



Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química
Departamento de Desenvolvimento de Processos Químicos

***OBTENÇÃO DE CONCENTRADOS DE MONOACILGLICERÓIS A
PARTIR DO ÓLEO DE GIRASSOL***

Cleyson de Souza Galúcio

Prof^a. Dr^a. Maria Regina Wolf Maciel
Orientadora

Dr^a. Cibelem Iribarrem Benites
Co-orientadora

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
Junho de 2011

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
Desenvolvimento de Processos Químicos

**OBTENÇÃO DE CONCENTRADOS DE MONOACILGLICERÓIS A PARTIR DO
ÓLEO DE GIRASSOL**

Autor: Cleyson de Souza Galúcio

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Regina Wolf Maciel

Co-orientadora: Dr^a Cibelem Iribarrem Benites

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

Junho de 2011.

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

G139o Galúcio, Cleyson de Souza
Obtenção de concentrados de monoacilgliceróis a
partir do óleo de girassol / Cleyson de Souza Galúcio. --
Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientadores: Maria Regina Wolf Maciel, Cibelem
Iribarrem Benites.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Óleos vegetais. 2. Interesterificação - Química. 3.
Emulsificantes. 4. Monoglicerídeos. 5. Destilação
molecular. I. Maciel, Maria Regina Wolf. II. Benites,
Cibelem Iribarrem. III. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV.
Título.

Título em Inglês: Monoacylglycerols concentrates obtained from sunflower oil

Palavras-chave em Inglês: Vegetable oil, Chemical intersterification, Emulsifiers,
Monoglycerides, Molecular distillation

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

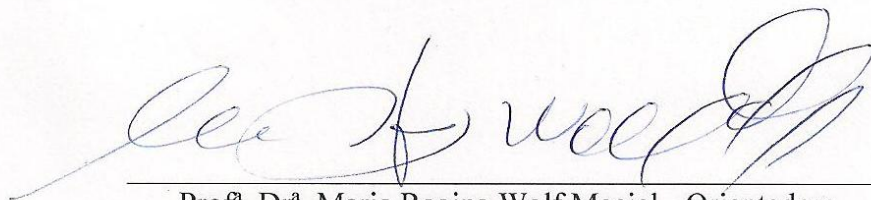
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Renato Grilmald, Patrícia Fazzio Martins

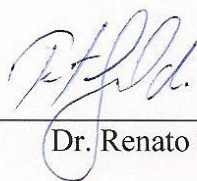
Data da defesa: 27/06/2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

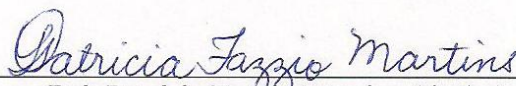
Dissertação de Mestrado defendida por Cleyson de Souza Galúcio e aprovada em 27 de junho de 2011 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof.ª. Dr.ª. Maria Regina Wolf Maciel - Orientadora

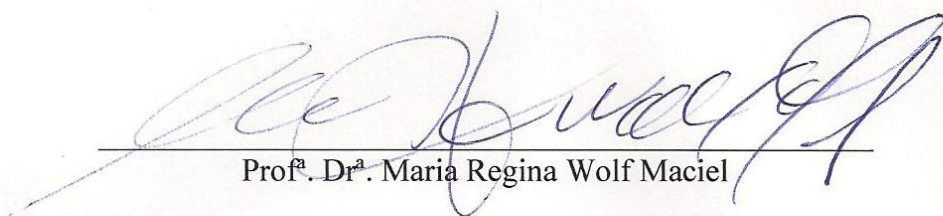


Dr. Renato Grimaldi (titular)



Dr.ª. Patrícia Fazzio Martins (titular)

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

A handwritten signature in blue ink, consisting of stylized cursive letters, is positioned above a horizontal line.

Prof.ª Dr.ª Maria Regina Wolf Maciel

Orientadora

Dedico especialmente

*Aos meus pais Miguel e Izete e aos meus
irmãos Cleber e Kleyciane, pelo apoio e motivação.*

*A minha querida Patrícia e ao nosso filho Igor,
pelo amor, incentivo e compreensão.*

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo seu amor, proteção concedido à minha família, por estar presente em todos os momentos de minha vida e pelas muitas realizações que consegui até o presente momento.

À professora, orientadora Dr^a Maria Regina Wolf Maciel, pela amizade, oportunidade e incentivo para que este trabalho se completasse.

À minha co-orientadora e amiga Cibelem, pela amizade, apoio e troca de idéias no decorrer de toda a pesquisa.

À todos os professores que participaram do Programa MINTER/DINTER e ao professor Dr. Alberto idealizador do projeto, que acreditaram no sucesso do programa e pela oportunidade.

Aos colegas que participaram do Programa MINTER/DINTER, por todos os momentos compartilhados e amizade.

Aos muitos amigos dos laboratórios LOPCA/LDPS da Faculdade de Engenharia Química e do Laboratório de Óleos e Gorduras da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP, que contribuíram no desenvolvimento desse trabalho, meus agradecimentos.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM) pelo auxílio financeiro, contribuindo para o desenvolvimento do trabalho.

À todos os amigos que, direta ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

"Confia nele de todo teu coração e não te estribes no teu próprio entendimento. Reconhece-o em todos os teus caminhos, e ele endireitará as tuas veredas."

Provérbios 3:5,6

RESUMO

Monoacilgliceróis (MAG) são emulsificantes utilizados em produtos alimentícios, farmacêuticos e cosméticos. A obtenção de MAG a partir de óleos vegetais vem se destacando frente aos processos industriais devido aos benefícios que compostos naturais trazem à saúde humana. Industrialmente, são produzidos através da glicerólise química de triacilgliceróis (TAG), gerando cerca de 40 a 50% de MAG. Para algumas aplicações, é necessário concentrá-lo, sendo o processo de destilação molecular uma alternativa vantajosa, porque possibilita a concentração de compostos termicamente sensíveis e não utiliza solventes. Neste trabalho, foi realizado o estudo da glicerólise química do óleo de girassol (*Helianthus annuus*), que se destaca por ser rico em ácido linoléico, pertencente à família ω -6. Após a reação, os MAG obtidos foram concentrados por destilação molecular. Foram utilizados dois destiladores moleculares de filme descendente agitado das marcas POPE e UIC-GmbH, salientando-se este último por apresentar as melhores condições de operação para o estudo de concentração de MAG. A técnica de planejamento de experimentos foi utilizada para o estudo dos fatores envolvidos na obtenção e concentração de MAG. Assim, nas condições otimizadas de glicerólise química, obteve-se 48,3% de MAG, 42,3% de diacilgliceróis (DAG), 6,9% de TAG e 2,8% de glicerol (GL). No processo destilação molecular foi realizada, primeiramente, a remoção de GL na corrente de destilado; a corrente de resíduo (rica em acilgliceróis) foi submetida a outra destilação molecular, visando aumentar a concentração de MAG. Na primeira destilação, sob temperatura do evaporador (TEV) de 90°C, retirou-se 99,5% de GL. Na segunda destilação molecular concentraram-se os MAG em 82,6% na corrente de destilado, sob TEV de 170°C. Tanto o óleo vegetal quanto a mistura de acilgliceróis (oriunda da glicerólise) e o concentrado de MAG foram caracterizados por métodos físico-químicos, tomando como referência as características do óleo de girassol. Seguindo essas características de identidade e qualidade, os resultados obtidos apresentaram-se dentro dos padrões de legislação (ANVISA e CODEX). Ressalta-se que o conteúdo de ácidos graxos insaturados não foi alterado durante o processo de obtenção e concentração de MAG que apresentou características de qualidade aceitável para aplicação como emulsificante. A destilação molecular de filme descendente agitado (UIC-GmbH) mostrou-se uma ótima alternativa para concentração de MAG termicamente degradáveis. Portanto, nas condições estudadas, a glicerólise química e a destilação molecular mostraram-se processos viáveis para a obtenção de emulsificantes naturais concentrados.

Palavras-chave: Óleos vegetais; Interesterificação – química; Emulsificantes; Monoacilgliceróis; Destilação molecular.

ABSTRACT

Monoacylglycerols (MAG) are emulsifiers used in food, pharmaceutical and cosmetic products. MAG obtained from vegetable oils has been emphasizing to industrial processes due to the benefits that these natural compounds bring to human health. Industrially, these are produced by chemical glycerolysis of triacylglycerols (TAG), generating about 40 to 50% of MAG. For some applications, it is necessary to concentrate it and the process of molecular distillation is attractive because it enables the concentration of thermally sensitive compounds and does not use solvents. This work was carried out to study the chemical glycerolysis of sunflower (*Helianthus annuus*), which is notable for being rich in linoleic acid (ω -6 family). After reaction, the MAG obtained was concentrated by molecular distillation. Two falling film molecular distillers were used (POPE and UIC-GmbH), emphasizing this last one by better operating conditions for the study of concentration of MAG. The technique of experimental design was used to study the factors involved in MAG production and concentration. Thus, under optimized conditions, the chemistry glycerolysis obtain 48.3% of MAG, 42.3% diacylglycerols (DAG), 6.9% of TAG and 2.8% of glycerol (GL). Firstly, the molecular distillation process was conducted to remove the GL in the distillate stream, the residue stream (rich in acylglycerols) was feed to a second molecular distillation, to increase the MAG concentration. In the first distillation, at 90°C of evaporator temperature (TEV), 99.5% from GL was removed. In the second molecular distillation, MAG was concentrated at 82.6% in the distillate stream, under 170 °C of TEV. Both, the vegetable oil and the mixture of acylglycerols (from glycerolysis) and the MAG concentrate were characterized by physicochemical methods, with sunflower oil as reference. Following these characteristics of identity and quality, the results were inside the standards (ANVISA and CODEX). It is important to stand out that the unsaturated fatty acids were not changed during the process of obtaining and concentration of MAG showing acceptable quality characteristics for use it as an emulsifier. The agitated falling film molecular distillation (UIC-GmbH) was a great alternative to the concentration of thermally degradable MAG. Therefore, under these studied conditions, the chemical glycerolysis and the molecular distillation proved itself as a viable process for obtaining concentrated natural emulsifiers.

Palavras-chave: Vegetable oil; Chemical intersterification; Emulsifiers; Monoglycerides; Molecular distillation.

SUMARIO

RESUMO	xiii
ABSTRACT	xv
LISTA DE FIGURAS	xix
LISTA DE TABELAS	xxi
NOMENCLATURA	xxiii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DESTA TRABALHO	1
1.1 OBJETIVO GERAL	3
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 ÓLEO DE GIRASSOL	5
2.2 MONOACILGLICERÓIS	8
2.3 OBTENÇÃO DE MONOACILGLICERÓIS	12
2.3.1 Interesterificação: Glicerólise de TAG e GL	12
2.3.2 Esterificação direta entre glicerol e ácidos graxos	14
2.3.3 Hidrólise ou alcoólise de TAG.....	14
2.4 CONCENTRADOS DE MONOACILGLICERÓIS.....	15
2.5 DESTILAÇÃO MOLECULAR.....	16
2.5.1 Equipamentos de Destilação Molecular	17
2.5.2 Aplicações da destilação molecular	19
2.6 CONCLUSÕES.....	20
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1 MATERIAIS	23
3.2 EQUIPAMENTOS.....	23
3.3 MÉTODOS PARA CARACTERIZAÇÃO.....	24
3.3.1 Composição de ácidos graxos	24
3.3.2 Índice de iodo.....	24
3.3.3 Índice de saponificação	25
3.3.4 Massa molar do óleo	25
3.3.5 Índice de peróxidos	25
3.3.6 Teor de ácidos graxos livres (AGL)	26

3.3.7 Teor de água.....	26
3.3.8 Determinação de massa por unidade de volume	27
3.3.9 Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC)	27
3.4 DETERMINAÇÃO DE ACILGLICERÓIS	29
3.5 GLICERÓLISE QUÍMICA.....	30
3.5.1 Estudos preliminares para escolha do catalisador	30
3.5.2 Estudo das melhores condições de glicerólise química.....	31
3.6 DESTILAÇÃO MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE AGITADO	34
3.6.1 Características dos equipamentos de destilação molecular	35
3.6.2 Procedimento operacional nos destiladores moleculares	36
3.6.3 Destilador Molecular POPE (2’’ wiped-film still)	37
3.6.4. Destilador Molecular UIC-GmbH (KDL 5).....	37
3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA	41
3.8 CONCLUSÕES.....	43
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE GIRASSOL E DA MISTURA DE ACILGLICERÓIS OBTIDA NA GLICERÓLISE QUÍMICA.....	45
4.2 GLICERÓLISE QUÍMICA.....	51
4.2.1 Teste do catalisador	51
4.2.2 Condições de glicerólise química do óleo de girassol.....	53
4.3 DESTILAÇÃO MOLECULAR	61
4.3.1 Destilador Molecular POPE (modelo 2’’ WIPED-FILM STILL)	61
4.3.2 Destilador Molecular UIC-GmbH (modelo KDL 5).....	63
4.4 CONCLUSÕES.....	80
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
ANEXO A.....	91
ANEXO B	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Representação da molécula de triacilglicerol.....	7
Figura 2.2. Representação da nomenclatura dos ômega.....	7
Figura 2.3. Representação simplificada dos ácidos graxos da família ω -3 e ω -6: a) ácido linoléico b) ácido linolênico	7
Figura 2.4. Esquema de materiais usados para estabilizar emulsões formando uma camada adsorvida.....	9
Figura 2.5. Esquema da reação de glicerólise de TAG e glicerol. Os ácidos graxos são identificados por R1, R2 e R3	12
Figura 2.6. Esquema da reação de esterificação do glicerol com o ácido graxo	14
Figura 2.7. Esquema do destilador molecular centrífugo	18
Figura 2.8. Esquema do sistema de evaporação e condensação do destilador molecular de filme descendente agitado	19
Figura 3.1. Cromatograma típico da separação dos acilgliceróis e glicerol	30
Figura 3.2. Reatores de vidro utilizados em reações de glicerólise química: (A) Reator de 100 mL; (B) Reator de 2 L.	31
Figura 3.3. Destiladores moleculares de filme descendente disponíveis no LDPS e utilizados no estudo de concentração de MAG: (A) POPE (modelo 2" wiped-film still); (B) UIC-GmbH (modelo KDL 5).	35
Figura 3.4. Esquema do destilador molecular de filme descendente.....	36
Figura 4.1. Composição de ácidos graxos do óleo e do produto da glicerólise do óleo de girassol.....	46
Figura 4.2. Termograma do óleo de girassol e da mistura de acilgliceróis obtido pela análise de DSC.....	48
Figura 4.3. Curvas de capacidade calorífica em função da temperatura para a mistura de acilgliceróis de girassol 1 (azul), mistura de acilgliceróis de girassol 2 (vermelho) e valores médios das curvas obtidas (preto).	50
Figura 4.4. Curvas de condutividade térmica em função da temperatura para a mistura de acilgliceróis de girassol 1 (azul), mistura de acilgliceróis de girassol 2 (vermelho) e valores médios das curvas obtidas (preto).	50

Figura 4.5. Gráfico de Pareto dos efeitos estimados das variáveis estudadas na glicerólise química	55
Figura 4.6. Superfície de resposta para o teor de MAG (%) obtido na glicerólise em função da temperatura (°C) e da quantidade de catalisador Ca(OH)_2	57
Figura 4.7. Superfície de resposta para o teor de MAG (%) obtido na glicerólise em função da temperatura (°C) e da razão GL/TAG	58
Figura 4.8. Superfície de resposta para MAG (%) obtidos da reação de glicerólise em função do tempo (min.) e temperatura (°C) de reação	58
Figura 4.9. Superfície de resposta para o teor de MAG (%) obtido na glicerólise em função do tempo (min) e da razão GL/TAG	59
Figura 4.10. Superfície de resposta para o teor de MAG (%) obtido na glicerólise em função do tempo (min) e da quantidade de Ca(OH)_2	60
Figura 4.11. Gráfico de Pareto dos efeitos estimados para a remoção de GL na corrente de destilado.....	67
Figura 4.12. Superfície de resposta para remoção de GL (%) na corrente de destilado em função da temperatura do evaporador (TEV) e temperatura do condensador (TC)	69
Figura 4.13. Função <i>Desirability</i> indicando os valores das variáveis independentes (vazão de alimentação, temperatura do evaporador e da temperatura do condensador) a fim de obter as respostas desejadas (alto teor de GL no destilado e de MAG no resíduo).....	71
Figura 4.14. Gráfico de Pareto dos efeitos estimados para a concentração de MAG na corrente de destilado da segunda destilação molecular	75
Figura 4.15. Superfície de resposta para a concentração de MAG na corrente de destilado em função das variáveis: temperatura do evaporador e do condensador	77
Figura 4.16. Função <i>Desirability</i> indicando os valores das variáveis independentes (temperatura do evaporador e temperatura do condensador) a fim de obter as respostas desejadas (alto teor de MAG no destilado e alto teor de DAG no resíduo)	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Composição de ácidos graxos para óleo de girassol.....	6
Tabela 2.2. Principais grupos de surfactantes de origem natural e sintética	11
Tabela 3.1. Níveis e fatores utilizados no planejamento fatorial 2^4 da glicerólise química.....	32
Tabela 3.2. Matriz de planejamento em termos das variáveis escalonadas para o planejamento fatorial 2^4 com pontos centrais.....	33
Tabela 3.3. Fatores e níveis empregados no planejamento fatorial do tipo 2^3 da primeira destilação molecular	39
Tabela 3.4. Matriz de planejamento em termos das variáveis escalonadas para o planejamento fatorial 2^3 com pontos centrais.....	39
Tabela 3.5. Fatores e níveis empregados no planejamento fatorial do tipo 2^2 da segunda destilação molecular	40
Tabela 3.6. Matriz de planejamento em termos das variáveis escalonadas para o planejamento fatorial 2^2 com pontos centrais.....	41
Tabela 4.1. Caracterização físico-química do óleo girassol e do produto da glicerólise	47
Tabela 4.2. Testes dos catalisadores em diferentes condições de glicerólise.....	52
Tabela 4.3. Composição de acilgliceróis em diferentes condições de glicerólise.....	52
Tabela 4.4. Composição de acilgliceróis, AGL e GL (%) de acordo com o planejamento fatorial 2^4	53
Tabela 4.5. Efeitos significativos para a obtenção de MAG (%) na glicerólise química.....	55
Tabela 4.6. Análise de variância (ANOVA) do planejamento experimental da glicerólise do óleo de girassol	56
Tabela 4.7. As % das correntes de destilado e resíduo nas temperaturas estudadas	62
Tabela 4.8. Composição de acilgliceróis, AGL e GL nas correntes de destilado e resíduo das temperaturas estudadas.....	63
Tabela 4.9. As % das correntes de destilado e resíduo nas temperaturas estudadas	64
Tabela 4.10. Resultados da % de destilado e % de resíduo do planejamento fatorial 2^3 da primeira destilação molecular.....	64
Tabela 4.11. Planejamento Fatorial 2^3 da primeira destilação e a composição da corrente de destilado.....	65

Tabela 4.12. Planejamento Fatorial 2^3 da primeira destilação e a composição da corrente de resíduo	66
Tabela 4.13. Efeitos significativos para a resposta teor de GL (%) na corrente de destilado da primeira destilação molecular	68
Tabela 4.14. Análise de Variância (ANOVA) para remoção de GL na corrente de destilado da primeira destilação molecular	68
Tabela 4.15. Composição do material obtido na corrente de destilado e resíduo da primeira destilação molecular	71
Tabela 4.16. Resultados da % de destilado e % de resíduo do planejamento fatorial 2^2 da segunda destilação molecular	72
Tabela 4.17. Planejamento Fatorial 2^2 da segunda destilação molecular e a composição da corrente de destilado	73
Tabela 4.18. Planejamento Fatorial 2^2 da segunda destilação molecular e a composição da corrente de resíduo.....	74
Tabela 4.19. Efeitos significativos para a resposta teor de GL (%) na corrente de destilado da segunda destilação molecular	75
Tabela 4.20. Análise de Variância (ANOVA) para concentração de MAG na corrente de destilado da segunda destilação molecular	76
Tabela 4.21. Composição de ácidos graxos da matéria-prima e das correntes ricas em acilgliceróis após processos destilação molecular.....	79

NOMENCLATURA

AGL	Ácidos graxos livres
Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio
DAG	Diacylgliceróis
DM	Destilação molecular
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
GL	Glicerol
HDL	High density lipoprotein
HLB	Hydrophilic - lipophilic balance
HPSEC	High Performance Size Exclusion Chromatography
KOH	Hidróxido de potássio
LDL	Low density lipoprotein
MAG	Monoacylgliceróis
NaOH	Hidróxido de sódio
NaOCH ₃	Metóxido de sódio
Q	Vazão de alimentação
TAG	Triacylgliceróis
TC	Temperatura do condensador
TEV	Temperatura do evaporador
THF	Tetrahidrofurano
VLDL	Very low density lipoprotein
ω-3	Família de ácidos graxos ômega 3
ω-6	Família de ácidos graxos ômega 6

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DESTE TRABALHO

A utilização de matérias-primas oriundas de fontes naturais reflete a necessidade de obter produtos com qualidade que proporcione benefícios à saúde humana. Esse interesse é identificado principalmente nas indústrias alimentícias, cosméticas e farmacêuticas.

Entre as fontes naturais, destaca-se o uso de óleos vegetais, uma das mais importantes matérias-primas renováveis na indústria química, em combinação com o glicerol, aminoácidos e monossacarídeos. Os resultados são inúmeros produtos úteis, tais como: monoacilgliceróis (MAG) e diacilgliceróis (DAG), ambos com diversificada aplicação em detergentes, emulsificantes para alimentos e produtos para cuidados pessoais. (ALTENBACH *et al.*, 2010).

Alguns óleos vegetais apresentam importantes ácidos graxos insaturados como o ácido linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3), conhecidos como ácidos graxos essenciais. Estes não podem ser sintetizados pelo organismo humano, sendo necessário que sejam inseridos na dieta. Eles oferecem muitos benefícios à saúde, sendo responsáveis pela manutenção da estrutura de membranas celulares e fontes para a síntese dos eicosanóides (SANT'ANA, 2004). O óleo de girassol, por exemplo, possui entre 50 a 75% de ácidos graxos essenciais (ácido linoléico).

Industrialmente, os MAG são obtidos via glicerólise química, fazendo uso de temperaturas entre 170°C a 250°C, na presença de catalisadores alcalinos como KOH ou NaOH (0,05 – 0,2%) e excesso de glicerol (TÜTER & AKSOY, 2000). Nesse processo obtém-se uma mistura de acilgliceróis, contendo MAG, DAG e TAG, podendo apresentar GL e ácidos graxos livres (AGL) (ALTENBACH *et al.*, 2010). Os MAG obtidos compõem a mistura em torno de 40 – 50%, sendo que concentrações mais altas, exigidas para algumas aplicações específicas, são obtidas por outros métodos como, por exemplo, a destilação molecular (FREGOLENTE *et al.*, 2007; FREGOLENTE, *et al.*, 2010).

O processo de destilação molecular ou destilação de caminho curto designado na língua inglesa de “short path” separa o composto de interesse por um sistema de evaporação e condensação. O sistema funciona sob alto vácuo, possibilitando o caminho livre para as moléculas evaporadas atingirem o condensador (UIC GmbH, 2011). Ao final

do processo, o produto de interesse pode ser obtido tanto na corrente de destilado como na corrente de resíduo, dependendo da massa molar dos compostos (TOVAR *et al.*, 2011)

Além da glicerólise química, outro método encontrado na literatura é a rota enzimática que emprega temperaturas mais brandas, evitando possível degradação de compostos sensíveis a temperaturas mais altas (ZHU, *et al.*, 2011; ASGHAR *et al.*, 2011). Entretanto, o alto custo do processo ainda torna inviável sua aplicação industrial quando comparado com a rota química.

