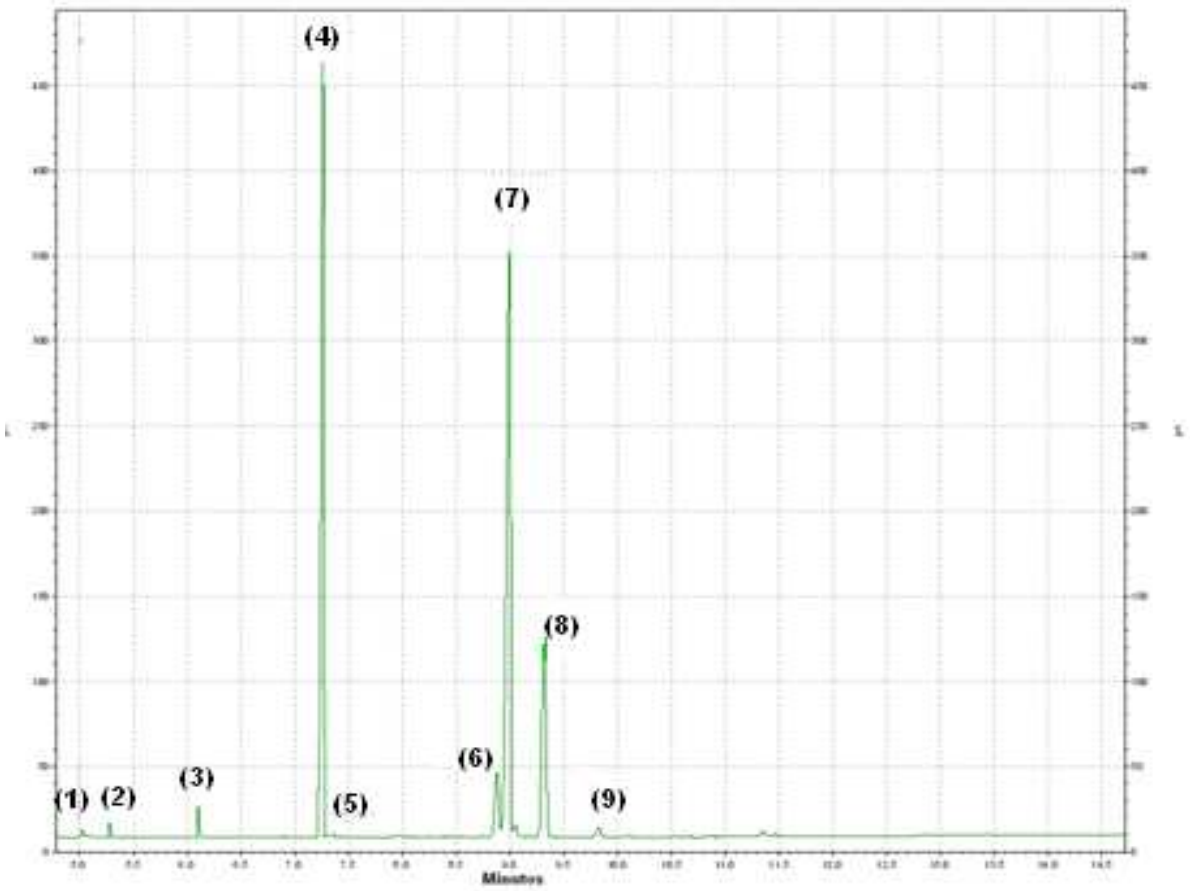


Figura 4.24. Identificação dos Ésteres Etílicos de Óleo de Palma. (1) Glicerina, (2) Etil Laureato, (3) Etil Miristato, (4)Etil Palmitato, (5) Etil Palmitoleato, (6) Etil Estereato, (7) Etil Oleato, (8) Etil Linoleato, (9) Etil Linolênato.

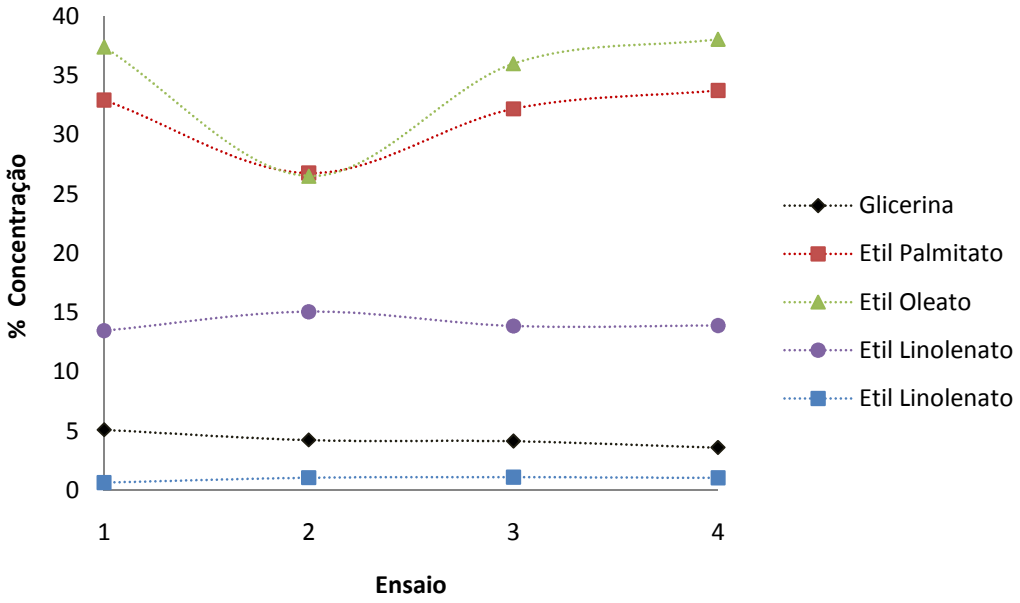


Figura 4.25. Identificação dos Ésteres Etílicos de Óleo de Palma. (1) OPT (2),(3) 3 (4) ensaios 1,2 e 3 da destilação molecular, respectivamente.

4.6.2 Análise de β carotenos

Com as especificações da coluna e a fase móvel descrita no item 3.2.3, foram identificados os β carotenos de cada etapa do processo. O padrão utilizado foi o da marca Fluka, da linha Biochemika, com uma pureza de 97,0% (UV). Nos cromatrogramas pode-se observar o tempo de retenção do β caroteno que é de 16 minutos em função das unidades de absorbância. Na Figura 4.26, se apresenta o pico do β caroteno padrão. Na Figura 4.27 é apresentado o cromatrograma do óleo de palma bruto. A coluna reteve, também, o α caroteno. Na Figura 4.28 pode-se observar o cromatograma do óleo de palma neutro e o cromatograma para o óleo de palma transesterificado é mostrado na Figura 4.29.