Dado o interesse na obtenção de emulsificantes naturais, neste trabalho, foi empregada a glicerólise química do óleo de girassol, realizando estudo experimental para conhecer as condições para maior rendimento de MAG. Devido às características da glicerólise química, os efeitos da temperatura no produto obtido foram de suma importância. Visto os ácidos graxos do óleo de girassol, serem sensíveis termicamente, estes foram analisados para a mistura de acilgliceróis obtidos na glicerólise química, visando a manutenção dos ácidos graxos insaturados, em especial os ácidos oléico e linoléico, que constituem mais de 80% no óleo.

Os MAG obtidos na glicerólise química foram concentrados através do Destilador Molecular de Filme Descendente agitado. Nessa etapa foi realizado estudo das melhores condições de operação do destilador molecular, sendo verificado o efeito das variáveis independentes: TEV, temperatura do condensador (TC) e vazão de alimentação (Q) em função da variável de resposta concentrado de MAG na corrente de destilado.

A vantagem da destilação molecular frente aos processos de separação convencionais é evidenciada principalmente nos produtos com sensibilidade térmica, como os óleos vegetais ricos em compostos insaturados. Além disto, a destilação molecular não emprega solventes e mostra-se um processo eficiente e capaz de remover contaminantes (MARTINS *et al.*, 2006).

Ao final de cada etapa, foi realizada a caracterização físico-química do produto da glicerólise química e dos concentrados de MAG obtidos na destilação molecular, para garantir a qualidade equivalente de um produto comercial.

1.1 OBJETIVO GERAL

Obter um concentrado de monoacilgliceróis naturais empregando a glicerólise química do óleo de girassol e a destilação molecular.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o óleo de girassol refinado através da determinação da composição de ácidos graxos, massa molar, índice de iodo, índice de saponificação, teor de ácidos graxos livres, índice de peróxidos, teor de água, densidade e análise térmica de calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- Estudar a obtenção de monoacilgliceróis para estabelecer condições ótimas de glicerólise química do óleo de girassol avaliada por meio de planejamento de experimentos;
- Caracterizar físico-quimicamente o produto da glicerólise química (mistura de acilgliceróis) através da determinação da composição de ácidos graxos, índice de iodo, índice de saponificação, teor de ácidos graxos livres, índice de peróxidos, teor de água, densidade e análise térmica de calorimetria exploratória diferencial (DSC).
- Estudar a obtenção de um concentrado monoacilgliceróis através do destilador molecular de filme descendente agitado para estabelecer condições ótimas de operação do processo e avaliar sua composição de ácidos graxos.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓLEO DE GIRASSOL

A produção do óleo de girassol (*Helianthus annuus*) tem avançado nos últimos dez anos tanto no mercado mundial como nacional. Prova disso, a produção mundial deste tipo de óleo nas safras de 1998/1999 correspondeu a 9,18 milhões de toneladas e nas safras de 2008/2009 a produção passou para 11,46 milhões de toneladas. No Brasil, a produção de girassol nos anos de 1998/1999 foi de 49 mil toneladas e nos anos 2008/2009 houve um incremento, passando para 157 mil toneladas. Ressalta-se, também, que o plantio depende das áreas geográficas com amplas condições favoráveis ao cultivo, ou seja, as regiões centro-sul (centro-oeste, sudeste e sul) são destaque e oferecem condições para o seu plantio (MAPA, 2009).

O principal uso do óleo girassol é em produtos alimentícios, servindo como base para temperos, doces, massas e outros. O girassol, também, é uma importante fonte de proteínas, onde o beneficiamento de uma tonelada de grãos obtém-se, em média, 300 kg de torta com 48-50% de proteína, que pode ser utilizada na alimentação animal. Outro potencial é o biodiesel de girassol, que vem sendo desenvolvido por diversas pesquisas no Brasil (EMBRAPA, 2011).

Além de apresentar diferentes usos, o óleo de girassol destaca-se por ser um lipídio com importantes propriedades nutricionais. Os lipídios são responsáveis pelas características de qualidade de muitos produtos alimentares, principalmente pelas que conferem valor nutritivo aos alimentos. Estes são fonte de energia metabólica, de ácidos graxos essenciais (ácido linoléico, linolênico e araquidônico) e de vitaminas lipossolúveis (A, D, E e K) (TURATTI, *et al.*, 2002).

Nos óleos vegetais, a distribuição de ácidos graxos apresenta-se bastante distinta; O óleo de girassol impressiona pelo maior teor de ácido linoléico (18:2 ω -6), entre 55,5%–73,9%, quando comparado com alguns dos principais óleos vegetais comercializados no Brasil (soja com 50,5%–56,8%, milho com 39,4%–60,4% e algodão com 46,7%–57,7%) (ROSSEL, 1991). Quanto aos ácidos graxos saturados, o óleo de girassol apresenta

quantidade inferior a 15%, o que permite a sua aceitação como óleo saudável (O'BRIEN, 2000). A composição de ácidos graxos do óleo de girassol é apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Composição de ácidos graxos para óleo de girassol

<i>Ácidos graxos</i> <i>Nomenclatura</i>	<i>Simbologia</i>	<i>Especificações ANVISA</i> <i>(g/100g)</i>
-	< C14	< 0,4
Ácido Mirístico	C 14:0	< 0,5
Ácido Palmítico	C 16:0	3,0 - 10,0
Ácido Palmitoléico	C 16:1	< 1,0
Ácido Esteárico	C 18:0	1,0 - 10,0
Ácido Oléico	C 18:1	14,0 - 35,0
Ácido Linoléico	C 18:2	55,0 - 75,0
Ácido Linolênico	C 18:3	< 0,3
Ácido Araquídico	C 20:0	< 1,5
Ácido Eicosenóico	C 20:1	< 0,5
Ácido Behênico	C 22:0	< 1,0
Ácido Erúcico	C 22:1	< 0,5
Ácido Lignocérico	C 24:0	< 0,5
Ácido Tetracosenóico	C 24:1	< 0,5

Fonte: ANVISA (2000).

Os óleos são misturas de TAG e uma molécula de TAG possui 3 ácidos graxos combinados com uma molécula de glicerol. Além desta forma mais comum encontrada na natureza, os ácidos graxos também podem existir na forma livre (WAN, 2000). A disposição dos ácidos graxos na molécula de glicerol está esquematicamente apresentada na Figura 2.1.

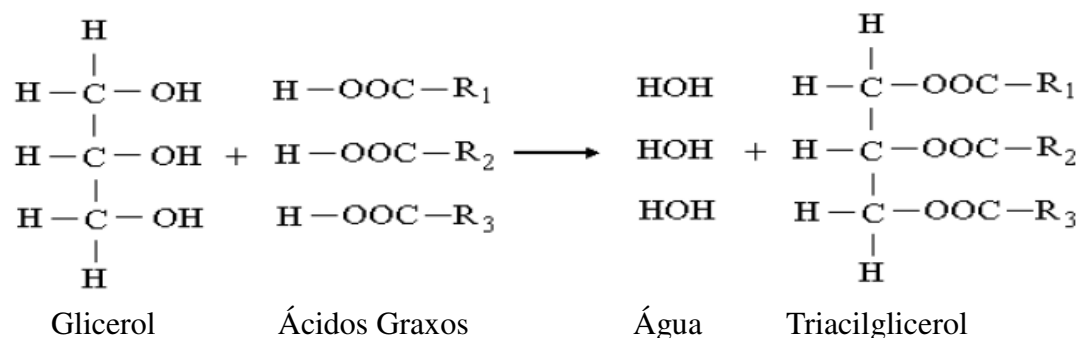


Figura 2.1. Representação da molécula de triacilglicerol

Fonte: FREGOLENTE (2006)

Quanto à classificação dos ácidos graxos em famílias ômega, explica-se que ω -6 e ω -3 do ácido linoléico e linolênico, respectivamente, referem-se à primeira dupla ligação no sexto átomo de carbono e no terceiro átomo de carbono da cadeia do ácido graxo a contar a partir do grupo CH_3 . A nomenclatura e estrutura molecular dos ômega estão exemplificadas na Figura 2.2 e Figura 2.3.

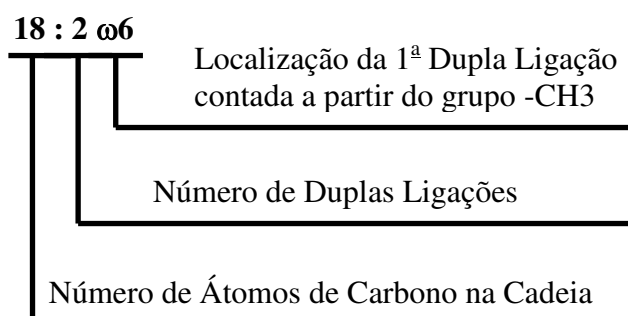


Figura 2.2. Representação da nomenclatura dos ômega

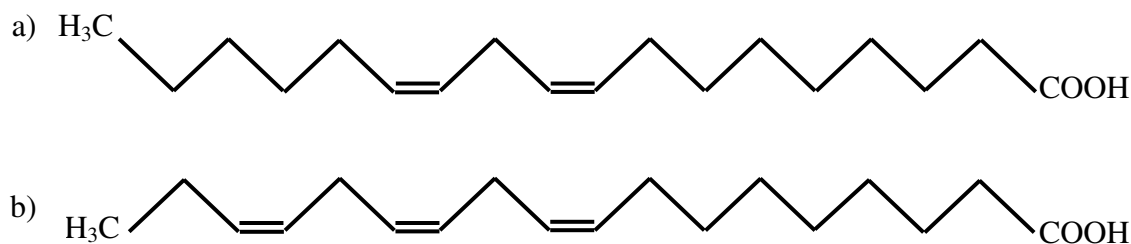


Figura 2.3. Representação simplificada dos ácidos graxos da família ω -3 e ω -6: a) ácido linoléico b) ácido linolênico

O ácido linoléico (ω -6) é considerado essencial à saúde humana, pois não é produzido pelo próprio metabolismo, sendo necessário estar inserido na dieta. Por desempenhar funções fisiológicas importantes no organismo humano, o ácido linoléico acarreta em benefícios à saúde humana, podendo ser evidenciado na redução dos níveis de colesterol sérico através do aumento na concentração de lipoproteína de alta densidade (HDL) e redução das lipoproteínas de baixa densidade (VLDL e LDL) (TURATTI, *et al.*, 2002).

Cada ácido graxo ligado em um dos três átomos de carbono do glicerol é designado sn-1, sn-2 e sn-3 e o número de insaturações e a posição que o ácido graxo ocupa determinam as propriedades físicas e químicas do TAG. Nos alimentos processados, os produtos lipídicos obtidos de óleos e gorduras podem ser inseridos na matriz alimentar na forma de emulsificante. Estes podem ser MAG e DAG, que muitas vezes apresentam-se como estabilizantes. Assim, os lipídios são muito importantes na determinação da textura e perfil de sabor dos alimentos processados (SINGH *et al.*, 2009).

2.2 MONOACILGLICERÓIS

Os MAG são emulsificantes comumente utilizados em muitos alimentos e classificados como geralmente seguros GRAS (Generally Recognized Safe) (HOFFMANN, 1989). Sua aplicação é evidenciada principalmente nas indústrias alimentícias, farmacêuticas e cosméticas, correspondendo, cerca de 70% do total de emulsificantes sintéticos utilizados (FERREIRA-DIAS *et al.*, 2001).

Nos produtos alimentícios, os MAG podem ser utilizados como inibidor da retrogradação do amido e no controle da cristalização de gorduras (ARAUJO, 1999). Podem ser utilizados para reforçar a estrutura do glúten em pães e prolongar o frescor do produto. Em bebidas, podem ser aplicados em clarificadores, facilitando a dispersão. Nos medicamentos, os MAG facilitam a liberação controlada do ingrediente ativo (XU, 2004).

A grande versatilidade dos MAG na aplicação como emulsificante está em função do balanço hidrofílico e lipofílico (HLB) da molécula. Quanto menor o valor de HLB mais lipofílico é o emulsificante e com valores mais altos, mais hidrofílico é o emulsificante (BOCKISCH, 1998).

A capacidade dos MAG de influenciarem a consistência através da estabilização da emulsão deve-se ao ponto de fusão entre 10 e 20°C acima do ponto de fusão de gorduras e óleos que são compostos de mesmos ácidos graxos. Portanto, durante o resfriamento, se cristalizam entre a água e o óleo ou gordura (BOCKISCH, 1998).

De modo geral, os emulsificantes são moléculas anfifílicas, constituídos de uma porção hidrofílica e outra porção hidrofóbica (ou lipofílica). Essas características permitem que o emulsificante se estabilize entre as fases: óleo e água, ou seja, reduzindo a tensão de repulsão entre elas e podendo ser mais solúvel em uma das fases. Na maioria das emulsões em alimentos, as gotas de óleo são revestidas por uma camada de materiais adsorvidos, como mostra a Figura 2.4. Estes podem ser proteínas, fosfolipídios e emulsificantes como os MAG. O emulsificante orienta-se na interface de modo que a parte apolar (cauda) permanece em contato com a fase óleo e a parte polar (cabeça) fica em contato com a fase aquosa (SINGH *et al.*, 2009).

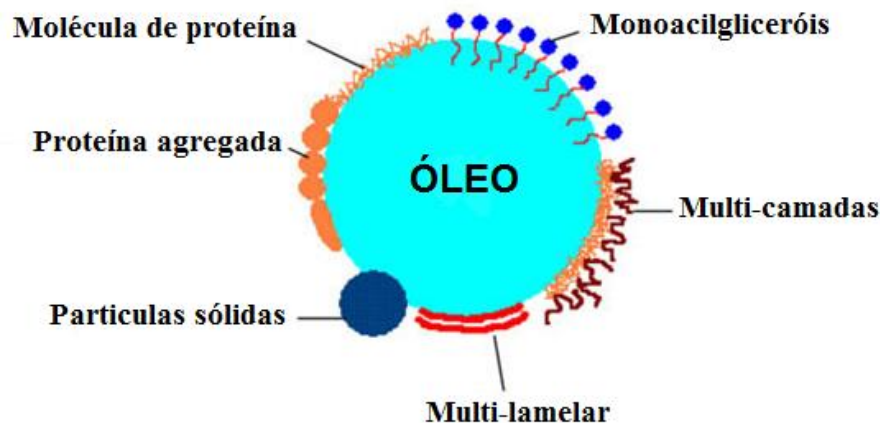


Figura 2.4. Esquema de materiais usados para estabilizar emulsões formando uma camada adsorvida

Fonte: Adaptado de SINGH *et al.* (2009)

A capacidade de estabilização do emulsificante na interface óleo/água ou água/óleo depende de diferentes valores apresentados pelo balanço hidrofílico e lipofílico (HLB) da molécula. O HLB é a medida de solubilidade em água que determina o uso do emulsificante para um tipo de emulsão. Quando o HLB apresenta valores entre 4 e 6 estabilizam emulsões água/óleo, valores médios (8-16) estabilizam emulsões óleo/água e valores de HLB acima de 15 são bons agentes solubilizantes. Esta propriedade permite que

os emulsificantes realizem emulsificação em diversificados produtos, principalmente alimentícios, podendo também, ser utilizado com a função de dispersantes, espumante, agente de molhabilidade e solubilizantes (LINDNER, 2005).

Os emulsificantes, também conhecidos como surfactantes, são considerados aditivos alimentares seguros e naturais. Os de origem lipídica constituem uma classe dos compostos químicos com diversificada aplicação nas indústrias e apresentam boa interação com a rede de glúten e amido presentes no sistema de massa. O uso destes aditivos nas massas possibilita o desenvolvimento da crosta e miolo macio, o desenvolvimento de células mais finas e uma estrutura mais firme da rede de glúten. Estes também auxiliam no controle e diminuição da taxa de “staling” indesejável em aplicações de panificação. Nesta aplicação, os MAG se destacam como importantes amaciadores do miolo de pães (ASGHAR *et al.*, 2011).

Comercialmente, os surfactantes são sintéticos derivados a partir do petróleo. Entretanto, existe uma tendência na substituição dos surfactantes sintéticos por naturais, aliada a novas legislações e preocupação ambiental (NITSCHKE e PASTORE, 2002). Os MAG obtidos a partir de óleos vegetais são emulsificantes que constituem um grupo dos emulsificantes naturais. Outros surfactantes naturais e sintéticos existentes são apresentados na Tabela 2.2.

Industrialmente os emulsificantes são produzidos através da síntese química, utilizando catalisadores inorgânicos. Outra opção para sua produção é a utilização de microorganismos, sendo estes conhecidos como biossurfactantes ou bioemulsificantes (FONTES *et al.*, 2008). Estes últimos consistem em subprodutos metabólicos de bactérias, fungos e leveduras (NITSCHKE e PASTORE, 2002).

Tabela 2.2. Principais grupos de surfactantes de origem natural e sintética

Naturais	Sintéticos
Alquil poliglicosídeos	Alcanolaminas
Biossurfactantes	Alquil e aril éter carboxilatos
Amidas de ácidos graxos	Alquil aril sulfatos
Aminas de ácidos graxos	Alquil aril éter sulfatos
Glucamidas	Alquil etoxilados
Lecitinas	Alquil sulfonatos
Derivados de proteínas	Alquil fenol etoxilados
Saponinas	Aminoóxidos
Sorbitol e ésteres de sorbitan	Betaínas
Ésteres de sacarose	Co-polímeros de óxido de etil/propileno
Sulfatos de álcoois graxos naturais	Ácidos graxos etoxilados

Fonte: NITSCHKE e PASTORE, 2002

De acordo com MBARAKA e SHANKS (2006), os óleos e gorduras naturais podem ser utilizados para a produção de uma variedade de produtos de base biológica, como os emulsificantes, em condições apropriadas e no uso de catalisadores. Os microorganismos (Biocatalisadores) são umas das alternativas como catalisadores, no entanto, geralmente conferem um alto custo de produção por causa de suas baixas taxas de reação, tempo de vida celular curto, intolerância ao inibidor, dificuldades na separação de produtos e necessidade de equipamento estéril. Em relação aos catalisadores químicos homogêneos (NaOH, KOH, Ca(OH)₂ e outros), estes são robustos e ideais para reações em fase líquida, uma vez que se misturam com os reagentes, resultando em limitações de transferência de massa mínima e alta taxa de reação.

Os biocatalisadores apresentam algumas vantagens em relação aos catalisadores químicos para produção dos emulsificantes, como condições reacionais brandas. Entretanto, um problema comum dos biocatalisadores é a sensibilidade frente às condições experimentais, como: variações na temperatura, pH e força iônica, sendo necessário uma atenção especial a estes fatores para obter condições apropriadas (LORENZETTI, 2007).

2.3 OBTENÇÃO DE MONOACILGLICERÓIS

A obtenção de MAG pode ser conduzida por catálise enzimática (Lipase produzida por microorganismo) ou química, sendo esta última a forma utilizada nos processos industriais. São descritos 3 métodos: I) interesterificação ou glicerólise de triacilgliceróis (TAG) e glicerol; II) esterificação direta entre glicerol e ácidos graxos; III) hidrólise ou alcoólise de TAG (TÜTER e AKSOY, 2000; YU *et al.*, 2003).

2.3.1 Interesterificação: Glicerólise de TAG e GL

A obtenção de MAG por glicerólise consiste na reação da molécula de TAG, em um meio com excesso de GL, sendo conduzida na presença de catalisadores. Nesta reação não ocorre desperdício de ácidos graxos. Na Figura 2.5, apresenta-se o esquema da glicerólise de TAG e glicerol.

Industrialmente, os MAG são obtidos por glicerólise química utilizando catalisadores como: KOH e NaOH (0,05 – 0,2%), em temperaturas entre 170°C a 250°C e excesso de glicerol (TÜTER & AKSOY, 2000). Dependendo da relação GL/TAG, o conteúdo de MAG após glicerólise pode variar de 10% a 60%. Geralmente, o produto comercial contém 45-55% de MAG, 38-45% de DAG e 8-12% de TAG (KROG, 1997).

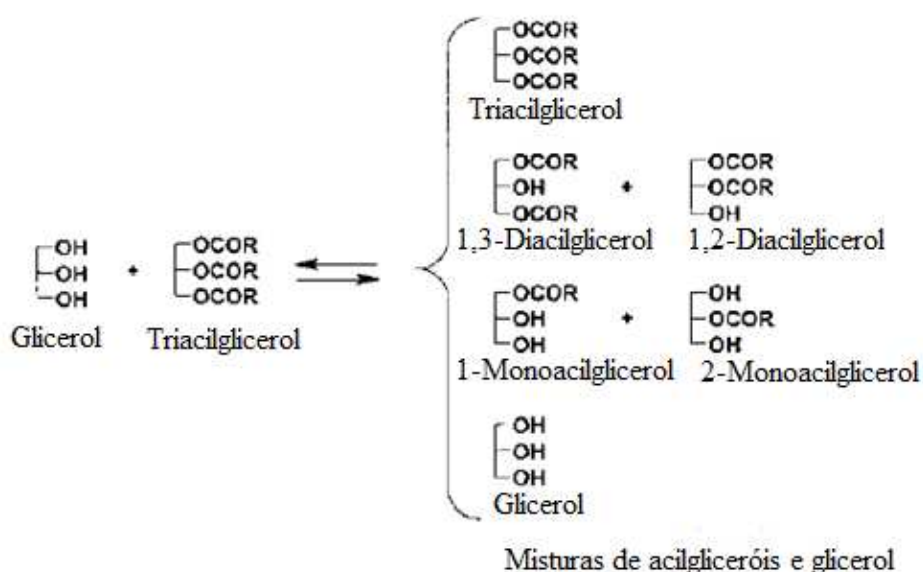


Figura 2.5. Esquema da reação de glicerólise de TAG e glicerol. Os ácidos graxos são identificados por R1, R2 e R3

Fonte: Adaptado de KROG e SPARSO (2004)

A glicerólise apresenta a vantagem de oferecer o maior rendimento teórico, quando comparada com as outras formas para obtenção de MAG. Nessa reação, cada mol de TAG pode gerar três moles de MAG, na presença de excesso de glicerol (KOBELITZ, 2003). Independentemente do catalisador utilizado, a razão molar é um dos principais fatores que afetam os rendimentos de MAG, sendo razões molares mais altas favoráveis à obtenção de MAG.

FREGOLENTE (2006) estudou as condições de reação da glicerólise química utilizando o catalisador NaOH. Neste estudo, foram analisadas as variáveis: quantidade de catalisador, razão molar GL/TAG e temperatura. O tempo de reação foi monitorado retirando amostras em tempos diferentes de reação. Nas razões mássicas investigadas entre 1,8 e 0,30, ou seja, razão molar (1.6:1 e 2.6:1), os ensaios com razão molar mais alta foram os que obtiveram o maior rendimento de MAG e uma diferença de 20% em relação ao DAG, também produzidos na reação. Valores mais altos foram estudados, onde os ensaios com razão molar 3:1, mostraram aumento nos rendimentos de MAG. Assim, a razão molar 3:1, combinada com os efeitos da temperatura a 210 °C, NaOH a 0,13% e tempo de 60 min., corresponderam ao maior rendimento de MAG em torno de 50%.

CHEIRSILP *et al.* (2009) investigaram diferentes razões molares (4:1, 8:1, 10:1 e 12:1) do glicerol e óleo de palma para a reação de glicerólise catalisada por Lipase imobilizada (*Pseudomona sp.*), conduzida a 2 °C e 6 h de reação. Os melhores rendimentos de MAG foram obtidos com o aumento da razão molar até 10:1, em torno de 65% de MAG. Para a razão molar 12:1, foi observado uma queda nos rendimentos de MAG, provavelmente devido à maior concentração do glicerol, reduzindo a miscibilidade do óleo.

YAMANE *et al.* (1994), utilizando a mesma Lipase (*Pseudomonas sp.*) para a reação de glicerólise do sebo bovino hidrogenado e o GL, observou que baixa razão molar (1:2) tem como produto principal DAG. Considerando os efeitos da temperatura e tempo de reação, estudados após um período de incubação com temperatura de 60°C e 2h obtiveram-se um rendimento de 90% de DAG na reação de glicerólise.

Atualmente, vários estudos para a obtenção de monoacilgliceróis por meio da glicerólise empregam catalisadores enzimáticos. Esta metodologia é caracterizada pelo uso de temperaturas mais brandas e tempo mais longo de reação para atingir os bons rendimentos. Entretanto, o alto custo do processo para produção do biossurfactante impede

que este substitua os compostos disponíveis no mercado, obtidos através da síntese química (MANEERAT, 2005).

2.3.2 Esterificação direta entre glicerol e ácidos graxos

A esterificação direta consiste na reação da molécula de GL na presença de ácidos graxos. Assim como na glicerólise, as reações de esterificação também apresentam a vantagem não desperdiçar ácidos graxos. Em relação aos catalisadores, se a posição do ácido graxo não influencia na aplicação do produto, opta-se por catalisadores químicos.

No processo industrial geralmente são utilizados catalisadores básicos e ácidos homogêneos para a reação de esterificação. Na reação (Figura 2.6) do glicerol com o ácido graxo, obtém-se uma mistura acilgliceróis, composta por 40% de MAG, 50% de DAG e 10% de TAG (YU *et al.*, 2003).

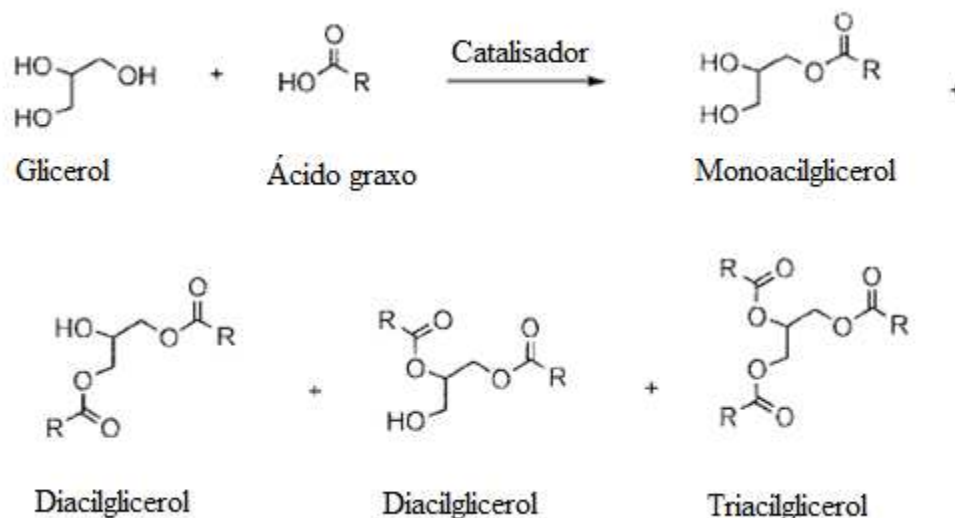


Figura 2.6. Esquema da reação de esterificação do glicerol com o ácido graxo

Fonte: Adaptado de YU *et al.* (2003)

2.3.3 Hidrólise ou alcoólise de TAG

A obtenção de MAG através da reação de hidrólise consiste na reação da molécula de TAG na presença de água. Entretanto, para obter maiores rendimentos de MAG é

necessário que a reação seja incompleta, ou seja, evitando a quebra total dos ésteres de ácidos graxos.

A reação de alcoólise consiste na reação da molécula de TAG com um álcool. De acordo com FREGOLANTE (2010), essa reação catalisada por lipase, apresenta baixos rendimentos. Porém, quando a reação é conduzida na presença de solventes não-polares, a alcoólise apresenta rendimentos de 75 a 97 % em relação à hidrólise.

Observa-se que as enzimas estão sendo empregadas como catalisadores em diferentes processos para modificação de óleos e gorduras, com maior interesse nas reações de interesterificação, esterificação e hidrólise desses lipídeos utilizando lipases (CASTRO *et al.*, 2004). Entretanto, estes biocatalisadores são alternativas que apresentam alto custo de produção, o que afeta na obtenção de produtos provenientes de base biológica. Assim, os catalisadores orgânicos e inorgânicos homogêneos e heterogêneos têm o potencial de ultrapassar muitos dos obstáculos que impedem o desempenho catalítico de biocatalisadores (MBARAKA e SHANKS, 2006).

2.4 CONCENTRADOS DE MONOACILGLICERÓIS

Os MAG possuem ampla abrangência de utilização e comercialmente representam a maioria dos emulsificantes alimentares existentes. Estes estão disponíveis com teores entre 52 e 56% de α -MAG e um conteúdo de 90% α -MAG destilados. Basicamente, apresentam consistência sólida, líquida e intermediária, dependendo das características físicas do óleo ou gordura comestível utilizado na reação. O valor de iodo ou ponto de fusão indica a consistência do MAG e determina a funcionalidade do emulsificante (O'BRIEN, 2009).

A consistência dos MAG depende dos ácidos graxos, podendo ser insaturados ou saturados. Os MAG de ácidos graxos insaturados apresentam-se na forma de pasta ou líquido e sua aplicação é feita em margarinas de baixa caloria e recheio a base de gorduras. Já os MAG de ácidos graxos saturados apresentam consistência sólida, comercializado em pó ou bloco sólido e sua aplicação é feita em sorvetes, achocolatados, bolos, gordura para recheio e em diversas áreas alimentícias (SGSGRUPPO, 2011).

Nutricionalmente, os MAG de ácidos graxos insaturados, fornecem muitos benefícios à saúde humana, como os MAG de ácido oléico que apresentam efeito

antioxidante, antidiabético e antiaterogênico, *in vitro* e em células, de acordo com estudo de CHO *et al.* (2010). Quando constituído de ácidos graxos ω -6 e ω -3, podem desempenhar importantes funções fisiológicas e prevenção de doenças cardiovasculares.

Em virtude de algumas aplicações como margarinas e maioneses, onde se necessita de variações do emulsificante para a finalidade desejada, são necessários MAG de alta concentração em torno de 90% (FREGOLENTE, 2010).

O processo de destilação molecular é uma alternativa para obter concentrados de MAG. A técnica de destilação molecular consiste na separação de compostos por um sistema de evaporação e condensação, favorecendo a concentração e purificação de produtos termicamente sensíveis.

2.5 DESTILAÇÃO MOLECULAR

A Destilação Molecular é um processo desenvolvido para separação e purificação de compostos termicamente sensíveis e principalmente aqueles de alto valor agregado requerido nas indústrias de química fina.

O interesse atual sobre o processo de destilação molecular para a recuperação, purificação e concentração de substâncias, é crescente devido à suas vantagens industriais e sua aplicabilidade nas áreas de cosméticos, alimentos, farmacêutica, química, petroquímica, plásticos entre outras (MYERS VACUUM, 2010).

Para que ocorra a separação por destilação molecular, o sistema possui uma superfície de evaporação e outra superfície de condensação que estão separadas entre si a uma distância da ordem de grandeza do percurso livre médio das moléculas evaporadas. O sistema ainda opera sob baixas pressões da ordem 0,001 a 0,0001 mmHg. Deste modo, o efeito do vapor gerado sobre o líquido praticamente não influencia a taxa de evaporação, a qual é governada somente pela taxa de moléculas evaporadas que escapam da superfície do líquido e atingem o condensador facilmente, uma vez que encontram um percurso relativamente desobstruído (SANTOS, 2005). A ausência de moléculas de ar (alto vácuo) também permite que as moléculas destiladas atinjam o condensador facilmente, o que diminui o retorno de moléculas para a superfície do líquido presente no evaporador (processo de não equilíbrio) (TOVAR, 2008).

Em relação ao líquido formado na superfície do evaporador considera-se que a alta viscosidade e os pesos moleculares elevados dificultam a difusão (PERRY e CHILTON, 1980). Assim, destilação molecular eficiente exige a alimentação mecânica do filme superficial onde ocorre a evaporação. De acordo com SANTOS (2005), isto pode ser feito de três formas:

- Pela agitação vigorosa do líquido, o que exige destilador com agitação. Tem-se como exemplo deste processo, o destilador molecular com raspadores deslizantes. Os raspadores, numa armação cilíndrica, giram entre o evaporador e o condensador, ambos cilíndricos e concêntricos;
- Pelo fluxo gravitacional em cascata, ou filme descendente. O equipamento de filme descendente é formado por dois tubos concêntricos. O tubo interno é o evaporador e o tubo externo é o condensador;
- Pelo espalhamento mecânico do líquido, formando uma película muito fina. Neste procedimento, o destilando é espalhado sobre a superfície de um disco, ou cone, mediante aplicação da força centrífuga.

2.5.1 Equipamentos de Destilação Molecular

A destilação molecular é realizada por dois tipos de equipamentos: o destilador molecular centrífugo e o destilador molecular de filme descendente ou de filme descendente agitado quando possui na superfície do evaporador agitadores. Ambos possuem basicamente um evaporador com facilidades para aquecimento e de um condensador com facilidades para resfriamento (localizado próximo ao evaporador), operando sob pressão de 0,001 a 0,0001 mmHg. Os sistemas periféricos são constituídos de bombas dosadoras e bombas succionadoras, responsáveis pelo fluxo de material no destilador e de um sistema de geração de vácuo com dois ou mais estágios (SANTOS, 2005).

Nos destiladores moleculares centrífugos, a alimentação é feita na superfície do evaporador que é um disco giratório aquecido, onde forma um filme líquido finos através da força centrífuga. Os componentes de menor massa molar evaporam e condensam em frações de segundos e saem na corrente de destilado. Já os compostos de maior massa molar que não evaporaram, permanecem na superfície do evaporador e saem na corrente de

resíduo (BRUIN, 1969). O esquema de funcionamento do destilador molecular centrífugo é apresentado na Figura 2.7.

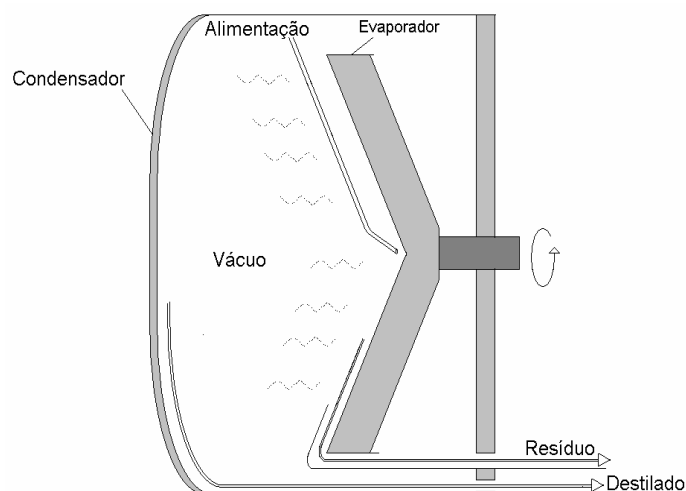


Figura 2.7. Esquema do destilador molecular centrífugo

Fonte: FREGOLENTE (2005)

Em destilador de filme descendente ou agitado, com o mesmo princípio de separação, a alimentação é realizada no topo do equipamento e amostra é espalhada por um disco giratório e escorre na superfície do evaporador formando um filme fino com efeito da gravidade. O filme formado na superfície do evaporador pode ser laminar, característico do destilador molecular de filme descendente ou turbulento, quando na superfície do evaporador têm-se agitadores, característico do destilador molecular de filme descendente agitado (utilizado nesse estudo). A Figura 2.8, apresenta o esquema do destilador de filme descendente agitado.

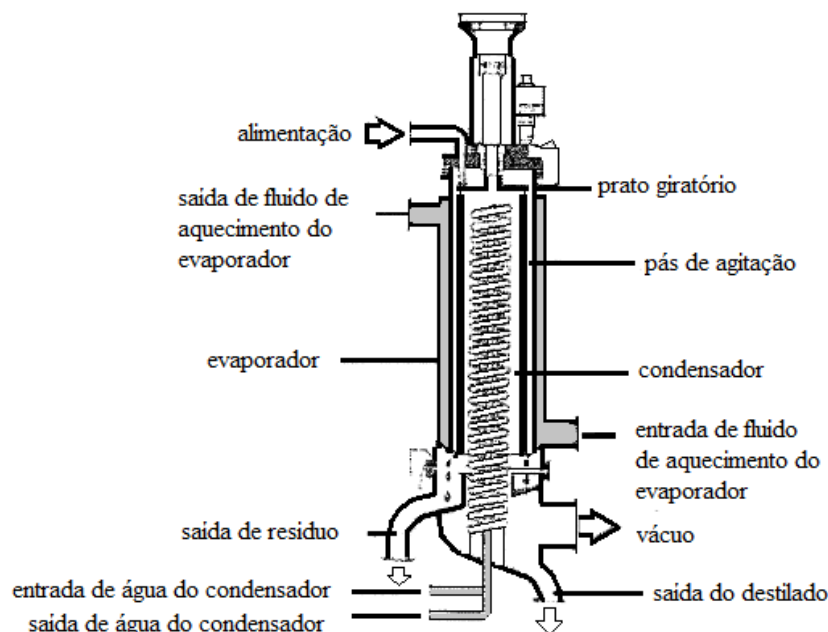


Figura 2.8. Esquema do sistema de evaporação e condensação do destilador molecular de filme descendente agitado

Fonte: Adaptado de SANTOS (2005)

2.5.2 Aplicações da destilação molecular

As vantagens da destilação molecular são evidenciadas na separação e purificação de materiais com baixa volatilidade, bem como para aqueles que apresentam sensibilidade térmica (JIANG, 2006). Nos trabalhos desenvolvidos no Brasil, a aplicabilidade da destilação molecular é evidenciada desde estudos na área de óleos lubrificantes e de frações pesadas de petróleo (SBAITE *et al.*, 2006; ZUÑIGA *et al.*, 2011) até compostos naturais termicamente sensíveis, como a recuperação de carotenóides do óleo de palma (BATISTELA, 2002), remoção de ácidos graxos livres (AGL) e recuperação de tocoferóis presentes no destilado desodorizado de óleo de soja (ITO *et al.*, 2006; MARTINS *et al.*, 2006), concentração de monoacilgliceróis (FREGOLENTE *et al.*, 2007; FREGOLENTE *et al.*, 2010), concentração de citral do óleo essencial de capim-limão (TOVAR *et al.*, 2010 e 2011) e outros.

MARTINS *et al.* (2006) utilizando o destilador molecular de filme descendente agitado, realizaram estudo para remover AGL e concentrar tocoferóis de destilado desodorizado do óleo de soja. Neste equipamento foram empregadas diferentes condições

de operação (temperatura do evaporador e vazão de alimentação). Os resultados mostraram que foi possível obter um produto com 6,4% de ácidos graxos livres e 18,3% de tocoferóis a partir da matéria-prima inicial (com 57,8% de ácidos graxos livres e 8,97% de tocoferóis) com temperatura do evaporador a 160 °C e vazão de alimentação de 1,248 kg/h.

FREGOLENTE *et al.* (2010) estudaram as condições de operação do destilador molecular centrífugo para concentração de DAG. Este foi produzido a partir de uma reação glicerólise catalisada por lipases de *Candida antarctica* B (CA-IM, lipase imobilizada). O produto de acilgliceróis consistiu de 25% de TAG, 46,6% de DAG, 21,7% de MAG. Apresentou também na mistura 5,3% de AGL e 1,2% de GL. Assim, para concentrar DAG, foi realizada pré-destilação utilizando temperaturas do evaporador a 100 °C e 150 °C, afim de, remover AGL e GL. Após essa etapa, foram empregadas temperaturas do evaporador entre 190 °C e 250 °C. Os DAG concentrados foram obtidos na corrente de resíduo e as composições foram: 29,83 de TAG, 53,20% de DAG, 15,64% de MAG e 1,33% de AGL.

TOVAR *et al.* (2010), também utilizando o destilador molecular centrífugo, realizaram estudos para concentração de citral, que é componente bioativo do óleo essencial do capim-limão. Através da técnica de planejamento experimental fatorial foram avaliadas as variáveis independentes: temperatura do evaporador e vazão de alimentação, em função da variável dependente (concentração de citral na corrente de destilado). Os resultados obtidos mostraram que as respectivas variáveis de estudo apresentaram efeito significativo. Para a temperatura do evaporador mais alta (120°C) obteve em média 90,96% de citral no destilado, combinado com a vazão de alimentação mais baixa (1,5 mL/min).

2.6 CONCLUSÕES

Os processos de obtenção e purificação de uma variedade de compostos são etapas importantes para atingir a qualidade de produtos com aplicação industrial. Entre os produtos de interesse comercial, os MAG obtidos através da glicerólise são uma alternativa eficiente, tendo em vista a utilização de óleos naturais. O produto da glicerólise apresenta MAG em torno de 48% em uma mistura de acilgliceróis e GL. Para remover GL e atingir

concentrações mais altas de MAG, um processo comum utilizado é a destilação molecular. Neste processo, temperaturas mais brandas podem ser empregadas em relação aos outros procedimentos, devido o alto vácuo no sistema. Assim, a destilação molecular é um processo vantajoso para concentração de MAG de óleo de girassol, rico em ácidos graxos insaturados.

Diante do exposto, este trabalho de dissertação tem por finalidade o desenvolvimento de uma metodologia adequada para garantir a qualidade dos MAG de óleo de girassol nas etapas de obtenção e concentração. Assim, as variáveis do processo, devem ser estabelecidas com uma atenção especial as características do óleo de girassol, que é rico em ácido linoléico e sensível termicamente.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para a reação de glicerólise utilizou-se óleo de girassol (*Helianthus annuus*) refinado da indústria Campestre (São Paulo/Brasil) e glicerol PA (FMAIA, Brasil). O hidróxido de cálcio - Ca(OH)_2 (Nuclear, Brasil) foi utilizado como catalisador.

Para as demais análises foram utilizados reagentes de grau analítico e cromatográfico, de acordo com a necessidade e a lista segue com a descrição das análises.

3.2 EQUIPAMENTOS

- Reatores de vidro encamisados com capacidade de 100 mL;
- Reator de vidro encamisado com capacidade de 2 L;
- Banho termostático (TE – 184, modelo Tecnol);
- Cromatógrafo Gasoso Capilar – CGC AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM, com coluna capilar: DB-23 AGILENT (50% cianopropil–metilpolisiloxano, dimensões 60m, diâmetro interno de 0,25 mm, 0,25 μm filme) pertencente ao Laboratório de óleos da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) da UNICAMP;
- Cromatógrafo por permeação em gel (GPC) Viscotek, modelo VE 2001 com 2 colunas em série de Phenogel com dimensões de 300 x 7,8mm e tamanho de partícula de 5 μm , sendo que a primeira coluna com capacidade de separação de moléculas de massa molar 100-3000 Da (50 Å) e a segunda de 500-6000 Da (100Å);
- Calorímetro Exploratório Diferencial (DSC) modelo DSC-823e e Balança analítica modelo XP205 (Mettler Toledo);
- Titulador Potenciométrico Karl-Fischer (Metrohm, modelo 841 Titrand);
- Destiladores Moleculares POPE modelo 2’’ wiped-film still (Saukville, EUA) e UIC-GmbH modelo KDL 5 (Alzenau - Hörstein, Alemanha), pertencentes ao Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da UNICAMP.

3.3 MÉTODOS PARA CARACTERIZAÇÃO

A caracterização consistiu na análise do óleo de girassol refinado, da mistura de acilgliceróis obtidos na glicerólise, através de métodos físico-químicos para confirmação de identidade e qualidade, e análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os concentrados de monoacilgliceróis resultantes da destilação molecular foram analisados quanto à composição de ácidos graxos.

3.3.1 Composição de ácidos graxos

A metodologia utilizada para preparação de ésteres metílicos foi de HARTMAN & LAGO (1973). Inicialmente, utilizando tubos com rosca, foi pesado entre 50mg a 60mg de amostra e adicionou-se 4mL do reagente de saponificação (KOH 0,5M em metanol anidro). Os tubos foram submetidos à agitação em um agitador de tubos e colocados em banho fervente por 5 minutos a 80 °C. Em seguida, após os tubos resfriados, foram adicionados 5mL do reagente de esterificação (NH₄Cl em MeOH e H₂SO₄), e levado novamente ao banho fervente por 5 minutos. Após os tubos resfriados, foi adicionado 4mL de solução de NaCl saturado e 5mL de éter de petróleo PA. Os tubos foram agitados por 30 segundos e deixou-se em repouso para separar as fases. A fração superior (orgânica) foi retirada com pipeta de pasteur e transferida para o vial para posterior injeção no cromatógrafo.

Os ésteres metílicos formados foram analisados em um cromatógrafo em fase gasosa, que operou sob as seguintes condições: temperatura do detector: 280 °C, temperatura do injetor = 250°C; temperatura do forno: 110°C – 5 minutos, 110 – 215°C (5°C/min), 215°C – 24 minutos; Gás de arraste: Hélio; Volume injetado: 1µL; fluxo coluna = 1,00 mL/min.; Velocidade linear = 24 cm/seg. Os ácidos graxos foram identificados por comparação dos tempos de retenção, sendo feita a normalização de área.

3.3.2 Índice de iodo

Os valores para o *índice de iodo* foram calculados a partir da composição de ácidos graxos utilizando o método Cd 1c-85 (AOCS, 1998).

3.3.3 Índice de saponificação

Os valores para o *índice de saponificação* foram calculados a partir da composição de ácidos graxos utilizando o método Cd 3a-94 (AOCS, 1998).

3.3.4 Massa molar do óleo

Os valores para *massa molar* (MM) foram calculados a partir da composição de ácidos graxos (%) para obtenção da MM média (Equação 3.1) e MM do óleo de girassol (Equação 3.2) utilizando o método de VARGAS (1996).

$$\text{MM média} = (\sum_i A_i \times \text{MM}_i) / 100 \quad (3.1)$$

$$\text{MM do óleo de girassol} = [(3 \times \text{MM média}) - 4] \quad (3.2)$$

Onde: A_i = Conteúdo (%) do componente “i”

MM_i = Massa molar do componente “i”

3.3.5 Índice de peróxidos

Para esta análise utilizou-se o método Cd 8b-90 (AOCS, 1998). O método é baseado na oxidação do iodo na presença de iodeto de potássio pelos peróxidos presentes na amostra, assumindo-se que todas as substâncias oxidantes presentes na amostra são peróxidos.

Para esta análise, 2mL de amostra em duplicata, foram dissolvidos em 30mL da solução de ácido acético:isooctano (3:2). Em seguida, adicionou-se 0,5mL da solução de iodeto de potássio saturada deixando a reação ocorrer por 1 minuto e, então, adicionou-se 30mL de água destilada fervida. Utilizando 0,5mL de solução de amido 1 % em água como indicador realizou-se a titulação com tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,02N previamente padronizado.

$$IP = \frac{(S - B) \times N}{\text{Massa da amostra (g)}} \times 1000$$

Onde: B = mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gastos na titulação do branco

S = mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gastos na titulação da amostra

1000 = transformação em mEq/Kg

3.3.6 Teor de ácidos graxos livres (AGL)

Para esta análise utilizou-se o método Ca 5a-40 (AOCS, 1998). Inicialmente a amostra foi pesada (10g) em erlenmeyer e dissolvida com 50mL de álcool etílico neutro e quente, em seguida a solução foi titulada com NaOH (0,1N), tendo como indicador uma solução de fenolftaleína (0,1% em álcool etílico). O teor de AGL é dado pela quantidade de álcali gasto para neutralizar os AGL da amostra, levando-se em consideração a concentração do álcali e o peso da amostra. A porcentagem de ácidos graxos livres na maioria dos óleos e gorduras é calculada como ácido oléico (C18:1) usando a equação:

$$\%AGL = \frac{\text{mL de álcali} \times N \times 28,2}{\text{Massa da amostra}(g)}$$

Onde: N = Normalidade do NaOH

28,2 = mEq do ac. Oléico

3.3.7 Teor de água

A técnica de Karl Fischer tem como finalidade determinar o teor de água existente numa dada amostra. A amostra a ser analisada deverá ter um baixo teor de água para ser dosada por reação química, evitando-se assim os inconvenientes dos processos físicos (estufas, correntes de gás etc.). A titulação de Karl Fischer, não importa a natureza da amostra, permite dosar água em suas várias formas (de absorção, de cristalização, de oclusão etc), obtendo-se resultados confiáveis de ppm a %.