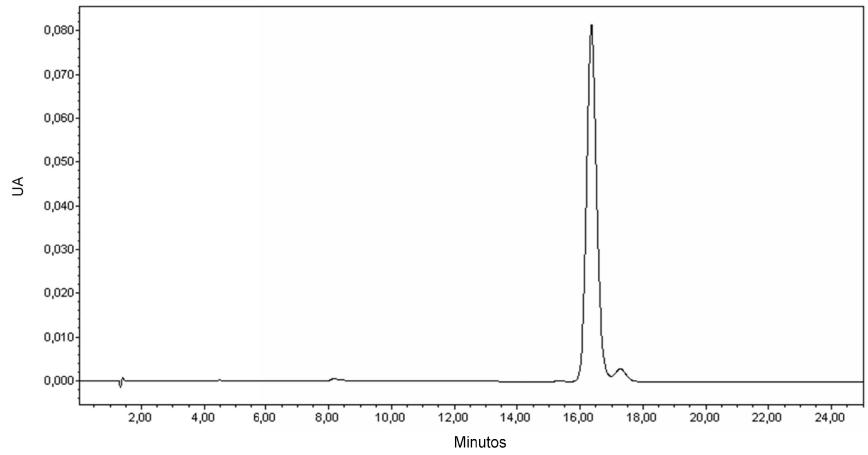


Figura 4.26. Padrão β caroteno.

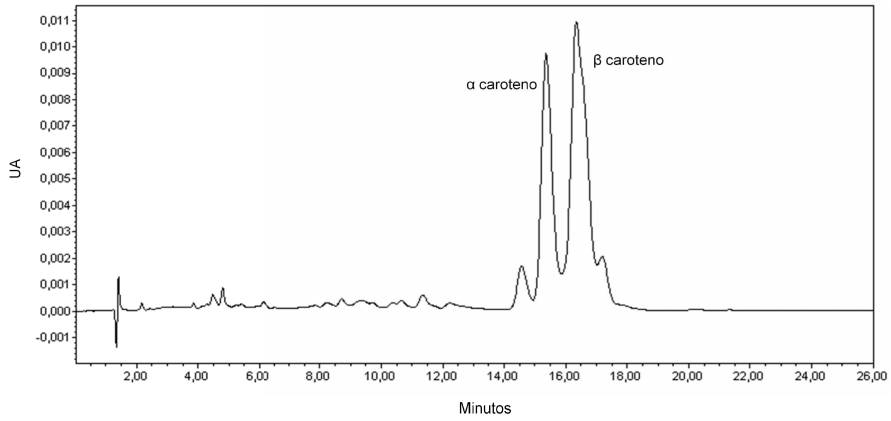


Figura 4.27. β caroteno no OPB.

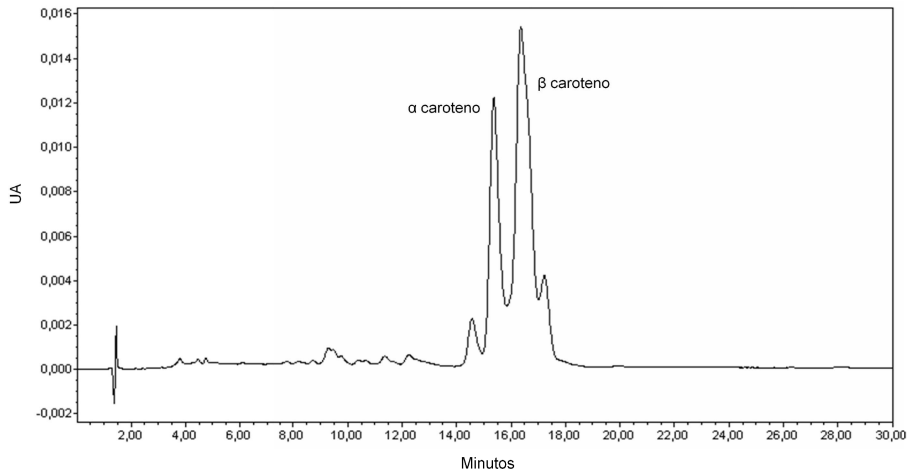


Figura 4.28. β caroteno no OPN.

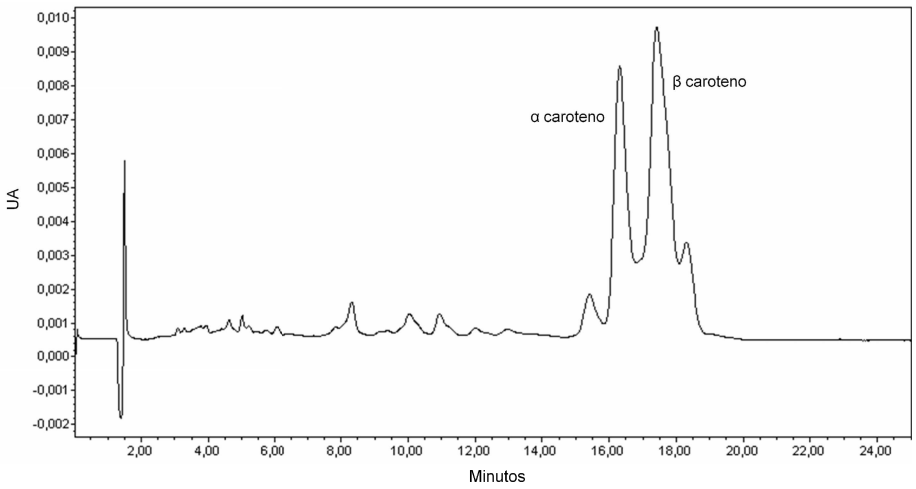


Figura 4.29. β caroteno no OPT.

Na Figura 4.30, se apresenta a quantidade de carotenos totais em cada uma das etapas do processo. Pode-se observar que na última etapa, a de destilação molecular, os carotenos foram concentrados. Nas etapas de neutralização e transesterificação ocorre perda dos carotenos, mas com o planejamento do processo realizado para cada uma destas etapas, foi possível obter variáveis operacionais que minimizam a perda deste componente. Na Figura 4.31 é mostrada a perda de carotenos em cada uma das etapas da preparação da amostra. Tem-se como entrada no destilador molecular os ésteres com um teor de carotenos de 261 ppm.