Baseia-se na reação redox, entre o agente redutor (I_2) e um oxidante (SO_2), sendo propiciada em presença de água num meio totalmente anidro com intermediários iônicos que transportam a corrente, na sua ausência a corrente tende a zero indicando o fim da reação. Sendo assim, a quantificação do teor de umidade na amostra é feita pela estequiometria de reação, pois a reação só ocorre existindo água no meio.

O equipamento utilizado foi um titulador de Karl Fischer (Metrohm, modelo 841 Titrando), sendo que foi feita a pesagem de aproximadamente 0,02g de amostra e posterior injeção no aparelho, o restante do procedimento foi completamente automatizado.

3.3.8 Determinação de massa por unidade de volume

Para esta análise utilizou-se o método Cc 10c-95 (AOCS, 1998). A densidade foi obtida por picnometria. Os picnômetros foram calibrados com água (pesados vazios e com água) e através da densidade da água a uma dada temperatura, encontra-se o ρ_{H_2O} que é um valor tabelado. Com isto calculou-se o volume do picnômetro.

Para as amostras, procede-se da mesma maneira: pesou-se o picnômetro vazio e cheio com a amostra. Através da equação abaixo calcula-se a densidade da amostra:

$$\rho_{amostra} = \frac{massa_{amostra}(g)}{volume_{do\ picnômetro}(mL)}$$

3.3.9 Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A técnica baseia-se em medir o fluxo de calor (energia) em função da faixa de temperatura, a qual é uma varredura programada. A temperatura da amostra (cadinho + amostra) é comparada com a referência (cadinho vazio), sendo que a quantidade de energia envolvida é equivalente à energia absorvida ou liberada nas transformações sofridas pela amostra (mudanças de fase) (SBAITE *et al.*, 2010).

A análise térmica é importante para o desenvolvimento e controle e qualidade de produtos alimentícios. Neste trabalho, a análise em DSC consistiu em obter dados das condições térmicas dos MAG, visto que a aplicação destes, em produtos que durante o processamento podem sofrer tratamento térmico, acarretando em alterações nas propriedades físico-químicas e funcionais dos MAG.

Para as amostras óleo de girassol e mistura de acilgliceróis obtidos na glicerólise, foram realizadas análises qualitativas da Estabilidade Térmica, observando comportamento, de cada uma, em relação à temperatura apresentados em um termograma de DSC. Foram

também determinados por DSC as propriedades de capacidade calorífica e condutividade térmica para a mistura de acilgliceróis.

Antes de dar início às análises das amostras foram realizados os procedimentos de limpeza e checagem da calibração do equipamento apresentados por SBAITE *et al.* (2010). As análises das amostras foram realizadas em conjunto com o grupo de pesquisa do Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS).

Após a calibração, foram pesados aproximadamente 10 mg de amostra em um cadinho de alumínio de 40 μ L com tampa perfurada. O cadinho com amostra foi então posicionado no compartimento de amostra e, como referência, utilizou-se um cadinho vazio, também com a tampa perfurada. As análises de DSC foram conduzidas sob uma atmosfera de nitrogênio operando com fluxo de 50 mL/min, entre -100 a 600°C (173 a 873K), com taxa de aquecimento de 10°C/min (10K/min).

Método para cálculo de Capacidade Calorífica (C_p)

O cálculo de capacidade calorífica foi realizado a partir dos resultados das análises de DSC das misturas de acilgliceróis, baseado na ASTM E1269 (American Society For Testing and Materials, 2010) que utiliza a safira sintética (α -óxido de alumínio) como padrão para as medidas de C_p por DSC. É válido ressaltar que para a utilização da safira como padrão é necessário realizar uma análise de DSC para a mesma, utilizando o mesmo método empregado nas análises das amostras estudadas.

Método para predição de Condutividade Térmica (k)

O cálculo de condutividade térmica foi realizado a partir dos resultados das análises de DSC das misturas de acilgliceróis, baseado na equivalente térmica da Lei de Ohm (Equação 1), utilizando a Equação 2 que é mostrada a seguir.

$$\int Q = k \times A \times \left(\frac{\Delta T}{L} \right) \quad (3.3)$$

Na qual:

Q = Calor (J);

k = Condutividade Térmica ($\text{Wm}^{-1}.\text{K}^{-1}$);

A = Área do cadinho (m^2);

ΔT = Variação de Temperatura (K);

L = Espessura da amostra (m).

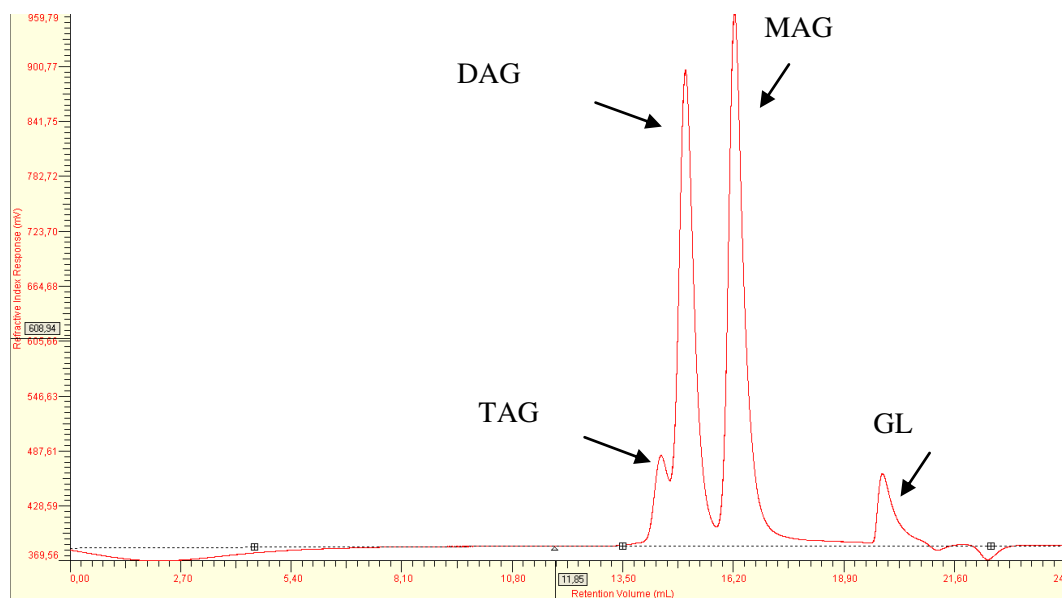
Enfatizando que a predição de condutividade térmica deve ser realizada apenas na região do termograma na qual não ocorram transições térmicas (picos). Para esse caso de estudo foi fixada a região entre 25 e 350°C (298 e 623K). Tanto a área do cadinho (A) quanto a espessura da amostra (L) nesse caso de estudo foram calculadas a partir da geometria do cadinho, sendo $A = 2,82744.10^{-5} \text{ m}^2$ e $L = 0,00012 \text{ m}$.

3.4 DETERMINAÇÃO DE ACILGLICERÓIS

A determinação dos acilgliceróis (TAG, DAG, MAG), AGL e GL foi realizada para todos os produtos obtidos na glicerólise química, bem como, para as correntes de destilado e resíduo resultantes dos ensaios do processo de destilação molecular. Para isto, utilizou-se a cromatografia de exclusão de tamanho de alta eficiência (HPSEC). Nesta análise, o cromatógrafo líquido através de suas colunas de recheio polimérico (gel) separa os componentes pelo tamanho de suas moléculas, onde moléculas maiores passam com maior facilidade, do que as moléculas menores, pois estas últimas ficam permeadas no gel, eluindo mais lentamente da coluna. Assim, cada componente sai da coluna cromatográfica em um determinado tempo de retenção e a identificação dos compostos é feita por comparação entre os tempos de retenção.

Para injeção no cromatógrafo, uma alíquota de cada amostra foi diluída em tetrahydrofurano grau cromatográfico. As condições do equipamento foram: 40°C, 30 min, tetrahydrofurano como fase móvel com fluxo de 0,8mL/min e detector de índice de refração, baseando-se nos trabalhos de SCHOENFELDER (2003) e ARZAMENDI *et al.*

(2006). A quantificação foi feita por normalização das áreas de todos os componentes identificados. O cromatograma típico é apresentado na Figura 3.1.



TAG: Triacilgliceróis; DAG: Diacilgliceróis; MAG: Monoacilgliceróis; GL: Glicerol

Figura 3.1. Cromatograma típico da separação dos acilgliceróis e glicerol

3.5 GLICERÓLISE QUÍMICA

3.5.1 Estudos preliminares para escolha do catalisador

A reação de glicerólise química é conduzida pela ação de diferentes fatores que influenciam no rendimento de MAG. De acordo com LIMA (2008), estes fatores podem ser quantitativos (como, temperatura de reação e concentração de catalisador) ou qualitativos (como, tipo de catalisador).

Dessa maneira, foram testados diferentes catalisadores na glicerólise química, utilizando óleos de canola e de soja. Visto o andamento do trabalho, os testes com óleo de girassol não foram realizados. Este estudo foi realizado em conjunto com o grupo de pesquisa do laboratório (LDPS). A reação foi conduzida em reatores de 100 mL, testando os catalisadores hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de cálcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ e metóxido de sódio (NaOCH_3). A razão molar GL/TAG (6,9) foi

padronizada para todos os experimentos e o tempo de reação foi monitorado retirando amostras em tempos de 30, 60, 90 e 120 minutos. As quantidades de catalisador e temperatura foram testados baseando-se na revisão de literatura (GRIMALDI *et al.*, 2005 e FREGOLENTE *et al.*, 2006).

3.5.2 Estudo das melhores condições de glicerólise química

Os experimentos foram conduzidos inicialmente em reatores encamisados com capacidade de 100 mL. Os resultados foram analisados em função da produção de monoacilgliceróis e obteve-se as condições otimizadas da glicerólise química que foram aplicadas em um reator de 2L. Devido o interesse em obter somente o material de alimentação do destilador molecular, não foi realizado o *Scale up*.

Nesse estudo, foi empregado apenas 80% da capacidade dos reatores (Figura 3.2). A massa do catalisador, Ca(OH)_2 , necessária para reação, foi calculada em relação à massa total dos reagentes.



(A)



(B)

Figura 3.2. Reatores de vidro utilizados em reações de glicerólise química: (A) Reator de 100 mL; (B) Reator de 2 L.

3.5.2.1 Glicerólise Química em Reatores de 100 mL

Os ensaios experimentais foram conduzidos inicialmente com a pesagem dos reagentes (glicerol e óleo de girassol) no reator de vidro encamisado, sendo pesado primeiro o glicerol porque apresenta maior densidade e depois o óleo. Dessa maneira, foi possível medir com mais precisão as massas. Em seguida, adicionou-se o catalisador Ca(OH)_2 . A reação ocorreu sob agitação magnética e tempo estabelecido para cada experimento, conforme o planejamento experimental. As temperaturas empregadas nos experimentos foram controladas através de um banho termostático. Ao término da reação, as amostras foram transferidas para tubos de centrífuga (50mL) e deixadas em repouso para separação das fases. A fração superior (mistura de acilgliceróis) foi retirada com uma seringa e em seguida uma alíquota diluída em THF. Esta mistura foi filtrada (0,45 μm) e transferida para o vial para posterior análise cromatográfica.

3.5.2.2 Planejamento Experimental da Glicerólise Química

Para obter as condições otimizadas da glicerólise química em função dos melhores rendimentos de MAG, foi empregado um planejamento fatorial 2^4 com 3 pontos centrais. As variáveis independentes estudadas foram: catalisador hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 , temperatura ($^{\circ}\text{C}$), tempo de reação (min.) e razão molar dos reagentes GL/TAG. A Tabela 3.1 apresenta os fatores e níveis pesquisados na glicerólise química, seguindo a matriz de planejamento experimental da Tabela 3.2 (BARROS NETO *et al.*, 2007).

Tabela 3.1. Níveis e fatores utilizados no planejamento fatorial 2^4 da glicerólise química

<i>Fatores</i>	<i>Ca(OH)₂</i>	<i>Razão molar</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Tempo</i>
<i>Níveis</i>	<i>(%)</i>	<i>GL/TAG</i>	<i>($^{\circ}\text{C}$)</i>	<i>(min)</i>
-1	0,7	4	140	60
0	1,0	6	170	90
1	1,3	8	200	120

Tabela 3.2. Matriz de planejamento em termos das variáveis escalonadas para o planejamento fatorial 2^4 com pontos centrais

<i>Fatores</i>	<i>X1</i>	<i>X2</i>	<i>X3</i>	<i>X4</i>
<i>Ensaio</i>	Ca(OH) ₂	GL/TAG	Temperatura	Tempo
1	-1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1	-1
3	-1	+1	-1	-1
4	+1	+1	-1	-1
5	-1	-1	+1	-1
6	+1	-1	+1	-1
7	-1	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1	-1
9	-1	-1	-1	+1
10	+1	-1	-1	+1
11	-1	+1	-1	+1
12	+1	+1	-1	+1
13	-1	-1	+1	+1
14	+1	-1	+1	+1
15	-1	+1	+1	+1
16	+1	+1	+1	+1
17	0	0	0	0
18	0	0	0	0
19	0	0	0	0

3.5.2.3 Glicerólise Química em Reatores de 2 L

Após a estabelecidas as melhores condições de glicerólise, foram realizadas cinco bateladas em um reator de 2L, produzindo 6L da mistura de acilgliceróis. Os reagentes (glicerol e óleo de girassol) foram pesados em um béquer e transferidos para o reator e, em seguida, adicionou-se o catalisador Ca(OH)₂. O reator foi fechado e submeteu-se a mistura

à agitação mecânica de 600 rpm. A temperatura empregada foi controlada através de um banho termostático e o tempo de reação passou a ser contado após o reator ter atingido a temperatura estabelecida. Ao término da reação, a mistura foi transferida para um funil de separação. A fração inferior contendo glicerol e a intermediária com catalisador foram coletadas separadamente da mistura de acilgliceróis (fase superior). Para garantir a reprodução dos dados experimentais, uma alíquota de cada batelada da mistura de acilgliceróis foi submetida à cromatografia. Após a confirmação da glicerólise, as bateladas foram homogeneizadas e analisadas cromatograficamente novamente para confirmação do teor de acilgliceróis. Esta mistura de acilgliceróis foi caracterizada e submetida à concentração por destilação molecular.

3.6 DESTILAÇÃO MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE AGITADO

Na destilação molecular, a eficiência de separação depende de condições operacionais adequadas, que podem ser influenciadas por pequenas variações no processo. Estas variações envolvem a aplicação da pressão de operação, temperatura de alimentação da matéria-prima, vazão de alimentação, temperatura do evaporador e temperatura do condensador. Assim, estas variáveis foram avaliadas independentemente, para obter concentrados de MAG no processo de destilação molecular.

Para esse estudo, foram avaliados dois equipamentos de destilação molecular de filme descendente agitado: POPE (modelo 2" wiped-film still) e UIC-GmbH (modelo KDL 5). Ambos apresentados na Figura 3.3.

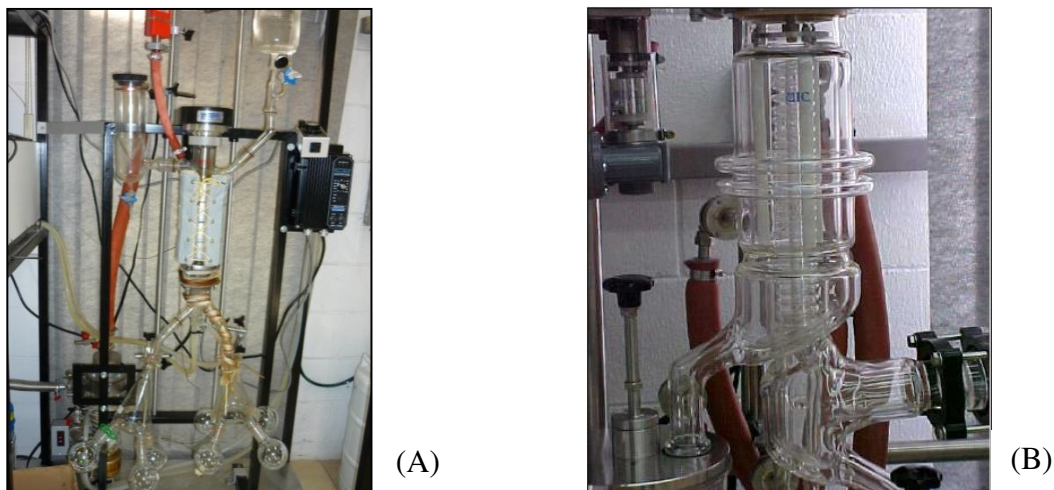


Figura 3.3. Destiladores moleculares de filme descendente agitado disponíveis no LDPS e utilizados no estudo de concentração de MAG: (A) POPE (modelo 2'' wiped-film still); (B) UIC-GmbH (modelo KDL 5).

Fonte: (A) equipe LDPS; (B) SANTOS (2005).

3.6.1 Características dos equipamentos de destilação molecular

O equipamento de destilação molecular UIC-GmbH possuem forma cilíndrica e encamisada para a circulação de um fluido que é responsável pelo aquecimento do evaporador. Já o destilador molecular POPE, também com forma cilíndrica, o aquecimento do evaporador é realizado por mantas térmicas que ficam em volta do sistema. Estes equipamentos têm como constituintes principais o evaporador, localizado na parede do destilador e o condensador que fica localizado no centro do equipamento. Na parte interna, o equipamento dispõe de um prato giratório e sistema de agitação na superfície do evaporador que faz o espalhamento da amostra. Possui, também, sistema de coleta dos produtos destilados (provenientes do condensador) e resíduo (proveniente do evaporador), dispostos em carrosséis giratórios. O esquema de funcionamento do destilador molecular de filme descendente agitado é apresentado na Figura 3.4.

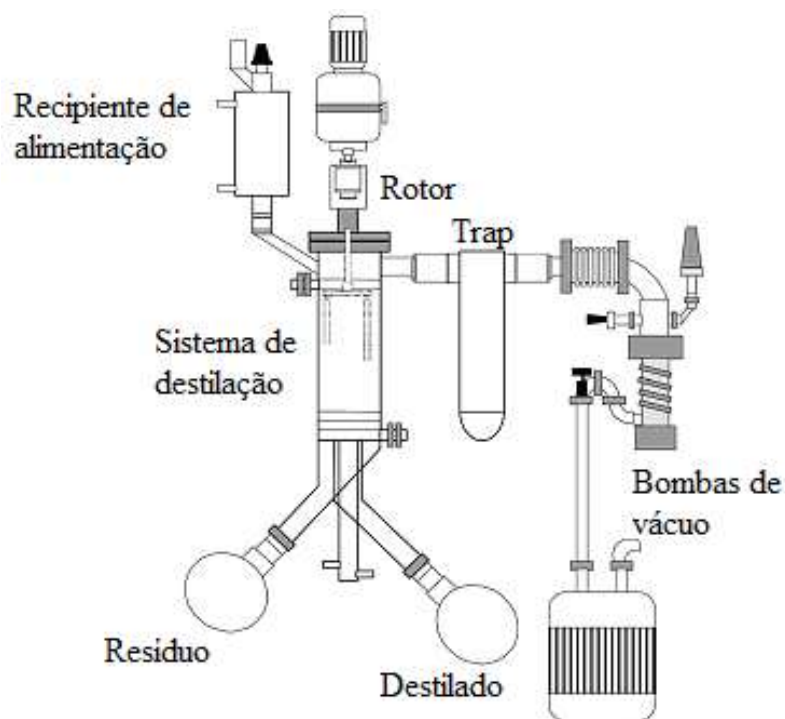


Figura 3.4. Esquema do destilador molecular de filme descendente agitado

Fonte: Adaptado de MARTINELLO *et al.* (2006)

O destilador UIC possui um recipiente para conter a amostra a serem alimentadas no equipamento. Este é adaptado de um sistema de controle de vazão de alimentação e de temperatura (quando necessário mantém fluida a amostra dentro do destilador). O destilador POPE, possui apenas o controle de vazão de alimentação. Ambos destiladores possuem uma bomba mecânica e uma bomba difusora que mantém o vácuo no sistema, além do *trap* onde é feita a alimentação de nitrogênio. Banhos termostáticos também fazem parte do sistema, sendo utilizados para o controle das temperaturas empregadas no evaporador (destilador molecular UIC) e no condensador.

3.6.2 Procedimento operacional nos destiladores moleculares

Os experimentos nos destiladores moleculares foram realizados em fluxo contínuo, sendo realizados no tempo de 5 minutos, contados somente quando houve produto na corrente de destilado e resíduo. Inicialmente o equipamento foi estabilizado nas condições de temperatura do evaporador, temperatura do condensador e vazão de alimentação

estabelecida para os testes iniciais nos equipamentos e planejamento de experimentos. As bombas mecânicas e difusoras foram acionadas, sendo estas responsáveis pelo vácuo no sistema. Além disso, nitrogênio líquido foi constantemente alimentado no *trap*, evitando que compostos voláteis contaminassem o óleo da bomba de vácuo e manter a pressão no sistema. Ao final da destilação tanto os produtos da corrente de destilado como da corrente de resíduo foram submetidos à determinação de acilgliceróis por análises cromatográficas.

Nos equipamentos de destilação molecular apresentados a seguir, foram avaliadas as variáveis: temperatura do evaporador (TEV), vazão de alimentação (Q) e temperatura do condensador (TC) em função dos rendimentos de MAG.

3.6.3 Destilador Molecular POPE (2'' wiped-film still)

Inicialmente, no destilador molecular POPE, foram mantidas as condições de operação temperatura do condensador a 50°C, vazão de alimentação a 10 mL/min, pressão de 2×10^{-2} mbar e rotação de 350 rpm, baseado em literatura e na experiência prática da equipe do LDPS. A amostra foi contida em um recipiente, posto em um banho a temperatura de 50°C, para se manter fluida durante o processo. Foi realizado a identificação e pesagem dos balões vazios (coletores da corrente de destilado e resíduo). Após a destilação foram novamente pesados, obtendo-se as massas de destilado e resíduo. Assim, avaliou-se a % de destilação em função da temperatura do evaporador nos pontos mais baixos (90°C) e mais altos (220°C) permitidos pelo equipamento. Os resultados consistiram na análise de rendimento através das massas obtidas na corrente de destilado e resíduo e na composição de MAG nas diferentes correntes.

3.6.4. Destilador Molecular UIC-GmbH (KDL 5)

No destilador molecular UIC-GmbH, os testes na TEV foram realizados a 90 e 270°C e o produto destilado e o resíduo foram pesados para análise de % de destilação. Primeiramente, foi feita a identificação dos tubos cilíndricos vazios e pesagem dos mesmos. Após a destilação, foram novamente pesados, obtendo-se a massa do destilado e do resíduo. Para esse estudo foram mantidas: TC a 40°C, Q de 10 mL/min, pressão de 1×10^{-3} mbar e

agitação de 350 rpm. A amostra foi contida em um recipiente de alimentação do equipamento a temperatura de 50°C, para se manter fluida durante o processo. A TC de 40°C satisfaz a condição em manter o material fluido durante o processo. Temperaturas mais baixas não possibilitaram a vazão no destilado. Entretanto, foram utilizadas mantas térmicas nas correntes de saída do equipamento para que o produto não solidificasse na tubulação.

Através da avaliação da % de destilação nos dois equipamentos, foi escolhido o destilador molecular UIC-GmbH utilizado para o estudo de concentração de MAG. Neste equipamento, foi realizado um planejamento experimental do tipo 2^3 , onde foram avaliadas as variáveis independentes: temperatura do evaporador, temperatura do condensador e vazão de alimentação em função da variável de resposta glicerol no destilado. Para os estudos de concentração de MAG foi realizado um planejamento experimental do tipo 2^2 , avaliando as variáveis independentes: temperatura do evaporador temperatura do condensador em função da resposta MAG no destilado.

3.6.4.1 Primeira Destilação Molecular: planejamento fatorial 2^3 com pontos centrais

O planejamento utilizado do tipo fatorial 2^3 com pontos centrais, caracteriza o estudo de três fatores (vazão de alimentação, temperatura do evaporador e temperatura do condensador) em dois níveis e 3 pontos centrais. A Tabela 3.3 apresenta os fatores e níveis pesquisados no processo de destilação molecular, seguindo a matriz de planejamento experimental da Tabela 3.4 (BARROS NETO *et al.*, 2007).

O produto da glicerólise química possui uma mistura de acilgliceróis e GL, que deve ser removido da mistura. Assim, optou-se em realizar 2 etapas de destilação molecular. A 1ª destilação visou removendo remover GL na corrente de destilado e a 2ª destilação foi realizada utilizando o material da corrente de resíduo para concentração de MAG na corrente de destilado.

Portanto, nesse primeiro estudo, foram analisadas as melhores condições de operação do destilador molecular, objetivando maiores concentrações do GL na corrente de

destilado. Esta condição favorece a obtenção de MAG e outros acilgliceróis (DAG e TAG) na corrente de resíduo.

Tabela 3.3. Fatores e níveis empregados no planejamento fatorial do tipo 2^3 da primeira destilação molecular

<i>Fatores</i> <i>Níveis</i>	<i>Q</i> (mL/min)	<i>TEV</i> (°C)	<i>TC</i> (°C)
-1	10	90	40
0	15	180	55
1	20	270	70

Q = vazão de alimentação; TEV = temperatura do evaporador; TC = temperatura do condensador.

Tabela 3.4. Matriz de planejamento em termos das variáveis escalonadas para o planejamento fatorial 2^3 com pontos centrais

<i>Fatores</i> <i>Ensaio</i>	<i>X1</i>	<i>X2</i>	<i>X3</i>
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
Pontos Centrais	0	0	0
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

3.6.4.2 Segunda Destilação Molecular: planejamento estrela 2^2 com pontos centrais

Baseado nos resultados da primeira destilação optou-se em retirar a variável vazão de alimentação, pois nas condições de operação, esta variável não exerceu influência significativa no processo. Assim, com o planejamento do tipo estrela 2^2 , foram estudados dois fatores (temperatura do evaporador e temperatura do condensador) em dois níveis, apresentando 2 pontos centrais. A utilização dos pontos axiais (caracterizando um planejamento do tipo estrela) permite verificar a curvatura em um plano, verificando a existência de termos quadráticos no modelo gerado (CALADO e MONTGOMERY, 2003). A Tabela 3.5 apresenta os fatores e níveis pesquisados no processo de destilação molecular, seguindo a matriz de planejamento experimental da Tabela 3.6 (BARROS NETO *et al.*, 2007).

Nesta segunda destilação molecular, a alimentação foi a corrente de resíduo oriunda da primeira destilação molecular (mistura de acilgliceróis sem glicerol), sendo analisadas as melhores condições de operação do destilador molecular, objetivando maiores concentrações do MAG na corrente de destilado, sendo obtidos na corrente de resíduo DAG e TAG.

Tabela 3.5. Fatores e níveis empregados no planejamento fatorial do tipo 2^2 da segunda destilação molecular

<i>Fatores</i>	<i>TEV</i>	<i>TC</i>
<i>Níveis</i>	(°C)	(°C)
$-\alpha$ (-1,41)	97,7	40,7
-1	110	45
0	140	55,5
1	170	66
$+\alpha$ (+1,41)	182,3	70,3

TEV = temperatura do evaporador; TC = temperatura do condensador.

Tabela 3.6. Matriz de planejamento em termos das variáveis escalonadas para o planejamento fatorial 2^2 com pontos centrais

<i>Fatores</i>		<i>X1</i>	<i>X2</i>
<i>Ensaio</i>			
1		-1	-1
2		+1	-1
3		-1	+1
4		+1	+1
5		$-\alpha$	0
Pontos 6		$+\alpha$	0
Axiais 7		0	$-\alpha$
8		0	$+\alpha$
Pontos 9		0	0
Centrais 11		0	0

3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

O planejamento de experimento fatorial é um método estatístico que possibilita o estudo dos diferentes fatores simultaneamente, ao invés de variar um de cada vez (LIMA, 2008). Além disto, com a variação dos fatores em 2 níveis é possível estudar o efeito que cada fator produz sobre a resposta (BARROS NETO *et al.*, 2007).

Nos planejamentos, ainda foram aplicados pontos centrais. De acordo com LIMA (2008), estes são utilizados para estimativa de erro, quando os pontos fatoriais do planejamento não forem replicados, e também, verificar a falta de ajuste de modelos estatísticos. No caso da segunda destilação, foram acrescentados pontos axiais, transformando o planejamento em estrela.

A ação dos fatores e níveis apresentados nos planejamentos foi avaliada com o auxílio do software STATISTICA 7.0 (Statsoft Inc.). Através desta ferramenta,

possibilitou-se a combinação de todas as variáveis e níveis do planejamento ao mesmo tempo, com um número reduzido de experimentos.

A análise dos efeitos significativos de cada variável na resposta desejada foi apresentada através do diagrama de Pareto. Com a exclusão dos efeitos não significativos, foi obtida uma tabela de efeitos, as quais apresentam somente as variáveis com efeitos significativos e seus coeficientes de regressão. Através dos valores deste último, foi construído um modelo estatístico reduzido, utilizando somente os fatores cujos efeitos foram significativos estatisticamente. Para validar o modelo, ou seja, para verificar se o modelo apresenta o ajuste necessário às respostas, foi realizada a análise de variância (ANOVA). O ajuste foi verificado através do valor do R^2 e dos valores de F_{tabelado} e $F_{\text{calculado}}$.

As superfícies de reposta, também foram analisadas para identificar os efeitos das variáveis sobre as respostas de interesse. Estes procedimentos foram seguidos para avaliar os 3 planejamentos experimentais envolvidos neste trabalho: glicerólise, 1ª e 2ª destilação molecular.

No caso dos planejamentos envolvendo o estudo das condições de destilação molecular, elaborou-se um gráfico de *Desirability* (*desejabilidade*). Este gráfico criado através do programa STATISTICA 7.0 estabelece uma relação entre as respostas previstas pelas variáveis dependentes (no caso deste trabalho: teor de GL no destilado da 1ª DM e teor de MAG no destilado da 2ª DM) e os níveis desejados pelo pesquisador, ou seja, o pesquisador pode dizer em que faixa a resposta lhe interessa mais.

Perfilar o *desirability* das respostas envolve, atribuir para cada variável dependente, valores que variam de 0 (muito indesejável) a 1 (muito desejável). Com o software, as contagens individuais são combinadas, computando seu meio geométrico. Os perfis do *desirability* consistem em uma série de gráficos, um para cada variável independente (fatores: TEV, TC e Q). Estes perfis podem mostrar em que níveis das variáveis são produzidas as respostas mais desejáveis nas variáveis dependentes. Às variáveis mais relevantes (teor de um componente na corrente de destilado) nos níveis máximos foram atribuídos o valor de 1 (CALADO e MONTGOMERY, 2003; BENITES, 2008).

3.8 CONCLUSÕES

A caracterização físico-química proposta nesse trabalho, foi realizada para verificar a qualidade do óleo de girassol e da mistura de acilgliceróis obtida na glicerólise química, uma vez que estes dados são importantes para determinar sua aplicação. Além disso, torna possível a avaliação das condições de processo em função da composição de ácidos graxos insaturados analisados para as etapas de concentração de MAG através da destilação molecular.

Os planejamentos de experimentos utilizados para glicerólise química e destilação molecular, possibilitam melhor estudo das variáveis envolvidas no processo. Através dos dados experimentais e a análise estatística torna-se possível a obtenção de condições otimizadas para glicerólise e destilação molecular em função da variável de reposta concentração de MAG.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Seguindo a metodologia descrita no Capítulo 3, foi realizada a caracterização do óleo de girassol e foram estudadas as condições de glicerólise química para obter uma mistura de acilgliceróis. Após o estabelecimento das melhores condições para que esta mistura contivesse elevado teor de MAG, houve uma produção de quantidade mais elevada, de forma a fornecer matéria-prima para os ensaios de concentração por destilação molecular. Esta mistura de acilgliceróis foi caracterizada físico-quimicamente e, em seguida, procederam-se com os testes em 2 destiladores moleculares, onde foram estabelecidas as condições ótimas para obtenção de um concentrado de MAG. Todos os resultados são descritos a seguir.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE GIRASSOL E DA MISTURA DE ACILGLICERÓIS OBTIDA NA GLICERÓLISE QUÍMICA

Os óleos vegetais apresentam em comum características como acidez e umidade que influenciam na qualidade como descrito pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2000). Os resultados das análises de qualidade do óleo de girassol foram: teor de ácidos graxos livres 0,262%, índice de peróxidos 0,669 mEq O₂/kg amostra, teor de água 0,0255%. Para confirmar a identidade do óleo: índice de iodo 122,8g I₂/100g e índice de saponificação 191,7mg KOH/g, sendo que todos os valores obtidos são aceitáveis e estão de acordo com as características de qualidade, com base nas normas do CODEX (2011).

Por meio da composição de ácidos graxos (Figura 4.1) obteve-se a massa molar (MM) média dos AG (280,01g/gmol) e, conseqüentemente, a MM do óleo que é 836,02 g/gmol, sendo estes dados utilizados nos cálculos da razão molar GL/TAG da glicerólise química.

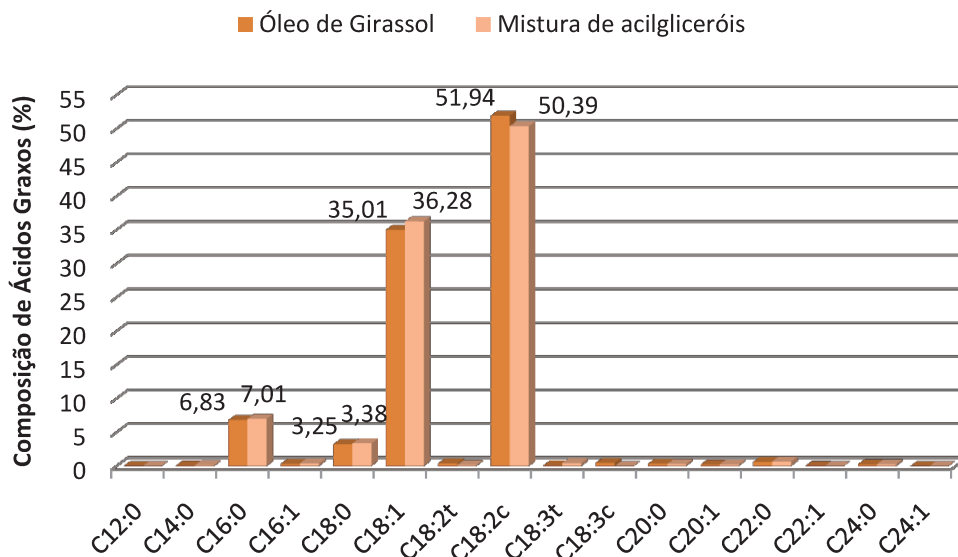


Figura 4.1. Composição de ácidos graxos do óleo e do produto da glicerólise do óleo de girassol

Como observado na Figura 4.1, os resultados mostram que os ácidos graxos insaturados são maioria no óleo de girassol. Esta característica torna-o sensível termicamente. Contudo, o teor de ácido oléico (C18:1) e linoléico (C18:2) antes e após a glicerólise do óleo de girassol, são aproximados. Isto significa que as condições de reação foram favoráveis para a preservação dos ácidos graxos insaturados nos MAG.

A mistura de acilgliceróis analisadas foi à obtida na glicerólise química do óleo de girassol em reator de vidro encamisado com capacidade de 2L. As condições aplicadas no reator resultaram de vários testes com os fatores: temperatura, catalisador, razão molar e tempo. Sendo escolhida a condição que obteve maior teor de MAG na mistura de acilgliceróis. Assim, as melhores condições foram: temperatura de 200°C, 1% do catalisador Ca(OH)_2 em relação a massa dos reagentes, razão GL/TAG de 4 e tempo de reação 60 min.

Na caracterização físico-química da mistura de acilgliceróis (Tabela 4.1), os resultados foram comparados com o óleo de girassol, já que não foram encontrados parâmetros para os mesmos.

Tabela 4.1. Caracterização físico-química do óleo girassol e do produto da glicerólise

<i>Análises</i>	<i>Óleo de Girassol</i>	<i>Mistura de Acilgliceróis</i>
Massa por unidade de volume a 50 °C (g/cm ³)	0,8970	0,9449
Índice de Iodo (g I ₂ /100g)	122,8	120,5
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	191,7	191,9
Ácidos Graxos Livres (%)	0,262 (± 0,5653)	1,061 (± 0,0861)
Índice de Peróxidos (mEq O ₂ /kg)	6,669 (± 0,0004)	1,530 (± 8,6 x 10 ⁻⁶)
Teor de água (%)	0,026	0,345

± (desvio padrão)

Como não há padrões para MAG, a fim de estabelecer uma comparação, utilizou-se o como referencia as especificações de óleos refinados (CODEX, 2011). As análises de massa por unidade de volume, índice de iodo, índice de saponificação e umidade (teor de água), analisados para o óleo de girassol e para mistura de acilgliceróis apresentam-se dentro das especificações de qualidade de óleo girassol refinado.

Quanto aos ácidos graxos livres, os valores foram multiplicados por 1,99 para obter valores em índice de acidez. Assim, o óleo de girassol correspondeu a 0,521 mg KOH/g óleo e mistura de acilgliceróis a 2,111 mg KOH/g óleo. De acordo com o CODEX, o valor máximo aceito do índice de acidez para óleo refinado é de 0,6 mg KOH/g óleo e o valor obtido para a mistura de acilgliceróis foi acima do aceitável. No entanto, considerando o valor do índice de acidez para óleo virgem de 4,0 mg KOH/g óleo, o valor foi abaixo do valor de referência, sendo aceitável nessa condição.

Em relação ao índice de peróxidos, o valor foi mais alto para o óleo de girassol, no entanto, o resultado obtido encontra-se dentro do parâmetro de referência de 10 mEq O₂/Kg (CODEX), indicando o baixo grau de oxidação das amostras.

Em relação à análise térmica, a Figura 4.2 apresenta o termograma do óleo de girassol obtido através da análise de DSC. No termograma, observa-se na linha base, picos endotérmicos (abaixo da linha base), sendo resultantes da mudança de estado físico do material. Assim, o óleo de girassol, apresentou dois picos endotérmicos: o primeiro em torno de -25°C e o segundo em torno de 425°C. Para a mistura de acilgliceróis, o

termograma também mostra dois picos endotérmicos: o primeiro em torno de -10°C e o segundo em torno de 425°C .

Os picos endotérmicos na análise térmica diferencial resultam tanto de modificações físicas, como de reações químicas induzidas por variação na temperatura. Os processos físicos endotérmicos incluem fusão, vaporização, absorção e dessorção. As reações endotérmicas incluem desidratação, redução em uma atmosfera gasosa e decomposição (SKOOG, *et al.*, 2002).

Baseado nessa literatura, os picos endotérmicos representados no termograma (Figura 4.2) estão associados às mudanças de estado, sendo o primeiro pico referente à fusão e o segundo a vaporização. Entretanto, há possibilidade de que esse segundo pico atribuído a vaporização, seja resultante de outros efeitos térmicos, uma vez que, de acordo com o método de predição de propriedades termofísicas de LIU e SU (2011), o ponto de ebulição de MAG de ácidos graxos oléico e linoléico encontra-se a 600°C . Assim, sugere-se, que esse pico endotérmico na temperatura de 425°C , para ambas amostras, demonstre uma degradação do material.

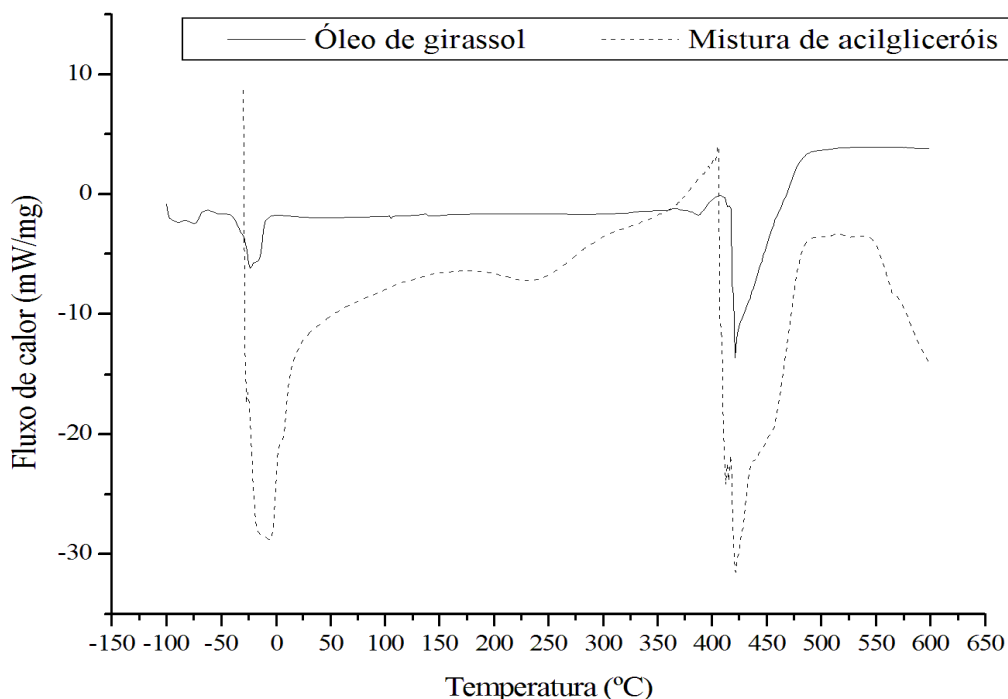


Figura 4.2. Termograma do óleo de girassol e da mistura de acilgliceróis obtido pela análise de DSC

Na mistura de acilgliceróis é possível evidenciar, também, uma queda na linha base, após o segundo pico, possivelmente referente à decomposição iniciada a temperatura de 550°C. Para o óleo de girassol, a queda na linha base não é evidenciada, provavelmente devem ocorrer com temperatura acima de 600°C devido às moléculas (TAG) do óleo, ser maior do que as moléculas da mistura de acilgliceróis com 48% da composição constituída de MAG.

FREGOLENTE (2010) realizou análises térmicas (DSC) do óleo de soja e de acilgliceróis (MAG e DAG) obtidos através da glicerólise enzimática. A temperatura de fusão para óleo e acilgliceróis foram de -5°C e 20°C respectivamente. No segundo pico foi detectado à temperatura de 431°C para ambas amostras. A diferença de energia foi evidenciada para o óleo de soja e os acilgliceróis, entretanto, quando comparado o óleo com DAG, praticamente não houve diferença de energia devido à semelhança nas massas molares e composição percentual.

Observa-se que os resultados obtidos para temperatura de fusão, são aproximados aos obtidos pelo óleo de girassol analisado neste trabalho. Em relação aos acilgliceróis do óleo de girassol a temperatura de fusão (forma líquida) encontra-se mais baixa (-10°C), assim como a temperatura evidenciada no segundo pico (425°C). O óleo de girassol e a mistura de acilgliceróis, também, apresentaram diferença de energia, visto a diferença nas massas e composição dos acilgliceróis.

As formas das curvas resultam principalmente dos efeitos da composição de ácidos graxos de óleos e gorduras. Quanto maior a variação de ácidos graxos na molécula, mais larga são as curvas e quanto mais específico os TAG, mais estreitas e agudas torna-se as curvas (NASSU, 1994). Assim, conclui-se que as variações na composição de ácidos graxos nos acilgliceróis sejam responsáveis pela formação das curvas de fusão mais largas para amostras óleo de girassol e mistura de acilgliceróis.

O cálculo de C_p foi realizado como descrito na metodologia, as curvas de capacidade calorífica em função da temperatura para a mistura de acilgliceróis de girassol são mostradas na Figura 4.3. De acordo com os resultados obtidos foi possível obter os valores de C_p , devendo ser considerados os valores médios, em uma ampla faixa de temperatura que pode ser de grande utilidade como dados de entrada em simuladores de processo.

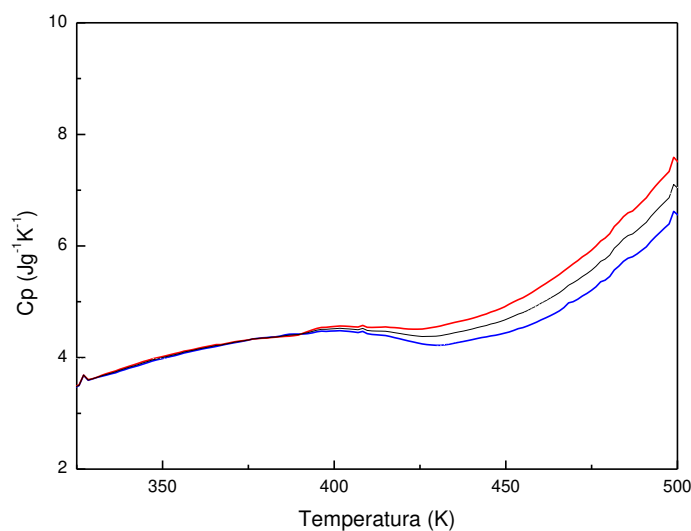


Figura 4.3. Curvas de capacidade calorífica em função da temperatura para a mistura de acilgliceróis de girassol 1 (azul), mistura de acilgliceróis de girassol 2 (vermelho) e valores médios das curvas obtidas (preto).

As curvas de condutividade térmica (k) em função da temperatura a partir dos resultados das análises de DSC para a mistura de acilgliceróis de girassol são mostradas na Figura 4.4. Os resultados obtidos foram preditos os valores de k em uma ampla faixa de temperatura, devendo ser considerados os valores médios, podendo ser úteis como dados de entrada em simuladores de processo.

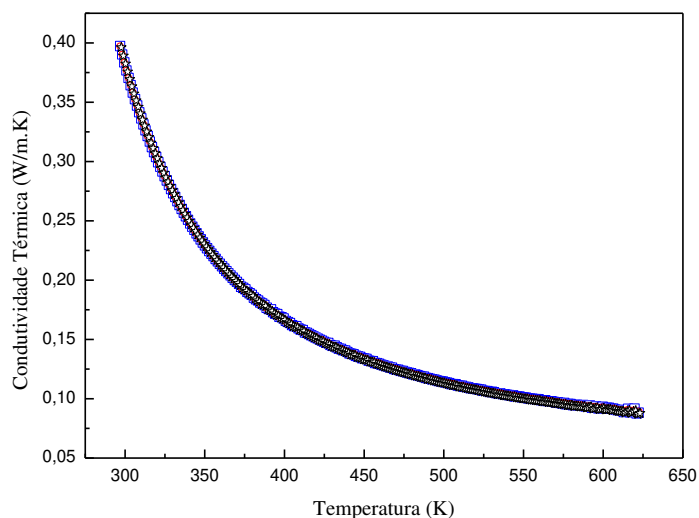


Figura 4.4. Curvas de condutividade térmica em função da temperatura para a mistura de acilgliceróis de girassol 1 (azul), mistura de acilgliceróis de girassol 2 (vermelho) e valores médios das curvas obtidas (preto).

4.2 GLICERÓLISE QUÍMICA

4.2.1 Teste do catalisador

Foram testados os catalisadores NaOH, KOH, NaOCH₃ e Ca(OH)₂ em diferentes condições de reação, estabelecidas com base na literatura (GRIMALDI *et al.*, 2005 e FREGOLENTE *et al.*, 2006). Na Tabela 4.2, os resultados mostram que houve glicerólise somente quando foi utilizado os catalisadores NaOH e Ca(OH)₂. Possivelmente, onde não houve glicerólise, fossem necessárias temperaturas mais altas, tempo de reação mais longo ou um aumento na quantidade de catalisador. Entretanto, estudo detalhado para os catalisadores em questão e uso do óleo de girassol para glicerólise não foi realizado, visto o andamento do trabalho desenvolvido pelo grupo de pesquisa do Laboratório (LDPS).