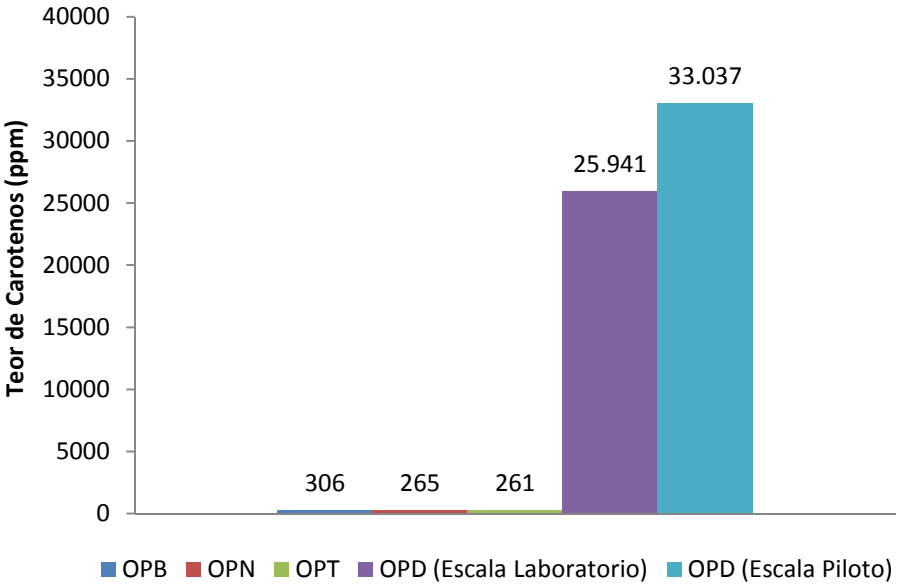


Figura 4.30. Teor (ppm) de Carotenos Totais em cada etapa do processo.

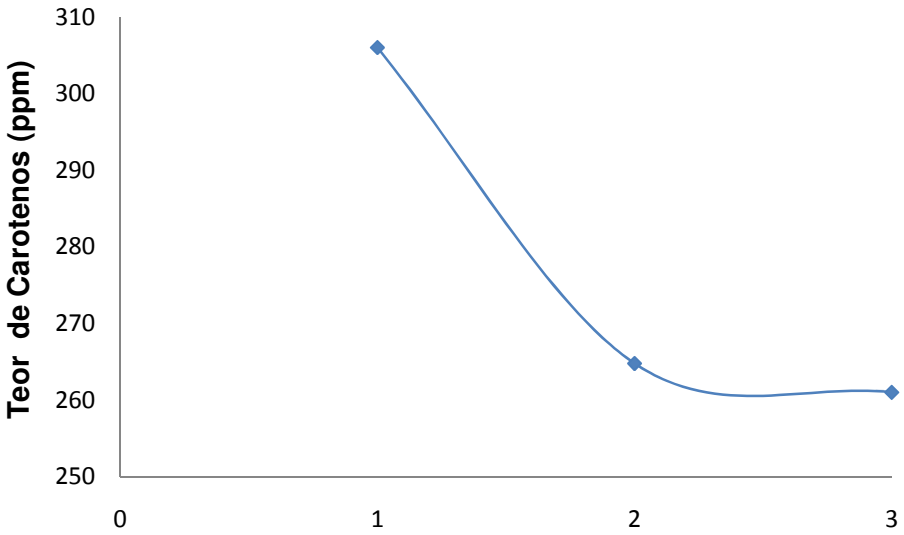


Figura 4.31. Perda do Teor de Carotenos Totais (ppm) em cada etapa da preparação da amostra. (1) OPB, (2) OPN, (3) OPT.

4.6.3 Análise de Densidade e Viscosidade

Pode-se observar nas Figuras 4.32 e 4.33, o efeito da densidade e da viscosidade em cada etapa da preparação da matéria prima. A viscosidade e a densidade não mudam muito do óleo de palma bruto ao óleo de palma neutro, mas com o óleo transesterificado pode-se ver a diminuição das propriedades. A viscosidade praticamente não varia com a temperatura, facilitando o transporte. Isto é uma vantagem já que este óleo transesterificado é o biodiesel.

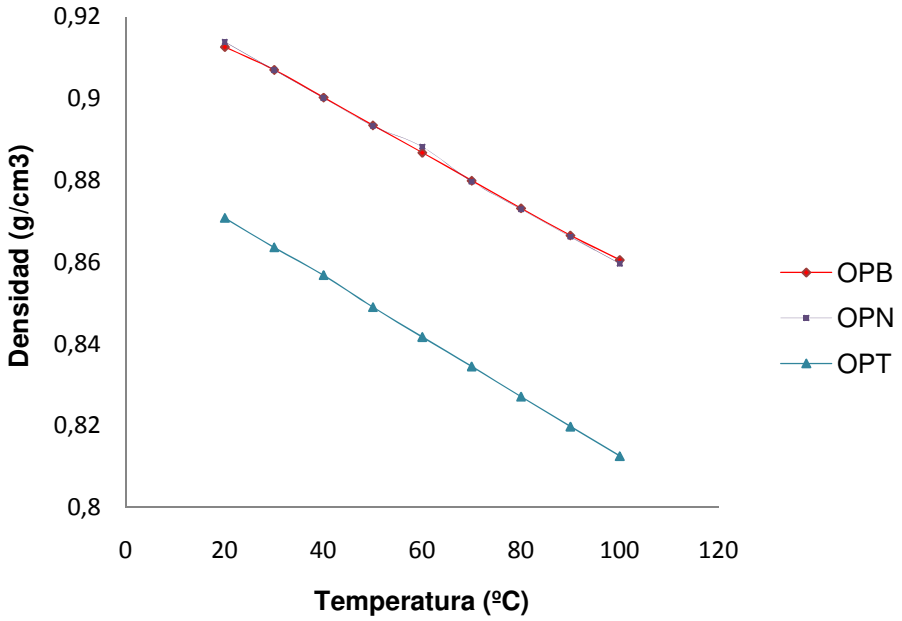


Figura 4.32. Densidade em cada uma das Etapas.

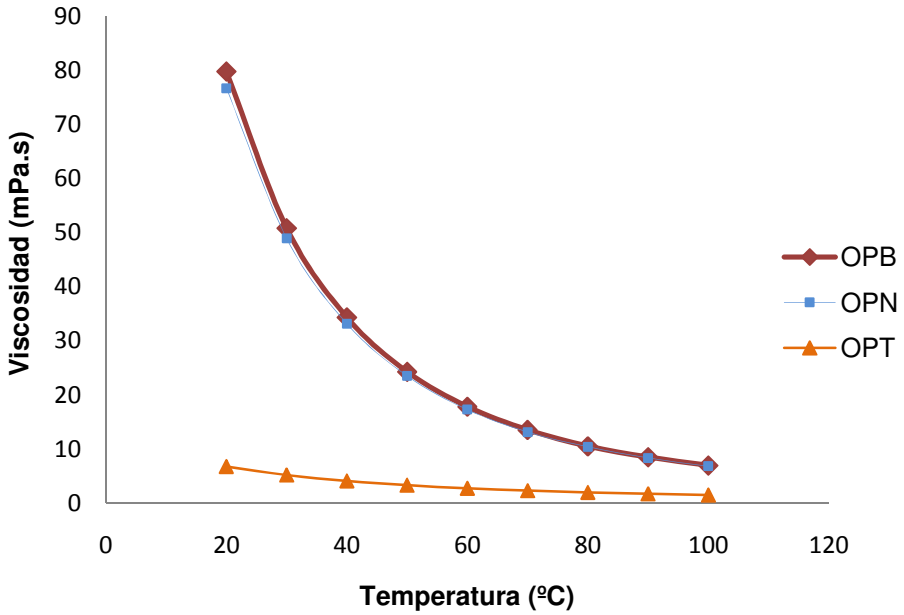


Figura 4.33. Viscosidade em cada uma das Etapas.

4.7 Conclusões

É possível concentrar os carotenos pelo processo de destilação molecular numa etapa de destilação, mas tendo uma preparação da matéria prima antes de passar por este processo. Esta preparação da matéria prima gerou subprodutos que podem ser usados na indústria. Na neutralização, os ácidos graxos livres do óleo de palma foram tirados e podem se recuperar os sabões produzidos para uso na indústria de sabão. Na etapa de transesterificação, com a rotaevaporação, se recuperou o álcool da reação, podendo usá-lo novamente como reagente ou simplesmente para limpeza. Já na última etapa, a destilação molecular, se obteve um biodiesel completamente purificado, livre de água (Apêndice B), neutro e com uma viscosidade muito baixa, para um melhor transporte. A concentração de carotenos recuperada no processo de destilação molecular foi maior na escala piloto.

As melhores condições do processo de neutralização do óleo de palma bruto são um excesso de hidróxido de sódio de 50%, uma temperatura de 43,2 °C, e tempo de reação de 15 minutos. Nestas condições, é possível obter um óleo com acidez menor que 0,3% sem perdas significantes de caroteno.

Para o processo de transesterificação, as variáveis de operação devem ser: temperatura de 50ºC, uma relação estequiométrica de óleo:álcool de 1:8 por um tempo de 15 minutos podem diminuir a perda de carotenos no processo, tendo uma conversão de 94% dos tri, di e monoacilgliceróis em ésteres etílicos.

Já no processo de destilação molecular em escala piloto, as melhores condições forma encontradas a fluxos de alimentação de 0,5 kg/h e uma temperatura de operação de 200^{o}C, obtendo-se concentração de carotenos de 25.941 ppm.

Na operação no protótipo de destilador molecular centrífugo, se conseguiram melhores recuperações a condições de temperatura de 220^{o}C e um fluxo de alimentação de 2 kg/h. Pode-se notar que as concentrações foram maiores nesta escala.

Capítulo 5 Conclusões e Sugestões

5.1. Conclusões

Nas condições em que foi desenvolvido este trabalho que envolveu o processo de destilação molecular foi possível atender aos objetivos propostos de recuperação de carotenos do óleo de palma. A partir das conclusões que se seguem, podem-se confirmar os resultados pretendidos e alcançados com esta pesquisa:

O processo de recuperação de carotenos via destilação molecular requereu a etapa de preparação da amostra. Com esta preparação preliminar conseguiram-se condições de operação da destilação mais brandas. Esta preparação engloba dois processos que foram desenvolvidos e otimizados para encontrar as melhores condições para minimizar a perda de carotenos.

Na neutralização do óleo de palma bruto, foi possível retirar a maioria de ácidos graxos livres, tendo como resultado um óleo neutro com 0,16% de AGL e uma perda de carotenos de 13,46% do valor inicial. Na transesterificação, se conseguiu converter 94% dos triacilgliceróis em ésteres de palma tendo uma perda de carotenos de 14,7% do valor inicial.

No processo de destilação molecular a temperatura do condensador deve ter uma relação direta com a temperatura do evaporador. A baixas temperaturas, a alimentação pode cristalizar dentro da serpentina do condensador e uma temperatura muito alta pode provocar a reevaporação da alimentação.

A destilação molecular demonstrou ser um processo efetivo para a recuperação de carotenos, tendo recuperações de carotenos de até 25.900 ppm na escala laboratório e 33.037 ppm na escala piloto na corrente de resíduo do processo. Na

corrente de destilado se conseguiu 95% de ésteres de palma com uma porcentagem de carotenos de 60 ppm na escala laboratório e de 15 ppm na escala piloto. Com os dados experimentais e com os dados simulados confirmou-se que a recuperação de carotenos é maior operando a temperaturas entre 180 e 220 ºC e fluxos entre 0,5 e 0,7 kg/h, na escala laboratório e fluxo de 2 kg/h na escala industrial.

A perda de carotenos é diretamente proporcional a temperatura. Isto foi demonstrado em cada uma das etapas de preparação da matéria prima, pela degradação do caroteno. O caroteno também pode se degradar pela luz; a melhor maneira de armazenar o produto que contenha carotenos é em frascos de cor escura.

4.85.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Separar os tocoferóis obtidos nas correntes do processo.
- Caracterizar o biodiesel produzido na destilação molecular e compará-lo com o biodiesel produzido com outros óleos e com o diesel comercialmente vendido.
- Caracterizar o sabão produzido na etapa de neutralização.
- Fazer uma análise econômica do processo de recuperação de carotenos.

CAPÍTULO 6 Referências Bibliográficas

ABOISSA: 2007. Disponível em: http://www.aboissa.com.br/palma/palma2.htm Acesso em: 12/08/2007

B.S. BAHARIN, R. A. L., Y.B. CHE MAN AND R. ABDUL RAHMAN. "The Effect of Carotene Extraction System on Crude Palm Oil Quality, Carotene Composition, and Carotene Stability During Storage." JAOCS,v.**78**,p. 851-855,2001

BASIRON, Y. (2005). Palm Oil. Bailey's Industrial Oil and fat Products, Sixth Edition. F. Shahidi. **2:** 333-429.

BATISTELLA, C.Modelagem e Simulação de Destiladores Moleculares de Filme Descendente e Centrífugo.Campinas-SP:Faculdade de Engenharia Quimica,Universidade Estadual de Campinas,1996.Tese (Mestrado)

BATISTELLA, C. B.Tecnologia da Destilação Molecular: da Modelagem Matemática à Obtenção de Dados Experimentais Aplicada a Produtos de Química Fina.Campinas-SP:Faculdade de Engenharia Quimica,Universidade Estadual de Campinas,1999.Tese (Doutorado)

BATISTELLA, C. B., MACIEL, M.R.W. "Modeling, Simulation and Analysis of Molecular Distillators: Centrifugal and Falling Film." Computers Chemical Engineering,v.**20**,p. S19-S24,1996a

BATISTELLA, C. B., Moraes E.B., Maciel Filho R., Maciel M.R.W. "Molecular distillation rigorous modeling and simulation for recovering vitamin E from vegetal oils." Applied Biochemistry and Biotechnology,v.**98-100**,p. 1187- 1206,2002

BATISTELLA, C. B. e. M., M.R.W.Recovery of carotenoids from Palm Oil by Molecular Distillation.European Symposium in Coputer Aided Process Engineering ESCAPE´8 Bruxela, Belgica,1998