Assim, os testes com os catalisadores foram conduzidos, com a glicerólise do óleo de canola e óleo de soja (BENITES e WOLF MACIEL, 2011). Na Tabela 4.3 os resultados são apresentados quanto à composição de acilgliceróis (TAG, DAG e MAG). Observa-se na glicerólise do óleo de canola, que os melhores rendimentos de MAG na reação foram obtidos quando utilizado o catalisador NaOH. Entretanto, no tempo de 120 minutos houve uma redução neste rendimento, sendo estes resultados não coerentes. Quando utilizado o catalisador Ca(OH)₂, tanto na reação com óleo de canola, como no de soja, os melhores rendimentos de MAG foram obtidos em tempos de 90 e 120 minutos, sendo que houve um aumento crescente no teor de MAG.

Concluiu-se, através dos testes que o melhor catalisador foi o Ca(OH)₂, além disso, por ser de fácil manuseio e não ser higroscópico, foi escolhido para o estudo de glicerólise química do óleo de girassol.

Tabela 4.2. Testes dos catalisadores em diferentes condições de glicerólise

Óleo	Catalisador	Quantidade (m/m)	Temperatura (°C)	Resultados
Canola	NaOH	0,8%	145	Houve glicerólise
	KOH	0,8%	145	nd
	NaOCH ₃	0,4%	145	nd
	NaOCH ₃	0,4%	100	nd
Canola	Ca(OH) ₂	0,8%	145	Houve glicerólise
Soja	Ca(OH) ₂	0,8%	145	Houve glicerólise

nd= não detectado

Tabela 4.3. Composição de acilgliceróis em diferentes condições de glicerólise

Óleo	Catalisador	Quantidade (m/m)	Temperatura (°C)	Tempo (min.)	TAG (%)	DAG (%)	MAG (%)
Canola	NaOH	0,8%	145	30	97,2	nd	0,9
				60	84,6	9,9	3,9
				90	13,3	27,1	42,9
				120	74,0	16,6	7,9
Canola	Ca(OH) ₂	0,8%	145	30	84,4	10,4	5,2
				60	74,0	15,4	10,6
				90	40,5	38,5	21,0
				120	25,3	42,0	32,7
Soja	Ca(OH) ₂	0,8%	145	30	91,4	7,0	1,7
				60	44,0	36,0	20,0
				90	24,0	41,8	34,3
				120	22,6	40,9	36,5

nd = não detectado

4.2.2 Condições de glicerólise química do óleo de girassol

Na Tabela 4.4, apresentam-se as condições do planejamento fatorial com 19 experimentos, sendo 3 pontos centrais e os resultados da determinação do teor de acilgliceróis por HPSEC. Os fatores são apresentados com os níveis reais e codificados (entre parênteses). Para análise dos resultados foram utilizados somente os valores reais.

Tabela 4.4. Composição de acilgliceróis, AGL e GL (%) de acordo com o planejamento fatorial 2^4

<i>Ensaio</i>	<i>Fatores</i>				<i>Respostas (%)</i>				
	Ca(OH) ₂ (%)	GL/TAG	T (°C)	Tempo (min)	TAG	DAG	MAG	AGL	GL
1	0,7 (-1)	4 (-1)	140 (-1)	60 (-1)	87,2	9,6	3,1	nd	nd
2	1,3 (+1)	4 (-1)	140 (-1)	60 (-1)	71,8	22,0	6,0	nd	nd
3	0,7 (-1)	8 (+1)	140 (-1)	60 (-1)	88,2	8,5	3,2	nd	nd
4	1,3 (+1)	8 (+1)	140 (-1)	60 (-1)	77,6	16,9	5,3	nd	nd
5	0,7 (-1)	4 (-1)	200 (+1)	60 (-1)	9,2	36,3	48,0	nd	6,4
6	1,3 (+1)	4 (-1)	200 (+1)	60 (-1)	5,7	35,9	50,9	nd	7,4
7	0,7 (-1)	8 (+1)	200 (+1)	60 (-1)	7,3	39,2	47,9	nd	5,5
8	1,3 (+1)	8 (+1)	200 (+1)	60 (-1)	6,4	39,1	47,6	0,9	5,9
9	0,7 (-1)	4 (-1)	140 (-1)	120 (+1)	31,4	39,5	27,4	nd	1,6
10	1,3 (+1)	4 (-1)	140 (-1)	120 (+1)	16,4	42,7	36,3	1,2	3,3
11	0,7 (-1)	8 (+1)	140 (-1)	120 (+1)	31,3	39,3	26,4	1,1	1,7
12	1,3 (+1)	8 (+1)	140 (-1)	120 (+1)	16,5	42,4	36,0	1,7	3,3
13	0,7 (-1)	4 (-1)	200 (+1)	120 (+1)	6,4	37,6	49,0	nd	6,8
14	1,3 (+1)	4 (-1)	200 (+1)	120 (+1)	6,4	37,4	48,9	nd	7,1
15	0,7 (-1)	8 (+1)	200 (+1)	120 (+1)	5,7	37,6	49,2	nd	7,3
16	1,3 (+1)	8 (+1)	200 (+1)	120 (+1)	6,2	37,6	48,7	nd	7,4
PC	1,0 (0)	6 (0)	170 (0)	90 (0)	8,4	40,9	46,2	nd	4,5
PC	1,0 (0)	6 (0)	170 (0)	90 (0)	11,5	40,4	43,0	nd	5,0
PC	1,0 (0)	6 (0)	170 (0)	90 (0)	10,8	40,2	44,2	nd	4,9

TAG: triacilgliceróis; DAG: diacilgliceróis; MAG: monoacilgliceróis; AGL: ácidos graxos livres; GL: glicerol; nd: não detectado; PC: média da triplicata do pontos centrais.

Observando-se o efeito da temperatura de 140°C, os resultados mostraram que na reação de 60 minutos (ensaio 1 a 4), obtiveram-se rendimentos de MAG entre 3 a 6%. Quando o tempo foi de 120 minutos (ensaio 9 a 12), os rendimentos de MAG foram maiores entre 26 a 36%. Na temperatura de 200°C, tanto na reação de 60 minutos (ensaio 5 a 8), quanto na reação de 120 minutos (ensaio 13 a 16), os rendimentos de MAG corresponderam em torno de 47 a 50%, sendo, também, superior aos obtidos sob temperaturas de 140°C.

Devido aos diferentes tempos de reação, sob temperatura de 200°C, não apresentarem diferenças no teor de MAG, a redução no tempo de reação é muito vantajosa. Nos processos industriais, os MAG são produzidos em torno 40 a 50%, na presença de catalisadores alcalinos como NaOH e KOH, empregando-se temperaturas entre 150 a 250°C e tempo de 90 min (LAMPERT, 2000). Nesse aspecto, uso do tempo de 60 minutos mostra-se como vantagem tecnológica em relação ao consumo de energia e reduz a exposição dos MAG rico em ácidos graxos insaturados a altas temperaturas e degradação. Além disso, os MAG correspondem em média a 48,6%, estando de acordo com o produto comercial.

Embora o teor de MAG tenha valores correspondentes ao comercial, deve-se atentar para as menores quantidades de AGL e GL na mistura de acilgliceróis obtida na glicerólise. Durante o processo de purificação e concentração de MAG através da destilação molecular, devem ser consideradas etapas de remoção destes componentes, o que consiste em etapas sucessivas de destilação para obter concentrados de MAG. O interesse sobre o menor teor dos AGL e GL deve-se à sua difícil separação dos MAG já que possuem massas molares aproximadas.

Através do gráfico de Pareto (Figura 4.5), foram analisadas a significância dos efeitos dos fatores e suas interações. Graficamente, há uma linha indicando o valor da probabilidade ($p=0,05$), se o efeito for grande o suficiente para ultrapassar esta linha, ou seja, se estiver à direita da linha tracejada, indicam que o efeito é significativo estatisticamente. Se o efeito estiver à esquerda dessa linha, não são significativos estatisticamente. Considerando um nível de confiança de 95%, nestas condições de estudo, possuem efeitos significativos na glicerólise química os fatores: temperatura, tempo e a interação entre eles.

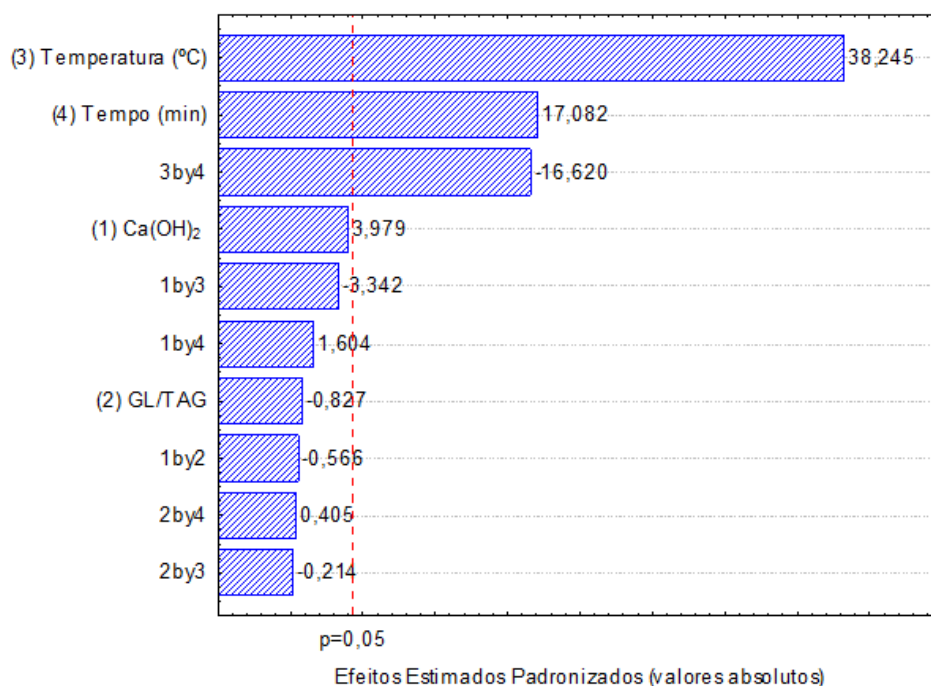


Figura 4.5. Gráfico de Pareto dos efeitos estimados das variáveis estudadas na glicerólise química

A Tabela 4.5 mostra os termos erro, t , p -value, limites de confiança e coeficiente de regressão, somente para os efeitos significativos: temperatura, tempo e a interação entre eles. Os dados do coeficiente de regressão foram utilizados para obter o modelo reduzido para a resposta teor de MAG (%).

Tabela 4.5. Efeitos significativos para a obtenção de MAG (%) na glicerólise química

	<i>Efeito</i>	<i>Erro</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	-95%	+95%	<i>Coeficiente de regressão</i>
Média *	35,1741	0,3694	95,2089	0,00011	33,5845	36,7637	- 186,454
Temperatura*	30,7941	0,8052	38,2451	0,00068	27,3297	34,2585	1,182
Tempo*	13,7537	0,8052	17,0815	0,00341	10,283	17,2181	1,493
Temperatura x Tempo*	-13,3821	0,8052	-16,6200	0,00360	-16,8465	-9,9177	-0,007

* efeitos significativos estatisticamente ($p < 0,05$)

O erro foi dado pelos ensaios em triplicata no ponto central. O valor de t indica o quão grande é o efeito com relação ao erro padrão, já o p (também chamado p -value) indica o nível de confiança de 95%, apresentando um valor máximo de 5% (0,05) para que o resultado seja significativo. Os limites de confiança (-95% e +95%) mostram que os efeitos são estatisticamente confiáveis quando os limites não passam pelo valor zero e são calculados pelo efeito $\pm$ o valor de t tabelado na distribuição de probabilidade (BARROS NETO *et al.*, 2007).

O modelo reduzido (Equação 4.1) foi obtido para a resposta teor de MAG utilizando somente os fatores com efeitos significativos. Para os cálculos foram utilizados os valores reais dos níveis dos fatores e o modelo foi validado através da análise de variância (Tabela 4.6).

$$\begin{aligned} \text{MAG (\%)} = & -186,454 + (1,182 \times \text{Temperatura}) + (1,493 \times \text{Tempo}) \\ & - (0,007 \times \text{Temperatura} \times \text{Tempo}) \end{aligned} \quad (4.1)$$

Tabela 4.6. Análise de variância (ANOVA) do planejamento experimental da glicerólise do óleo de girassol

<i>Fonte de Variação</i>	<i>Soma dos Quadrados</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>Média Quadrática</i>	<i>F_{calculado}</i>	<i>R²</i>
Regressão	5266,09	3	1755,364	63,37	92,69%
Resíduos	415,52	15	27,702		
Falta de Ajuste	410,34	13	31,564	12,17	
Erro Puro	5,19	2	2,594		
Total	5681,62	18			

$F_{\text{tabelado}} (0,95;3;15) = 3,29$; $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}} = 19$

Com a razão dos valores (regressão/total), apresentado na soma dos quadrados, tem-se o coeficiente de determinação do modelo (R^2), correspondendo a 0,9296. Isto significa que a percentagem de variação explicada pelo modelo é de 92,69% e a máxima explicável é de 99,91%. Quanto mais próximo de 100%, melhor é o ajuste do modelo às respostas.

Através da razão das médias quadráticas (regressão/resíduos), apresentadas na análise de variância, obteve-se o $F_{\text{calculado}}$, que foi comparado com o F_{tabelado} , no nível de

confiança de 95%. Neste caso, o modelo é estatisticamente aceito se $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$. BARROS NETO *et al.* (2007) consideram como uma regra prática para avaliar se o modelo é aceitável, quando o valor de $F_{\text{calculado}}$ é pelo menos 3 vezes o valor de F_{tabelado} . Portanto, o $F_{\text{calculado}}$ corresponde à 19 vezes o F_{tabelado} , indicando que o modelo é aceito.

Através da superfície de resposta foi possível evidenciar a região ótima para o melhor rendimento de MAG na glicerólise química do óleo de girassol. Observa-se na Figura 4.6 e na Figura 4.7, que há um aumento nos rendimentos de MAG (%) quando se aumenta a temperatura de reação. Para obter MAG acima de 50% é necessário que a reação de glicerólise seja conduzida a temperaturas de 200 °C, a mais alta empregada na glicerólise, independentemente do catalisador $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e da razão molar GL/TAG.

O mesmo efeito da temperatura é evidenciado na Figura 4.8, quando comparada com o tempo. Neste caso, o aumento dos rendimentos de MAG (%) também ocorre com influência do tempo de reação. Quando o tempo é reduzido, observa-se que os melhores rendimentos de MAG (%) ocorrem com o aumento da temperatura. Assim, para o menor tempo de reação admitido neste trabalho é necessário o emprego de temperatura mais alta.

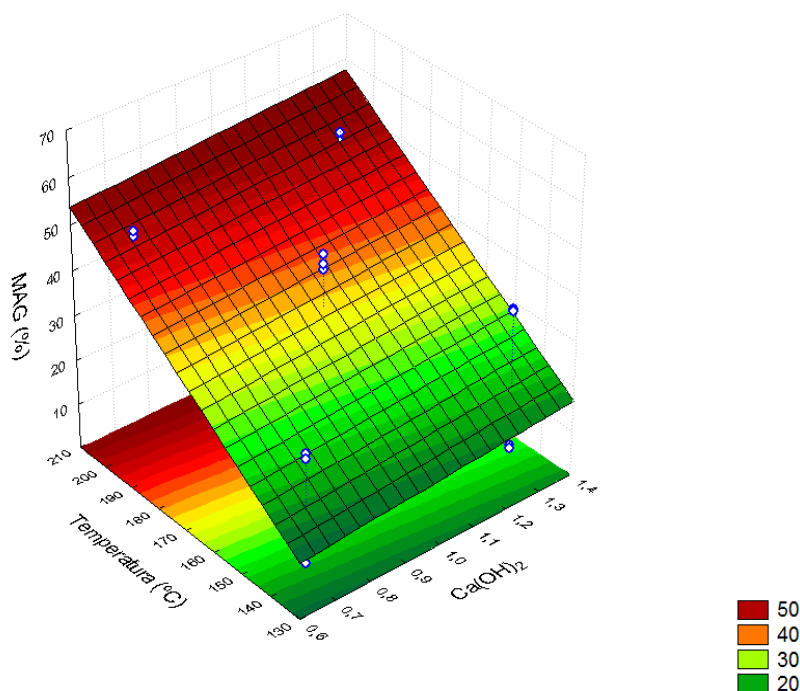


Figura 4.6. Superfície de resposta para o teor de MAG (%) obtido na glicerólise em função da temperatura (°C) e da quantidade de catalisador $\text{Ca}(\text{OH})_2$

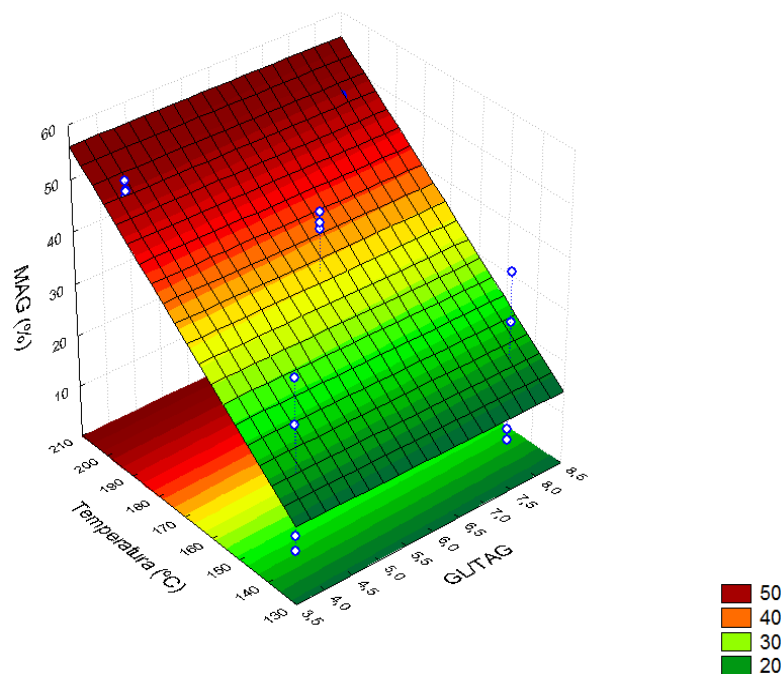


Figura 4.7. Superfície de resposta para o teor de MAG (%) obtido na glicerólise em função da temperatura (°C) e da razão GL/TAG

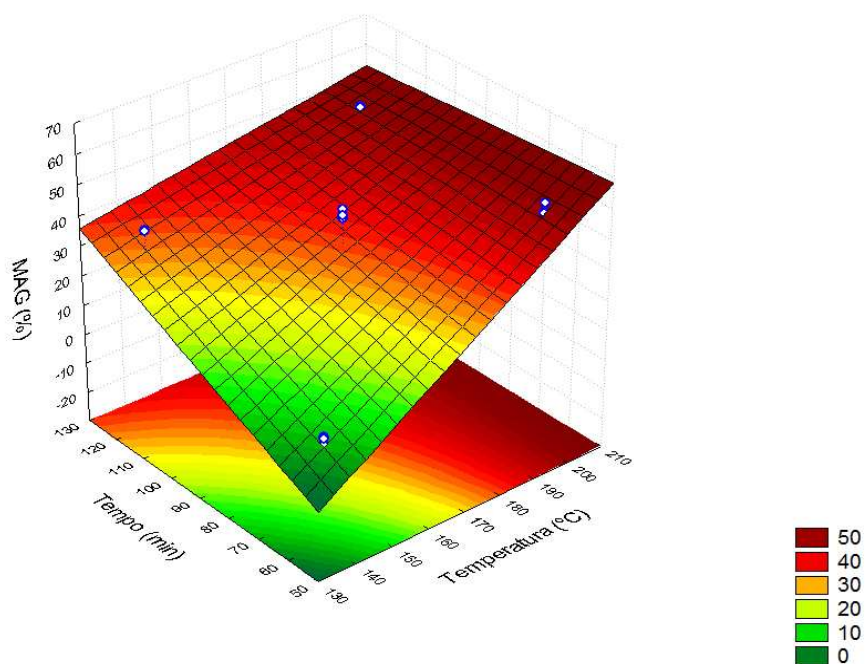


Figura 4.8. Superfície de resposta para MAG (%) obtidos da reação de glicerólise em função do tempo (min.) e temperatura (°C) de reação

Na Figura 4.9 e Figura 4.10, observa-se que há o aumento nos rendimentos de MAG (%) com o aumento do tempo. Os resultados independem da razão molar e quantidade de catalisador Ca(OH)_2 , o que corrobora com o gráfico de pareto (Figura 4.5), onde, tanto o fator quantidade de Ca(OH)_2 , quanto razão GL/TAG não apresentaram efeitos significativos para glicerólise química do óleo de girassol.

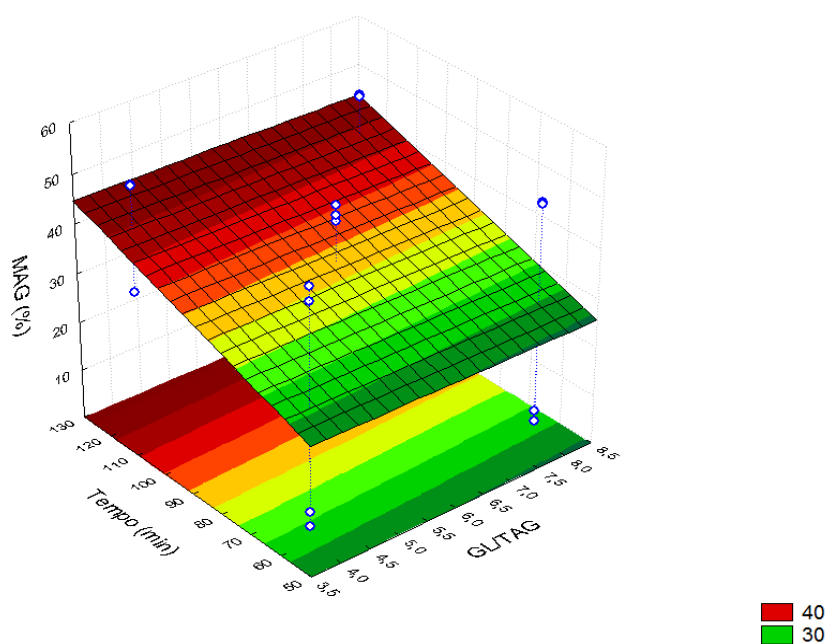


Figura 4.9. Superfície de resposta para o teor de MAG (%) obtido na glicerólise em função do tempo (min) e da razão GL/TAG

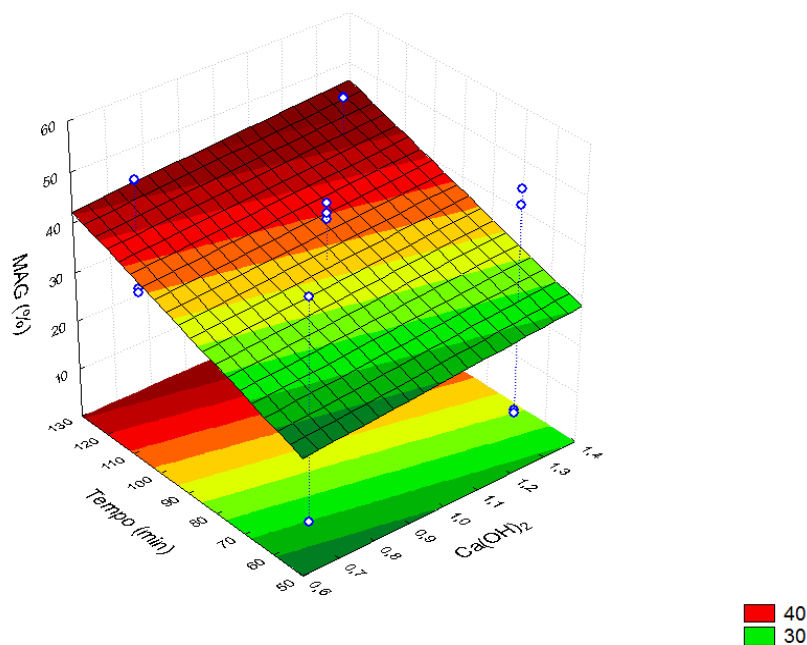


Figura 4.10. Superfície de resposta para o teor de MAG (%) obtido na glicerólise em função do tempo (min) e da quantidade de Ca(OH)_2

Através dos dados obtidos, foi possível determinar as melhores condições de glicerólise química e os efeitos significativos (temperatura e o tempo de reação) de acordo com os parâmetros estudados. A temperatura estabelecida foi de 200°C , onde a composição de MAG corresponde aproximadamente a 50% e esta de acordo com o produto comercial. Em relação aos diferentes tempos de reação estudados, foi observado que não houve grandes diferenças na composição de MAG (%) nessa temperatura. Assim, o menor tempo (60 minutos), foi aceito para glicerólise química do óleo de girassol.