BAYER, H. C., Beta Caroteno: 2009. Disponível em: http://www.vitaminas.bayer.pt/scripts/pages/pt/vitaminas/beta-caroteno/index.php. Acesso em: 12/10/2009

BHANDARKAR, M. A. F., J.R. "Transport Process in Thin Liquid Films during High-Vacuum." Ind. Eng. Chem. Res,v.**27**,p. 1016,1988

BOX, G. E. P. H., W. G.; HUNTER, J. S. Statisic for experimenters: An introduction to desing, data analysis and model building. New York, Wiley.1978.p

BURCH, C. R. "Oils, Greases and High Vacua." Nature,v.**72**,p. 729,1928

CARDOSO, S. L. "FOTOFÍSICA DE CAROTENÓIDES E O PAPEL ANTIOXIDANTE DE β-CAROTENO." QUIMICA NOVA,v.**20**(5),p. 535-540,1997

CARNAHAN, B., LUTHER, H.A.E WILKES, J.O. Applied Numerical Methods. New York, John Wiley & Sons, Inc.1969.p

CODETEC, C. d. D. T. "Destilação Molecular." Desenvolvimento da Tecnologia para Processos de Quimica Fina,1992

EDNATUREZA. "Carotenos."2009

EMSLIE, A. G., BONNER, F.T. AND PECK, L.G. "Flows of Viscous Liquid on the Rotating Disk." J. Appl. Phys,v.**29**,p. 858-862,1958

FREGOLENTE, L. V., FREGOLENTE, P. B. L., CHICUTA, A. M., BATISTELLA, C. B., MACIEL F., R. and MACIEL, M. R. W. "Effect of Operating Conditions on the Concentration of Monoglycerides using Molecular Distillation." Trans IChemE, Part A, Chemical Engineering Research and Design,v.**85**(A 11),p. 1524-1528,2007

GERSTER, H. "The Potential role of lycopene for human health." J Am Coll Nutr v.**16**,p. 109-126,1997

GOMES, F. D. S. "Carotenóides: uma possível proteção contra o desenvolvimento do câncer." Rev. Nutr.,v.**20**(5),p. 537-548,2007

GOODWIN, T. The Biochemistry of the Carotenoids. New York, Chapman and Hall.1980.p 203.

HERBARIO: 2007. Disponível em: http://www.herbario.com.br/dataherb06/1112carotenoid.htm. Acesso em: 26/11/2007

HICKMAN, K. C. D. "High-Vacuum Short-Path Distillation - A Review." Chem Rev,v.**34**,p. 51-106,1943

HOLLÓ, J., KURUCZ, E. AND BORÓDI, A. "The Applications of Molecular Distillation." Akadémiai Kiadó (Budapest),1971

IMEN, I.D.M.E.N.: 2007. Disponível em: www.nutricaoclinica.com.br/index.php?option=com_content&task=view&id=126&Itemid=16 Acesso em: 13/12/2007

JIANG, S. T., SHAO P., PAN, L.J. and ZHAO, Y.Y. "Molecular Distillation for recovering Tocopherol and Fatty Acid Methyl Esters from Rapessed Oil Deodoriser Distillate." Biosystems Engineering,v.**93**(4),p. 383-391,2006

LANGUMIR, I. "The Vapor Pressure of Metallic Tungsten " Phys. Rev. Ser 2,v.**2**,p. 329-342,1913

MARTINS, P. F.Estudos e Experimentos para a Concentração de Tocoferóis e Fitoesteróis por meio da Destilação Molecular.Campinas:Faculdade de Engenharia Quimica, Departamento de Desenvolvimento de Processos Químicos,Universidade Estadual de Campinas,2006.Tese (Doutorado)

MARTINS, P. F.Estudos e Experimentos para a Concentração de Tocoferóis e Fitoesteróis por meio da Destilação Molecular.Campinas:Faculdade de Engenharia Química,Universidade Estadual de Campinas,2006.Tese (Doutorado)

MORAES, E. B., TORRES ALVAREZ, M.F., BATISTELLA, C.B., MACIEL FILHO, R., WOLF MACIEL, M.R. "Evaluation of tocopherols recovery through simulation of molecular distillation process. Applied biochemistry and biotechnology." Applied biochemistry and biotechnology,v.**113**,p. 689-711,2004

MORAES, E. B. M., M.R.W.,.Avaliação do Processo de Destilação Molecular para Obtenção de Produtos de Alto Valor Agregado.Campinas:Faculdade de Engenharia Quimica,Universidade Estadual de Campinas,1999.Tese

MYHER, J. J., KUKSIS, A. AND MARAI, L. "Identification of the Less Common Isologous Short-Chain Triacyglycerols in the Mosto Volatile 2.5% Molecular Distillate of Butter Oil." JAOCS,v.**70**,p. 1183-1191,1993

NETO, B. d. B., SCARMINIO, I.S. e BRUNS, R.E. Como Fazer Experimentos - Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Industria Campinas-SP.2001.p

OOI, C. K., CHOO, Y.M., YAP,S.C., BARISON, Y AND ONG, A.S.H. "Recovery of Carotenoids from Palm Oil." AOCS Press,v.**71**,p. 423-426,1994

PERRY, R. H. A. C., C.H. (1980). Manual de Engenharia Quimica E. G. dois. Rio de Janeiro.

QUARK: 2007. Disponível em: http://quark.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/vitaminas/vitaminas_frame.html. Acesso em: 29/01/2008

REES, G. J. "Medium-Vacuum Centrifugal Molecular Distillation in the Isolation of High-Boiling and Heat-Sensitive Compounds." Vacuum,v.**25**,p. 415-419,1975

REES, G. J. "Centrifugal Molecular Distillation " Chem Eng Sci,v.**35**,p. 837-845,1980

SBS, Fatos e Números do Brasil Florestal: 2006. Disponível em: www.ipef.br/estatisticas/relatorios/SBS-2005.pdf Acesso em: 12/09/2009

SCHOENFELDER, W. "Determination of monoglycerides, diglycerides, triglicerides and glycerol in fats by means of gel permeation chromatography [C-VI 5b(02)]." Eur. J. Lipid Sci. Technol.,v.**105**,p. 45-48,2003

SZELAG, H. Z., W. "The Application of Molecular Distillation to Obtain High Concentration of Monoglycerides." Fett Lipid,v.**85**(11),p. 443-446,2006

VITAMINAS, A.: 2007. Disponível em: http://quark.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/vitaminas/vitaminas_frame.html Acesso em: 26/11/2007

APÊNDICE A

TABELAS DE RESPOSTA ESTATISCA

A. Análise do Processo de Neutralização

Tabela A1. Tabela ANOVA da resposta de Acidez.

Fonte de variação	***Soma Quadrática***	***N° de g.l***	***Média Quadrática***	***Teste F****
Regressão	0,299841	6	0,059968	2,036
Resíduos	0,098167	4	0,016933	
Falta de Ajuste	0,098167	2	0,049084	
Erro puro	$2x10^{-7}$	2	$1x10^{-7}$	
Total	0,39801	10		
% de variação explicada: 75,34%				
% máxima de variação explicável: 99,99%				

*$F_{(6,4)}$= 4,01

Tabela A2. Tabela ANOVA da resposta de Caroteno.

Fonte de variação	***Soma Quadrática***	***N° de g.l***	***Média Quadrática***	***Teste F****
Regressão	6315,89	6	1052,65	0,602
Resíduos	6993,95	4	1748,49	
Falta de Ajuste	6903,43	2	3451,72	
Erro puro	90,52	2	45,26	
Total	13309,84	10		
% de variação explicada: 47,45%				
% máxima de variação explicável: 99,32%				

*$F_{(6,4)}$= 4,01

Tabela A3. Tabela ANOVA do planejamento estrela da resposta Acidez.

Fonte de variação	***Soma Quadrática***	***N° de g.l***	***Média Quadrática***	***Teste F****
Regressão	0,24710	9	0,02745	0,876
Resíduos	0,21940	7	0,03134	
Falta de Ajuste	0,21940	5	0,04388	
Erro puro	$2x10^{-7}$	2	$1x10^{-7}$	
Total	0,4665	16		
% de variação explicada: 52,97%				
% máxima de variação explicável: 99,99%				

*$F_{(9,7)}$= 2,72

Tabela A4. Tabela ANOVA do planejamento estrela da resposta Caroteno.

Fonte de variação	***Soma Quadrática***	***N° de g.l***	***Média Quadrática***	***Teste F****
Regressão	19905,6	7	2843,66	13,73
Resíduos	1863,49	9	207,05	
Falta de Ajuste	1772,94	6	295,49	
Erro puro	90,52	2	42,28	
Total	21769,06	16		
% de variação explicada: 91,44%				
% máxima de variação explicável: 99,58%				

*$F_{(7,9)}$= 2,45

B. Análise do Processo de Transesterificação

Tabela B1. Tabela ANOVA do Planejamento Normal da Resposta Caroteno.

Fonte de variação	***Soma Quadrática***	***N° de g.l***	***Média Quadrática***	***Teste F****
Regressão	*285,386*	*5*	*57,0772*	*3,5447*
Resíduos	*80,5110*	*5*	*16,1022*	
Falta de Ajuste	*59,0929*	*3*	*19,6976*	
Erro puro	*21,4181*	*2*	*10,709*	
Total	*365,8969*	*10*		
% de variação explicada: 77.99%				
% máxima de variação explicável: 94.15%				

*$F_{(5,5)}$= 3,45

C. Análise do Processo de Destilação Molecular

Tabela C1. Tabela ANOVA do Planejamento Completo da Resposta Caroteno.

Fonte de variação	***Soma Quadrática***	***N° de g.l***	***Média Quadrática***	***Teste F****
Regressão	5049983,56	3	1683327,85	*0,81*
Resíduos	6228803,70	3	2076267,90	
Falta de Ajuste	3454604,71	1	3454604,71	
Erro puro	2774198,99	2	1387099,50	
Total	11278787,27	6		
% de variação explicada: 44,77%				
% máxima de variação explicável: 75,40%				

*$F_{(3,3)}$= 5,39

Tabela C2. Tabela ANOVA do Planejamento Estrela da Resposta Caroteno.

Fonte de variação	***Soma Quadrática***	***N° de g.l***	***Média Quadrática***	***Teste F****
Regressão	12672299,87	5	2534459,97	0,911
Resíduos	13907651,64	5	2781530,33	
Falta de Ajuste	11133452,65	3	3711150,88	
Erro puro	2774198,99	2	1387099,50	
Total	26579951,51	10		