Portanto, as condições ótimas para glicerólise química, neste estudo, foram: temperatura de 200°C , catalisador Ca(OH)_2 1% (m/m), razão molar (GL/TAG) igual a 4 e tempo de reação de 60 minutos.

Estas condições otimizadas foram empregadas no reator de 2L, realizando cinco bateladas. Após a homogeneização, a mistura foi caracterizada, sendo que os resultados apresentaram como composição de acilgliceróis: TAG 6,9%, DAG 42,3% e MAG 48,3%. Não foram detectados AGL e o GL correspondeu a 2,5%. Nesta etapa, o objetivo consistiu em produzir uma mistura de acilgliceróis que foi utilizada no processo de destilação molecular. Por isso, não foi realizado o “scale up”, o que não influenciou no resultado.

4.3 DESTILAÇÃO MOLECULAR

4.3.1 Destilador Molecular POPE (modelo 2” WIPED-FILM STILL)

Os primeiros testes foram realizados no destilador POPE, seguindo a experiência do laboratório LOPCA/LDPS no processo de destilação molecular. No destilador, foi verificado os fatores temperatura do evaporador e temperatura do condensador. Inicialmente, com a temperatura do evaporador programada a 80°C e mantida por um tempo, não houve produto na corrente de destilado, ou seja, não houve processo de separação. Aumentou-se, então, a temperatura do evaporador para 90°C, onde ocorreu à obtenção de produto na corrente de destilado e dessa maneira, esta temperatura foi definida como o ponto mais baixo estudado no processo de destilação molecular.

Repetiu-se o procedimento com um ponto intermediário (155°C) para fins de pesquisa e, em seguida, foi aplicada a temperatura de evaporador de 220°C, a mais alta permitida pelo destilador. Para estas condições de temperatura do evaporador, o material obtido na corrente de destilado e resíduo, foi pesado e analisado em função da % de destilação.

De acordo com SANTOS (2005), tem-se um processo de destilação molecular eficiente para estudo, quando a % de destilação corresponde aos limites de 5 a 95% e o vácuo no sistema deve atingir 1×10^{-3} mbar. Como observado na Tabela 4.7, sob temperatura do evaporador de 90°C, obteve-se no destilado de 3,96%, estando de acordo com o aceite para o processo de destilação molecular. Quando a temperatura foi de 220°C, obteve-se somente 47,6%, sendo um valor abaixo do limite de 95% e não aceite para o estudo. O processo de estabilização da pressão foi dificultada devido a vazamentos entre as junções do equipamento, resultando em pressão no sistema em torno de 2×10^{-2} mbar.

Com estas condições, não foi possível atingir a % destilação molecular necessária neste equipamento. A temperatura do evaporador acima de 220°C não foi estudada, devido esta ser a temperatura limite das palhetas de teflon do destilador. As palhetas são responsáveis pela homogeneização da amostra na superfície do evaporador. Assim, no destilador molecular POPE não foram realizados estudos mais aprofundados para separação de MAG dos demais constituintes deste material.

As % de destilação para corrente de destilado e resíduo foram obtidos pela Equação 4.2 e 4.3.

$$\% \text{ Destilado} = \frac{\text{Massa Destilado}}{\text{Massa Destilado} + \text{Massa Resíduo}} \times 100 \quad (4.2)$$

$$\% \text{ Resíduo} = \frac{\text{Massa Resíduo}}{\text{Massa Destilado} + \text{Massa Resíduo}} \times 100 \quad (4.3)$$

Tabela 4.7. As % das correntes de destilado e resíduo nas temperaturas estudadas

<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Massa (g)</i>		<i>% de destilação</i>	
	Destilado	Resíduo	Destilado	Resíduo
90	3,29	92,81	3,96	96,04
155	7,03	51,25	11,00	89
220	39,50	43,52	47,6	52,4

Os resultados também são apresentados para a composição de acilgliceróis, e GL nas duas correntes do processo (Tabela 4.8). Na temperatura de 90°C obteve-se uma quantidade de GL equivalente a 95,6%. Devido o GL apresentar menor massa molar, este evapora primeiro que os acilgliceróis. Com a temperatura do evaporador a 155°C, obteve-se 80,5% de MAG concentrado, representando uma boa separação de MAG. Entretanto, são necessárias destilações sucessivas, consistindo, inicialmente, em uma primeira destilação para remoção do GL a temperatura mais baixa (90°C) e outra para concentração de MAG. Possivelmente para obter concentrados de MAG acima de 90% na corrente destilado, a temperatura do evaporador deve ser mais alta que 155°C. Observou-se, também, que na temperatura limite de 220°C, houve uma redução no concentrado de MAG no destilado. Isto significa que, nessa temperatura, MAG e outros acilgliceróis começam a evaporar ao mesmo tempo.

Tabela 4.8. Composição de acilgliceróis, AGL e GL nas correntes de destilado e resíduo das temperaturas estudadas

<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Composição (%)</i>									
	Destilado (%)					Resíduo (%)				
	TAG	DAG	MAG	AGL	GL	TAG	DAG	MAG	AGL	GL
90	0,6	0,2	3,6	nd	95,6	7,3	43,9	47,4	nd	1,3
155	0,2	1,9	80,5	nd	17,5	8,3	47,1	44,5	nd	nd
220	1,2	9,3	79,7	nd	9,8	31,9	61,6	6,4	nd	nd

TAG: triacilgliceróis; DAG: diacilgliceróis; MAG: monoacilgliceróis; AGL: ácidos graxos livres; GL: glicerol; nd: não detectado.

4.3.2 Destilador Molecular UIC-GmbH (modelo KDL 5)

No destilador UIC, iniciou-se os testes com a temperatura do evaporador a 90°C, estabelecida no primeiro estudo com o destilador POPE e a pressão no sistema de 1×10^{-3} mbar. Para avaliar o ponto mais alto do estudo, foi empregada a temperatura do evaporador a 270°C. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.9, a 90°C obteve-se um produto de destilado de 4,15% e a 270°C o produto de destilado correspondeu a 99,63%. De acordo com SANTOS (2005), a % de destilação apresentou valores aceitáveis para estudo eficiente do processo destilação molecular. Devido o destilador UIC apresentar a % de destilação adequada e pressão constante de 1×10^{-3} mbar, que favorece o processo de separação dos componentes (mistura de acilgliceróis), este foi escolhido para o estudo de concentração de MAG.

O estudo das melhores condições do processo de destilação molecular foi conduzido em duas etapas. Inicialmente, foi aplicado um planejamento de experimento fatorial 2^3 , para avaliar a primeira condição de operação do destilador molecular e mapear a região ótima para obter GL no destilado. Em seguida, foi aplicado o planejamento de experimento fatorial 2^2 , para o estudo de concentração de MAG. Nesta segunda etapa, foram utilizados os produtos obtidos na corrente de resíduo da primeira etapa de destilação molecular.

Tabela 4.9. As % das correntes de destilado e resíduo nas temperaturas estudadas

<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Massa (g)</i>		<i>% de destilação</i>	
	Destilado	Resíduo	Destilado	Resíduo
90	1,97	45,46	4,15	95,85
270	48,06	0,18	99,63	0,37

4.3.2.1 Primeira destilação molecular: planejamento fatorial 2³

Na Tabela 4.10 apresenta-se a % destilação, referente aos resultados do planejamento fatorial 2³. A composição de acilgliceróis e GL nas correntes de destilado e resíduo de cada experimento é apresentada na Tabela 4.11 e Tabela 4.12.

Tabela 4.10. Resultados da % de destilado e % de resíduo do planejamento fatorial 2³ da primeira destilação molecular

<i>Ensaio</i>	<i>Q</i> (mL/min)	<i>Fatores</i>			<i>% de destilação</i>	
		<i>TEV</i> (°C)	<i>TC</i> (°C)		<i>Destilado</i>	<i>Resíduo</i>
1	10	90	40		4,5	95,5
2	20	90	40		4,7	95,4
3	10	270	40		98,2	1,9
4	20	270	40		99,7	0,3
5	10	90	70		5,8	94,2
6	20	90	70		5,2	94,8
7	10	270	70		93,7	6,3
8	20	270	70		93,2	6,8
PC	15	180	55		54,12	45, 88
PC	15	180	55		54,96	45,04
PC	15	180	55		58,82	41,18

Q: vazão de alimentação; TEV: temperatura do evaporador; TC: temperatura do condensador;

PC: pontos centrais

Na corrente de destilado, a concentração de MAG aumentou cerca de 48% quando a temperatura do evaporador subiu de 90°C para 270°C (Tabela 4.11). Este resultado

confirma a influência desse fator no processo de separação de acilgliceróis. Quando avaliada a composição de MAG no ponto central na temperatura do evaporador de 180°C, a concentração de MAG correspondeu em torno de 60%, sendo maior do que na temperatura do evaporador a 270°C. Conclui-se que na temperatura mais alta, todos os componentes da mistura começam a evaporar e, dessa maneira, reduz proporcionalmente a concentração de MAG (%). Para a vazão de alimentação, observou-se um pequeno aumento na concentração de MAG, quando a vazão foi de 20 (mL/min). Com a temperatura do condensador mais alta (70°C) a concentração de MAG também teve um pequeno aumento.

Em relação ao GL na corrente destilado, este correspondeu em torno de 95% sob temperatura do evaporador de 90°C. Isto se deve a menor massa molar da molécula de GL quando comparada com a dos acilgliceróis. Assim, o GL tende a evaporar primeiro sob temperatura do evaporador mais baixa. A vazão de alimentação de 10 (mL/min.) e temperatura do condensador de 40°C obteve-se um pequeno aumento no teor de GL.

Tabela 4.11. Planejamento Fatorial 2^3 da primeira destilação e a composição da corrente de destilado

<i>Ensaio</i>	<i>Fatores</i>			<i>Composição %</i>			
	<i>Q (mL/min)</i>	<i>TEV (°C)</i>	<i>TC (°C)</i>	<i>TAG</i>	<i>DAG</i>	<i>MAG</i>	<i>GL</i>
1	10 (-1)	90 (-1)	40 (-1)	0,39	0,92	1,70	97,00
2	20 (+1)	90 (-1)	40 (-1)	0,47	1,35	2,53	95,66
3	10 (-1)	270 (+1)	40 (-1)	10,26	35,89	49,45	4,40
4	20 (+1)	270 (+1)	40 (-1)	9,13	36,52	49,39	4,96
5	10 (-1)	90 (-1)	70 (+1)	0,61	2,03	3,36	94,00
6	20 (+1)	90 (-1)	70 (+1)	0,89	2,42	3,64	93,05
7	10 (-1)	270 (+1)	70 (+1)	9,55	35,43	51,76	3,25
8	20 (+1)	270 (+1)	70 (+1)	8,78	36,08	51,19	3,95
PC	15 (0)	180 (0)	55 (0)	4,78	27,46	60,19	7,56
PC	15 (0)	180 (0)	55 (0)	4,20	25,94	60,69	8,18
PC	15 (0)	180 (0)	55 (0)	4,66	26,70	60,50	8,14

Q: vazão de alimentação; TEV: temperatura do evaporador; TC: temperatura do condensador; TAG: triacilgliceróis; DAG: diacilgliceróis; MAG: monoacilgliceróis; GL: glicerol; nd: não detectado; PC: pontos centrais.

Tabela 4.12. Planejamento Fatorial 2³ da primeira destilação e a composição da corrente de resíduo

<i>Ensaíos</i>	<i>Fatores</i>			<i>Composição (%)</i>			
	<i>Q (mL/min)</i>	<i>TEV (°C)</i>	<i>TC (°C)</i>	<i>TAG</i>	<i>DAG</i>	<i>MAG</i>	<i>GL</i>
1	10 (-1)	90 (-1)	40 (-1)	7,47	44,00	48,54	nd
2	20 (+1)	90 (-1)	40 (-1)	7,04	43,93	49,03	nd
3	10 (-1)	270 (+1)	40 (-1)	45,79	31,93	21,12	1,16
4	20 (+1)	270 (+1)	40 (-1)	36,85	38,40	22,21	2,54
5	10 (-1)	90 (-1)	70 (+1)	7,97	44,35	47,68	nd
6	20 (+1)	90 (-1)	70 (+1)	7,64	44,01	48,36	nd
7	10 (-1)	270 (+1)	70 (+1)	34,86	32,25	30,10	2,79
8	20 (+1)	270 (+1)	70 (+1)	37,99	31,86	27,99	2,16
PC	15	180	55	19,85	62,71	17,44	nd
PC	15	180	55	14,69	66,99	18,32	nd
PC	15	180	55	12,57	68,92	18,52	nd

Q: vazão de alimentação; TEV: temperatura do evaporador; TC: temperatura do condensador; TAG: triacilgliceróis; DAG: diacilgliceróis; MAG: monoacilgliceróis; GL: glicerol; nd: não detectado; PC: pontos centrais.

A concentração de MAG na corrente de resíduo (Tabela 4.12) correspondeu em torno de 47% e 49% sob temperatura do evaporador de 90°C e o GL não foi detectado na maioria dos ensaios. Para variável vazão de alimentação e temperatura do condensador não houve diferença significativa para o aumento na concentração de MAG.

Portanto, verificou-se que nas variáveis estudadas no planejamento não foi possível obter concentrados de MAG com maior pureza, havendo a necessidade de destilações sucessivas sob diferentes condições de operação do destilador molecular. Primeiramente, usando a temperatura mais baixa de 90°C para remover GL na corrente de destilado e, em seguida, utilizando temperatura mais alta para a concentração dos MAG (segunda destilação molecular). Por isto, os resultados da primeira destilação foram analisados em função da variável de resposta GL no destilado.

Através do gráfico de Pareto (Figura 4.11), verificam-se os fatores e interações com efeitos significativos ($p < 0,05$), os quais estão à direita de uma linha tracejada. Sabendo-se

que os efeitos a esquerda dessa linha não são significativos estatisticamente, possuem efeitos significativos para obtenção de GL no destilado os fatores: temperatura do evaporador (TEV) e temperatura do condensador (TC). A vazão de alimentação (Q) e as interações dos fatores não apresentaram efeito significativo.

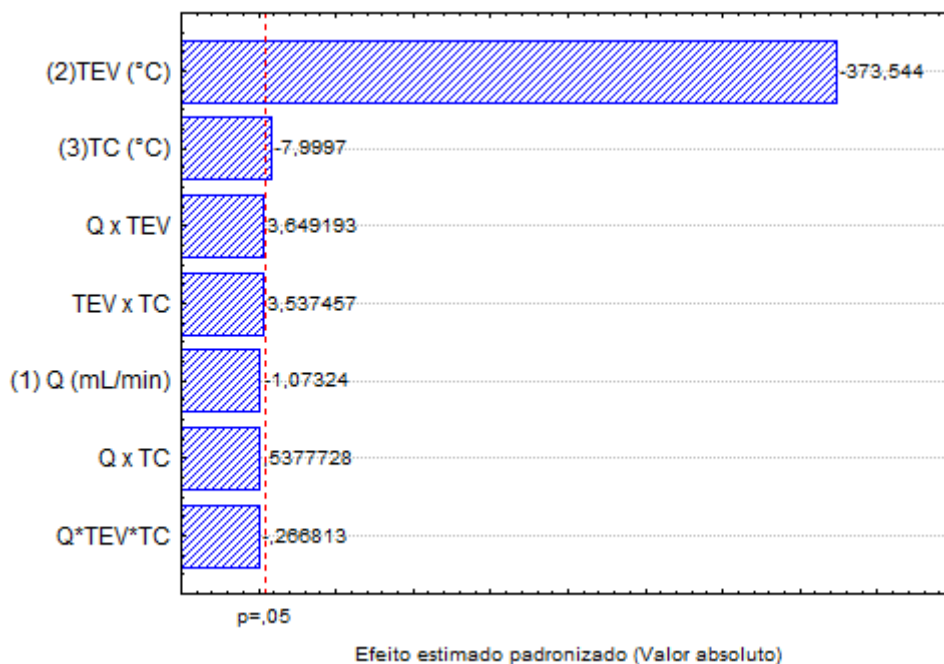


Figura 4.11. Gráfico de Pareto dos efeitos estimados para a remoção de GL na corrente de destilado

A Tabela 4.13 mostra os termos: erro, t , p -value, limites de confiança e coeficiente de regressão, apenas para os efeitos significativos: temperatura do evaporador e temperatura do condensador. Os dados do coeficiente de regressão foram utilizados para obter o modelo reduzido para a resposta teor de GL (%) na corrente de destilado.

Tabela 4.13. Efeitos significativos para a resposta teor de GL (%) na corrente de destilado da primeira destilação molecular

	<i>Efeitos</i>	<i>Erro</i>	<i>t(2)</i>	<i>p</i>	<i>-95,%</i>	<i>+95,%</i>	<i>Coeficiente de regressão</i>
Média	38,196	0,1036	368,5706	0,00001	37,750	38,641	132,5468
TEV (°C)	-90,786	0,2430	-373,5436	0,00001	-91,832	-89,740	-0,5044
TC (°C)	-1,944	0,2430	-7,9997	0,01527	-2,990	-0,898	-0,0648

O modelo reduzido (Equação 4.4) foi obtido para a resposta teor de GL utilizando somente os fatores com efeitos significativos. Para os cálculos foram utilizados os valores reais dos níveis dos fatores e o modelo foi validado através da análise de variância na Tabela 4.14.

$$GL \text{ Destilado (\%)} = 132,5468 - (0,5044 \times TEV) - (0,0648 \times TC) \quad (4.4)$$

Tabela 4.14. Análise de Variância (ANOVA) para remoção de GL na corrente de destilado da primeira destilação molecular

<i>Fonte de Variação</i>	<i>Soma dos Quadrados</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>Média Quadrática</i>	<i>F_{calculado}</i>	<i>R²</i>
Regressão	16491,87	2	8145,933	17,48	0,8137
Resíduo	3774,93	8	471,866		
Falta de ajuste	3774,69	6	629,115	5325,27	
Erro puro	0,24	2	0,118		
Total	20266,79	10			

$$F_{\text{tabelado}}(0,95;2;8) = 4,46; F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}} = 3,92$$

Através da análise de variância (Tabela 4.14), obteve-se a variação explicada pelo modelo de 81,37% e máxima de 100% e a relação entre o $F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado} foi de 3,92, indicando que o modelo é aceitável.

Através da superfície de resposta foi possível evidenciar a região ótima para a resposta teor de GL (%) na corrente de destilado. A superfície de resposta também auxilia na visualização do efeito dos fatores, tornando possível estabelecer a melhor condição para a primeira destilação molecular.

De acordo com a superfície de resposta (Figura 4.12), o teor de GL (%) na corrente de destilado tende a aumentar com a temperatura do evaporador mais baixa, sendo independente da temperatura do condensador. Os teores mais altos são indicados em vermelho.

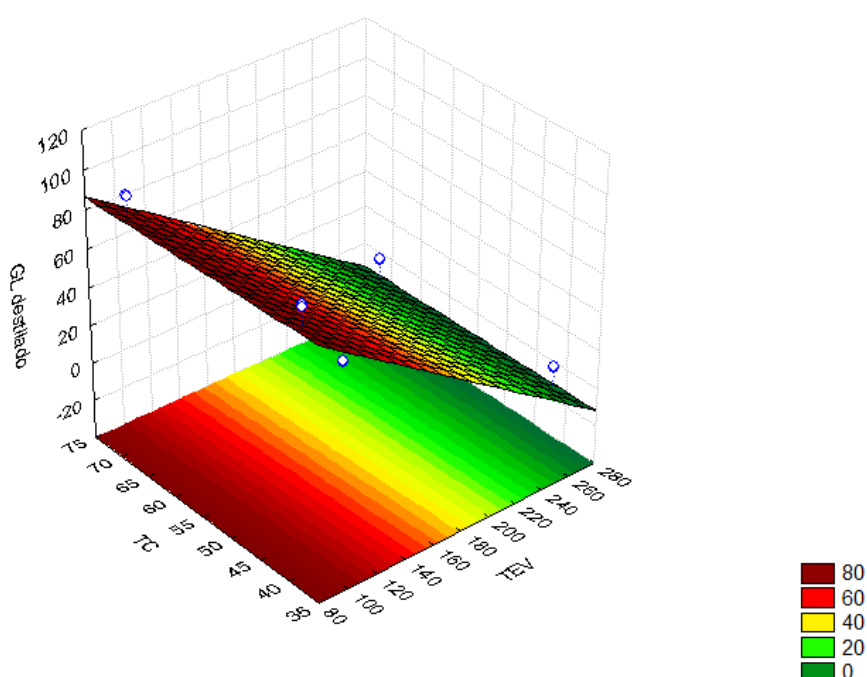


Figura 4.12. Superfície de resposta para remoção de GL (%) na corrente de destilado em função da temperatura do evaporador (TEV) e temperatura do condensador (TC)

Como observado, a temperatura do evaporador foi a variável mais importante no processo de destilação. A vazão de alimentação não apresentou efeito significativo para os valores estudados. No entanto, reporta-se na literatura (FREGOLENTE *et al.*, 2006; TOVAR *et al.*, 2010) que tanto a vazão, quanto a temperatura do evaporador são variáveis

importantes nos processos de destilação molecular. Possivelmente, o efeito não significativo da vazão, deve-se as características do sistema em estudo: MAG de óleo de girassol e o destilador molecular de filme descendente agitado, utilizado para concentrar MAG.

TOVAR *et al.* (2010), utilizando o destilador molecular centrífugo, realizaram estudos das variáveis vazão de alimentação entre 1,5 - 4,5 e temperatura do evaporador entre 60 - 120°C para concentrar citral do óleo de capim limão. Os resultados mostram que a concentração de citral na corrente de destilado é favorecida com o aumento da vazão mais alta e temperatura do evaporador mais baixa. Com a temperatura do evaporador mais alta, a concentração de citral aumenta com a vazão mais baixa e diminui com a vazão mais alta, devido ao menor tempo de residência do material na superfície do evaporador.

FREGOLENTE (2006) evidenciou o mesmo efeito destas variáveis em relação à concentração de MAG no destilado, quando utilizou o destilador molecular centrífugo. As variáveis foram estudadas em dois planejamentos fatoriais. A vazão de estudo foi entre 6,5 – 13,5 (mL/min) e temperatura do evaporador entre 122 – 285°C. De acordo com o autor, para maximizar MAG na corrente de destilado, a temperatura do evaporador deve ser a mais alta e vazão a mais baixa nas condições estudadas.

A função *desirability* do *software* Statistica 7.0 (Figura 4.13), foi utilizada para prever as condições onde as respostas de interesse ocorressem, ou seja, alto teor de GL (%) na corrente de destilado e alto teor de MAG (%) na corrente de resíduo. Os resultados mostraram que esta condição é alcançada quando se emprega temperatura do evaporador a 90°C, temperatura do condensador a 40°C e vazão de alimentação de 20 mL/min. Devido à vazão de alimentação não apresentar efeito significativo e a escassez de material optou-se por uma vazão de 15 mL/min, sendo esta aplicada para as condições de operação da primeira destilação molecular.