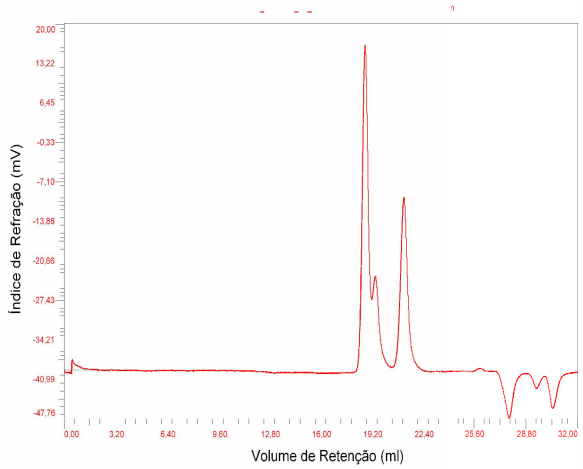
% de variação explicada: 47,67%

% máxima de variação explicável: 89,56%

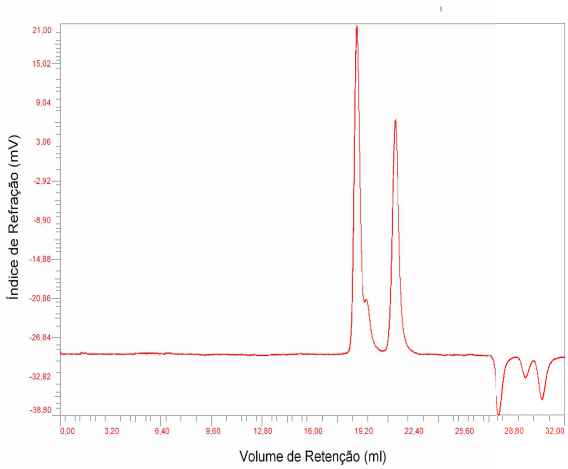
*$F_{(5,5)}$= 3,45

APÊNDICE B

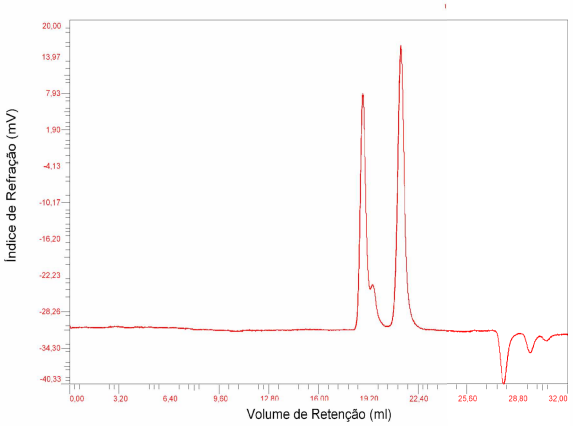
CROMATROGRAMAS TRANSESTERIFICAÇÃO



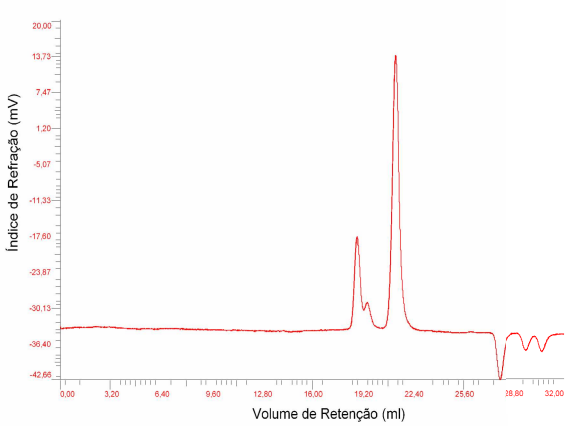
Tempo= 1 minuto



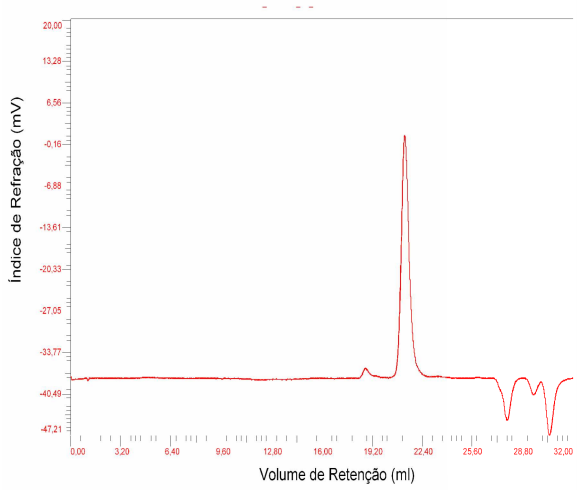
Tempo=5 minutos



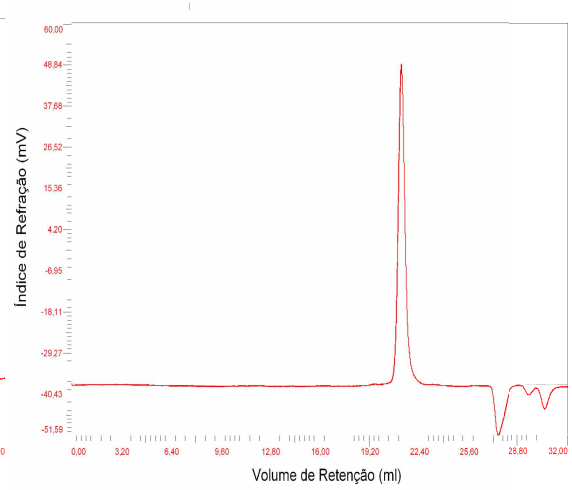
Tempo= 3 minutos



Tempo=5 minutos



Tempo= 7 minutos



Tempo=10 minutos

Figura C.1 Reação de Transesterificação.

APÊNDICE C

ANALISE DA ÁGUA NO BIODIESEL

tiamo	License ID	11033153	Program version tiamo 1.2.1 - 43
	Client name	LDPS	
	User	Administrador	2009-11-27 11:48:29 UTC-2

Results report

Determination

Method	Análises de Karl Fischer
Method saving date	2009-08-12 13:25:01 UTC-3
Method version	9
Method state	original
Determination start	2009-11-27 11:47:08 UTC-2
Determination state	original
Determination version	1
Run number	2
User (full name)	
User (short name)	Administrador

Sample data

ID1	amostra ester palma 1	
Sample size	* 0,7438	g

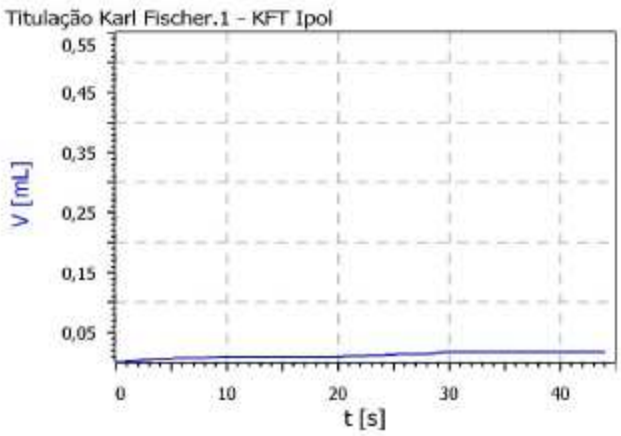
End points

KFT Ipol **Titulação Karl Fischer.1**

EP1	0,0180	mL	45,01	s

Results

Resultado em %	**0,013**	**%**
Resultado em ppm	**125,334**	**ppm**



APÊNDICE D

CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR

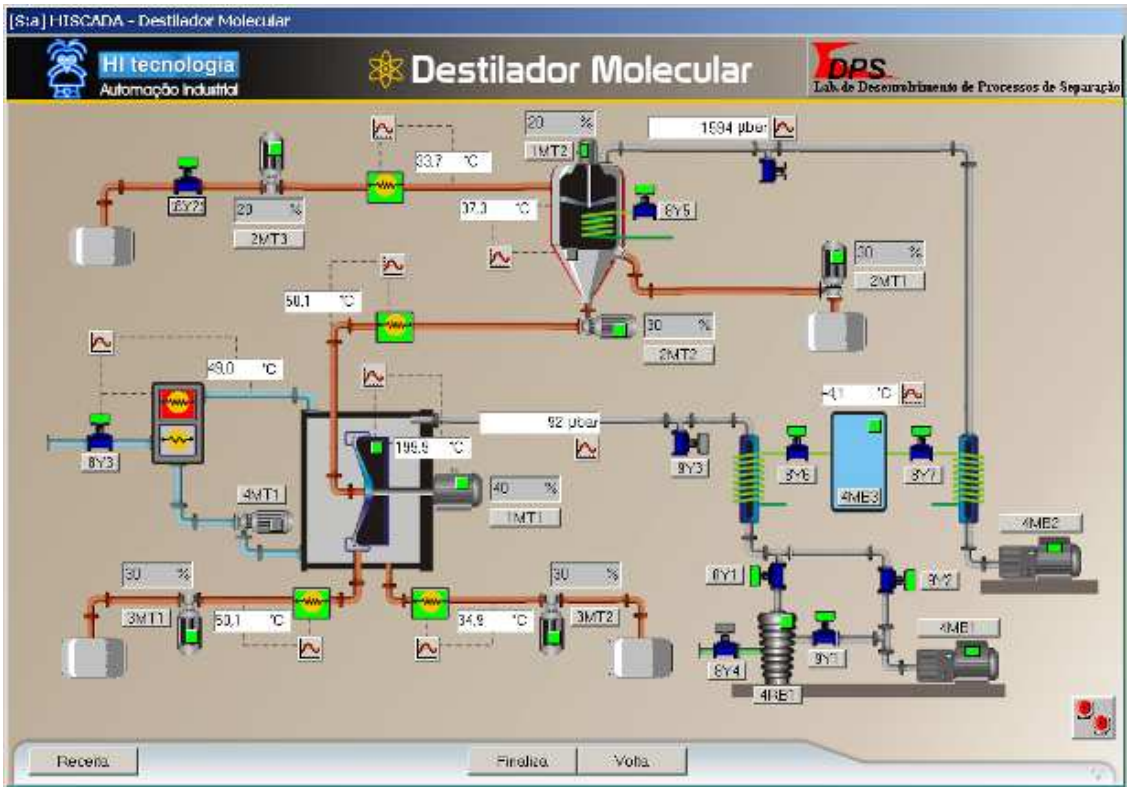


Figura E.1 Condições de Operação. Ensaio 1 (T=200°C, 2 kg/h).

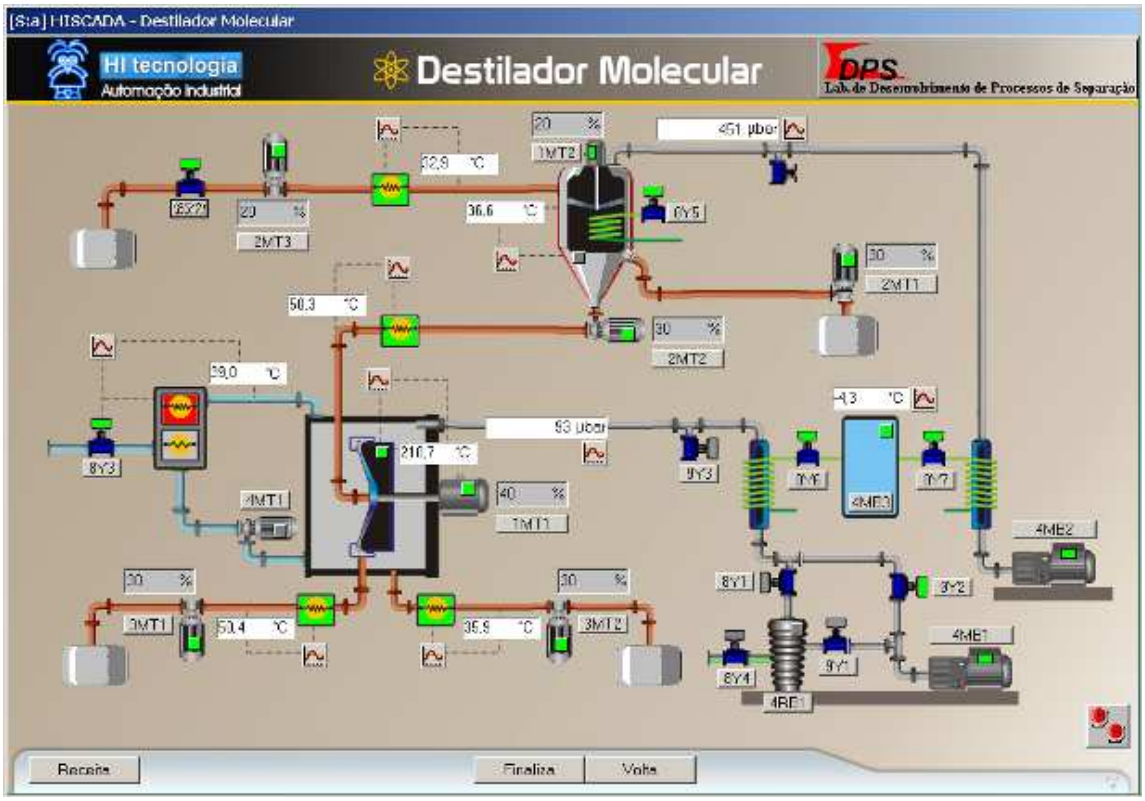


Figura E.2 Condições de Operação. Ensaio 1 (T=220°C, 2 kg/h).

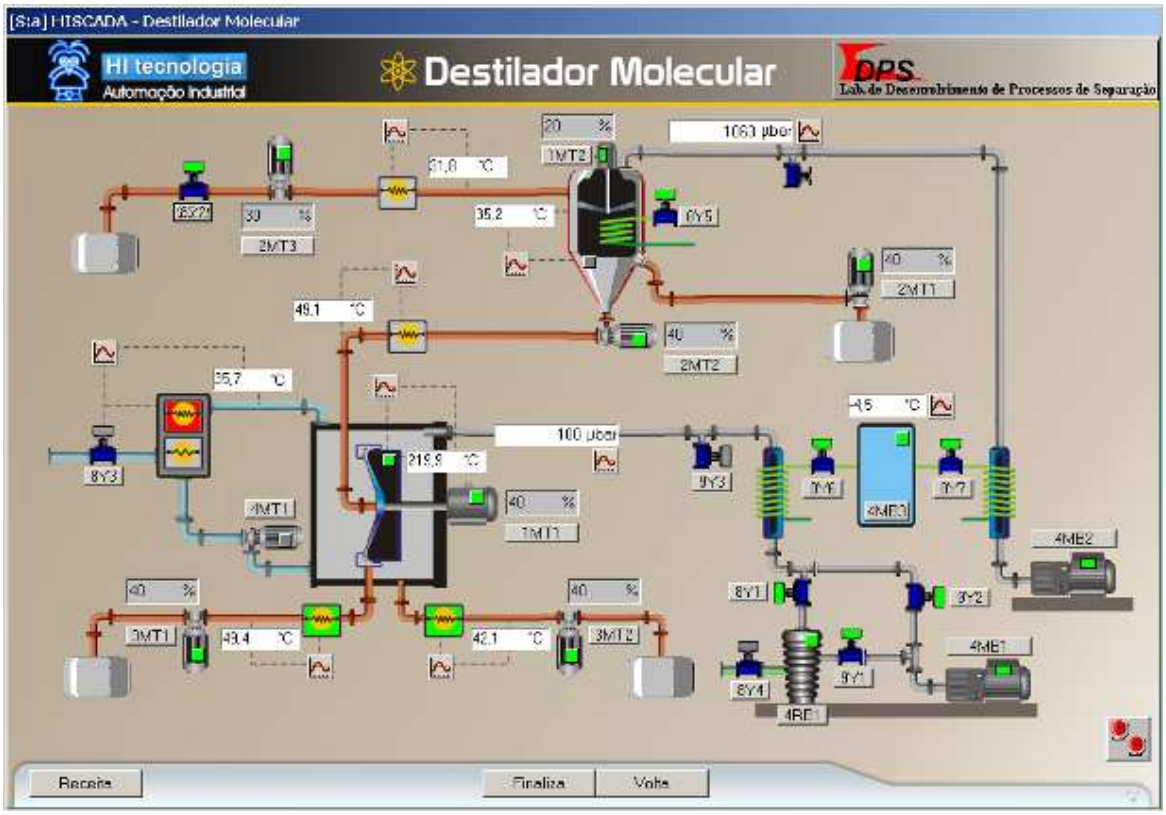


Figura E.3 Condições de Operação. Ensaio 1 (T=220°C, 3 kg/h).