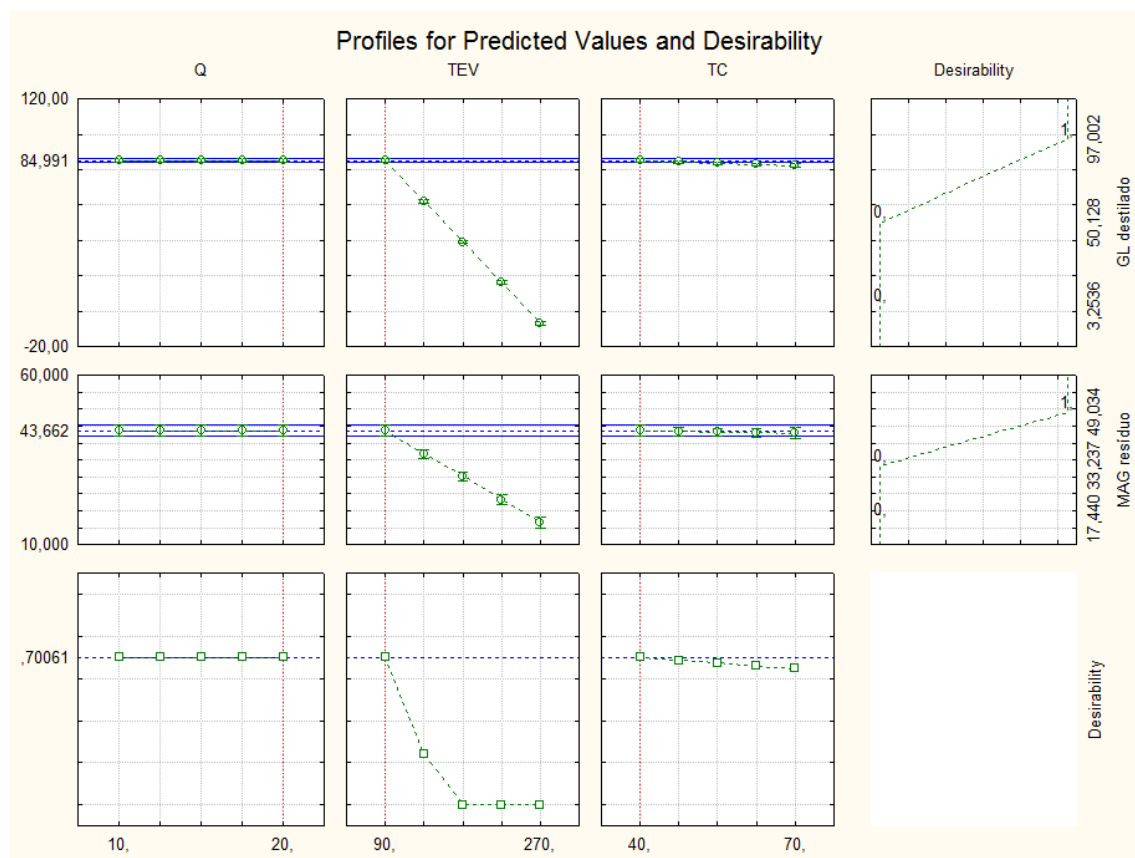


Figura 4.13. Função *Desirability* indicando os valores das variáveis independentes (vazão de alimentação, temperatura do evaporador e da temperatura do condensador) a fim de obter as respostas desejadas (alto teor de GL no destilado e de MAG no resíduo)

A primeira destilação foi conduzida de acordo com estas condições (TEV: 90°C, TC: 40°C e Vazão: 15 mL/min) e o material da corrente de resíduo serviu de alimentação para a segunda destilação molecular. A composição do material da corrente de destilado e resíduo apresenta-se na Tabela 4.15.

Tabela 4.15. Composição do material obtido na corrente de destilado e resíduo da primeira destilação molecular

	TAG (%)	DAG (%)	MAG (%)	GL (%)
Destilado	nd	nd	0,46	99,54
Resíduo	7,20	43,76	47,60	1,44

TAG: triacilgliceróis; DAG: diacilgliceróis; MAG: monoacilgliceróis; GL: glicerol; nd: não identificado.

4.3.2.2 Segunda destilação molecular: planejamento fatorial 2²

Após a primeira destilação, o material da corrente de resíduo foi submetido à segunda destilação para o estudo de concentração de MAG na corrente de destilado. Foram estudadas as variáveis: Temperatura do evaporador e temperatura do condensador. A vazão de alimentação foi mantida com 15 mL/min. A Tabela 4.16 apresenta a % de destilação do planejamento 2² da segunda destilação.

Tabela 4.16. Resultados da % de destilado e % de resíduo do planejamento fatorial 2² da segunda destilação molecular

<i>Ensaio</i>	<i>Fatores</i>		<i>% de destilação</i>	
	<i>TEV (°C)</i>	<i>TC (°C)</i>	<i>Destilado</i>	<i>Resíduo</i>
1	110	45	0,02	99,98
2	170	45	30,0	70,0
3	110	66	83,4	16,6
4	170	66	30,2	69,8
5	97,7	55,5	1,3	98,7
6	182,3	55,5	47,6	52,4
7	140	40,7	6,5	93,5
8	140	70,3	4,8	95,2
PC	140	55,5	5,7	94,3
PC	140	55,5	6,3	93,7
PC	140	55,5	5,0	95,0

TEV: temperatura do evaporador; TC: temperatura do condensador; *PC: média da duplicata dos pontos centrais

A composição de acilgliceróis e GL nas correntes de destilado e de resíduo são apresentadas na Tabela 4.17 e na Tabela 4.18, respectivamente. Percebe-se que com a temperatura do evaporador a 170°C, a separação de MAG dos DAG e TAG, mostrou-se mais eficiente, obtendo concentração de 82% de MAG na corrente de destilado e 25% na corrente de resíduo. No ponto axial, houve uma redução no teor de MAG, correspondendo a 76,4% com a temperatura de 182,3°C.

A variável temperatura do condensador não apresentou diferenças significativas no teor de MAG. No entanto, no ponto axial, com temperatura de 70,3°C houve uma redução no teor de MAG e aumento no teor de GL. Conclui-se que nessa temperatura o GL condensa mais facilmente do que nas temperaturas do condensador mais baixas que 70,3° estudada no planejamento.

Tabela 4.17. Planejamento Fatorial 2² da segunda destilação molecular e a composição da corrente de destilado

<i>Ensaio</i>	<i>Fatores</i>		<i>Composição (%)</i>			
	<i>TEV (°C)</i>	<i>TC (°C)</i>	<i>TAG</i>	<i>DAG</i>	<i>MAG</i>	<i>GL</i>
1	110 (-1)	45 (-1)	nd	0,3	1,3	98,4
2	170 (+1)	45 (-1)	2,0	12,6	82,6	2,8
3	110 (-1)	66 (+1)	nd	nd	1,0	99,0
4	170 (+1)	66 (+1)	3,1	13,4	82,3	1,1
5	97,7 (-1,41)	55,5 (0)	2,7	15,0	22,3	60,1
6	182,3 (1,41)	55,5 (0)	2,8	14,5	76,4	6,2
7	140 (0)	40,69 (-1,41)	3,8	22,5	59,8	13,9
8	140 (0)	70,3 (+1,41)	1,7	10,0	14,8	73,5
PC	140 (0)	55,5 (0)	5,0	30,2	59,0	5,7
PC	140 (0)	55,5 (0)	4,8	27,1	62,3	5,9

TEV: temperatura do evaporador; TC: temperatura do condensador; TAG: triacilgliceróis; DAG: diacilgliceróis; MAG: monoacilgliceróis; GL: glicerol; nd: não detectado; PC: pontos centrais.

Observa-se na corrente de resíduo que o teor de DAG correspondeu a 60% quando a temperatura do evaporador foi de 170°C, sendo independente da temperatura do condensador. Através destas condições, obteve-se MAG concentrado na corrente destilado e uma corrente de resíduo rica em DAG, ambos com importância na aplicação industrial. Os DAG ainda poderão ser submetidos a outra destilação molecular para obter concentrações mais altas.

Tabela 4.18. Planejamento Fatorial 2² da segunda destilação molecular e a composição da corrente de resíduo

<i>Ensaio</i>	<i>Fatores</i>		<i>Composição (%)</i>			
	<i>TEV (°C)</i>	<i>TC (°C)</i>	<i>TAG</i>	<i>DAG</i>	<i>MAG</i>	<i>GL</i>
1	110 (-1)	45 (-1)	7,0	42,5	48,5	2,0
2	170 (+1)	45 (-1)	13,8	60,6	23,6	2,0
3	110 (-1)	66 (+1)	7,2	43,9	48,1	0,9
4	170 (+1)	66 (+1)	12,3	59,9	26,6	1,3
5	97,7 (-1,41)	55,5 (0)	7,3	42,4	48,0	2,4
6	182,3 (1,41)	55,5 (0)	17,8	66,7	13,2	2,3
7	140 (0)	40,69 (-1,41)	7,7	46,1	45,0	1,3
8	140 (0)	70,3 (+1,41)	7,4	44,4	46,7	1,5
PC	140 (0)	55 (0)	7,4	45,4	46,0	1,2
PC	140 (0)	55 (0)	7,8	45,3	45,8	1,1

TEV: temperatura do evaporador; TC: temperatura do condensador; TAG: triacilgliceróis; DAG: diacilgliceróis; MAG: monoacilgliceróis; GL: glicerol; PC*: média da duplicata dos pontos centrais.

Os efeitos dos fatores da segunda destilação foram analisados através do gráfico de Pareto (Figura 4.14) em função da resposta teor de MAG na corrente de destilado. Observa-se que somente a temperatura do evaporador apresentou efeito significativo ($p < 0,05$).

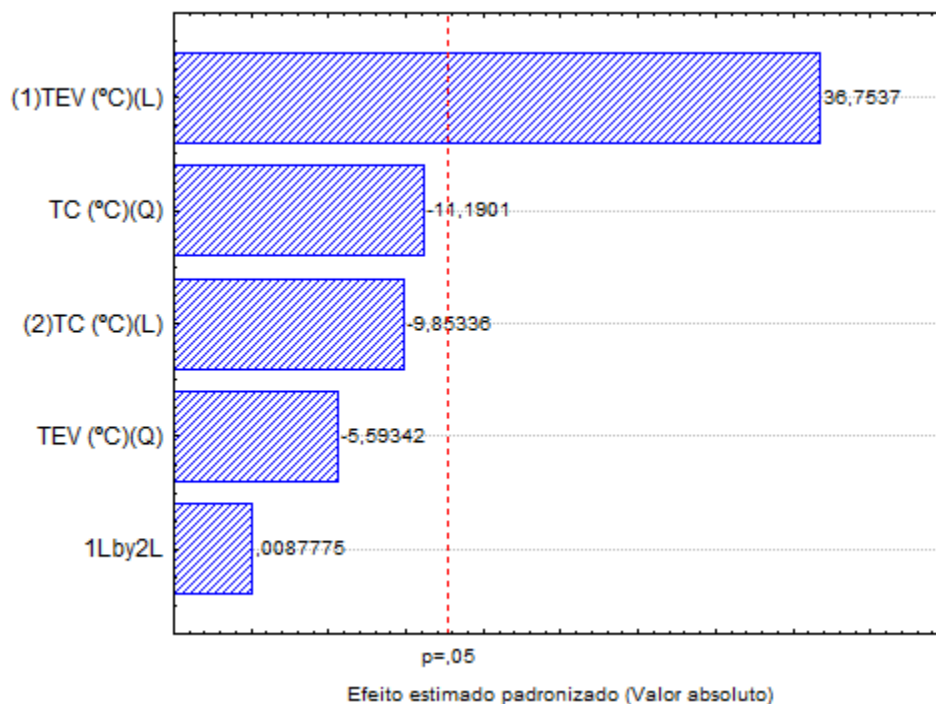


Figura 4.14. Gráfico de Pareto dos efeitos estimados para a concentração de MAG na corrente de destilado da segunda destilação molecular

A Tabela 4.19 apresenta o erro puro, o valor de t , p -value, os limites de confiança e o coeficiente de regressão, somente para o efeito significativo: TEV. Os dados do coeficiente de regressão foram utilizados para obter o modelo reduzido para a resposta teor de MAG (%) na corrente de destilado.

Tabela 4.19. Efeitos significativos para a resposta teor de GL (%) na corrente de destilado da segunda destilação molecular

	<i>Efeitos</i>	<i>Erro</i>	<i>t(2)</i>	<i>p</i>	<i>-95,%</i>	<i>+95,%</i>	<i>Coeficiente de regressão</i>
Média	46,186	0,728	63,426	0,010	36,933	55,438	-93,660
TEV (°C)	59,934	1,631	36,754	0,017	39,214	80,654	0,999

O modelo reduzido (Equação 4.5) foi obtido para a resposta teor de MAG (%) na corrente de destilado, utilizando somente os fatores com efeitos significativos. Para os

cálculos foram utilizados os valores reais dos níveis dos fatores e o modelo foi validado através da análise de variância na Tabela 4.20.

$$MAG \text{ Destilado (\%)} = -93,660 + (0,999 \times TEV) \quad (4.5)$$

Tabela 4.20. Análise de Variância (ANOVA) para concentração de MAG na corrente de destilado da segunda destilação molecular

<i>Fonte de Variação</i>	<i>Soma dos Quadrados</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>Média Quadrática</i>	<i>F_{calculado}</i>	<i>R²</i>
Regressão	7162,81	1	7162,812	21,98	0,7332
Resíduo	2606,83	8	325,854		
Falta de ajuste	2601,53	7	371,647	70,09	
Erro puro	5,30	1	5,303		
Total	9769,64	9			

$F_{\text{tabelado}} (0,95;1;8) = 5,32$; $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}} = 4,13$

Através da análise de variância (Tabela 4.20) utilizada para validar o modelo proposto, obteve-se a variação explicada pelo modelo de 73,32% e máxima de 99,95%. A relação entre o $F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado} foi de 4,13, indicando que o modelo é aceito.

Na superfície de resposta (Figura 4.15), observa-se que a condição temperatura do condensador (55°C) e temperatura do evaporador a partir de 170°C mostra-se favorável para obtenção de concentrados de MAG acima de 80% na corrente de destilado. Portanto, se o interesse for MAG acima de 90%, seria necessário um novo planejamento fatorial, empregando temperatura do evaporador mais alta, deslizando na superfície de resposta a fim de localizar a região ótima em função da variável de resposta MAG na corrente de destilado.

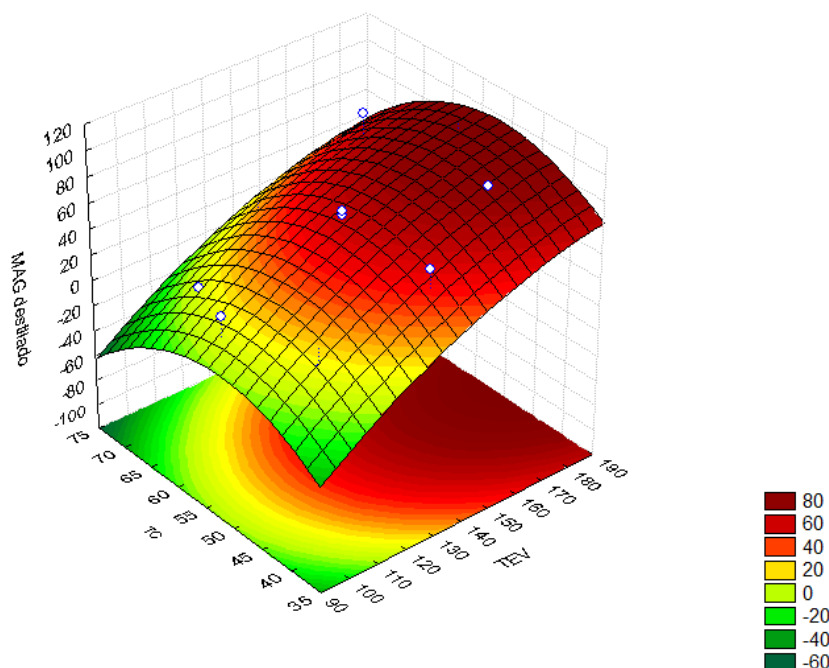


Figura 4.15. Superfície de resposta para a concentração de MAG na corrente de destilado em função das variáveis: temperatura do evaporador e do condensador

Na função *desirability* do *software* Statistica 7.0, foi considerado o alto teor de MAG (%) na corrente de destilado e alto teor de DAG (%) na corrente de resíduo (Figura 4.16). Os resultados mostraram que esta condição é alcançada quando se emprega temperatura do evaporador a 182,3°C e temperatura do condensador a 62,9°C.

Nessa condição obteve-se MAG com teor 82,6%, sendo igual ao obtido experimentalmente com a temperatura do evaporador de 170°C. Assim, considerou-se nesse trabalho a condição com a máxima concentração de 82% de MAG na corrente de destilado, empregando temperatura do evaporador de 170°C e temperatura do condensador de 45°C.

FREGOLENTE (2006) realizou quatro etapas de destilação para obter MAG concentrado na corrente de destilado. Somente a primeira etapa foi baseada em dados obtidos através do planejamento fatorial. Neste, o valor previsto para a concentração de MAG foi de 83,3%. As etapas seguintes foram realizadas através de processos de refinamento para obter altas concentrações de MAG. Na primeira destilação empregando temperaturas do evaporador de 250°C, obteve-se 82,6% de MAG no resíduo. A segunda destilação foi conduzida com temperatura de 170°C e obteve-se 90% de MAG no resíduo.

Outras duas etapas foram realizadas para purificação e concentração de MAG a temperaturas de 170 e 250 °C.

Neste trabalho, apenas duas destilações foram realizadas para obter concentrados de MAG com teor de 82%, ou seja, com a metade das etapas de destilação obteve-se apenas 8% a menos de MAG. A metodologia empregada, também, privilegiou as características de qualidade do MAG rico em ácidos graxos insaturados. Temperaturas muito elevadas poderiam degradar estes componentes, ocasionando cor escura e odor desagradável nos MAG.

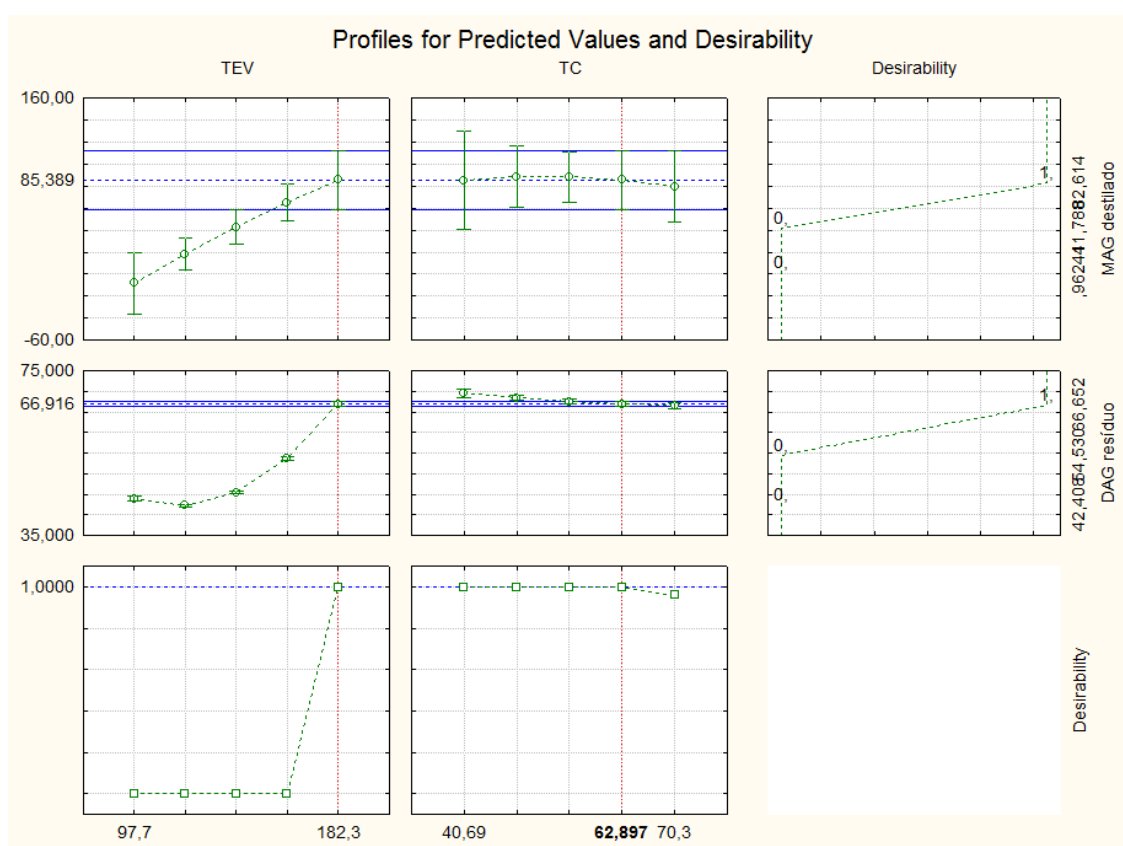


Figura 4.16. Função *Desirability* indicando os valores das variáveis independentes (temperatura do evaporador e temperatura do condensador) a fim de obter as respostas desejadas (alto teor de MAG no destilado e alto teor de DAG no resíduo)

A composição de ácidos graxos após os processos de destilação molecular é apresentada na Tabela 4.21. Os resultados mostram que não houve perdas do ácido oléico e

linoléico dos MAG obtidos na destilação molecular, quando comparado com os apresentados no óleo de girassol (35,01 e 51,94). Conclui-se que o processo envolvido para obtenção e concentração de MAG foi realizado em condição favorável, garantindo a qualidade dos MAG concentrados em relação à composição destes ácidos graxos insaturados.

Tabela 4.21. Composição de ácidos graxos da matéria-prima e das correntes ricas em acilgliceróis após processos destilação molecular

<i>Ácidos graxos</i> <i>Nomenclatura</i>	<i>Simbologia</i>	<i>Óleo de girassol</i>	<i>Resíduo</i> <i>1ª destilação</i>	<i>Destilado</i> <i>2ª destilação</i>
-	< C14	nd	nd	nd
Ácido Mirístico	C 14:0	0,07 ($\pm 0,0003$)	0,08 ($\pm 0,0043$)	0,12 ($\pm 0,0023$)
Ácido Palmítico	C 16:0	6,83 ($\pm 0,0285$)	6,34 ($\pm 0,0136$)	8,51 ($\pm 0,0412$)
Ácido Palmitoléico	C 16:1	0,34 ($\pm 0,0190$)	0,1 ($\pm 0,0013$)	0,15 ($\pm 0,0010$)
Ácido Esteárico	C 18:0	3,25 ($\pm 0,0008$)	3,21 ($\pm 0,0236$)	2,99 ($\pm 0,0093$)
Ácido Oléico	C 18:1	35,01 ($\pm 0,1037$)	36,46 ($\pm 0,0094$)	35,77 ($\pm 0,0146$)
Ácido Linoléico	C 18:2	52,35 ($\pm 0,0476$)	51,73 ($\pm 0,0697$)	51,06 ($\pm 0,0703$)
Ácido Linolênico	C 18:3	0,56 ($\pm 0,0010$)	0,44 ($\pm 0,0070$)	0,43 ($\pm 0,0031$)
Ácido Araquídico	C 20:0	0,35 ($\pm 0,0024$)	0,30 ($\pm 0,0023$)	0,19 ($\pm 0,0018$)
Ácido Eicosenóico	C 20:1	0,21 ($\pm 0,0022$)	0,22 ($\pm 0,0002$)	0,17 ($\pm 0,0241$)
Ácido Behênico	C 22:0	0,62 ($\pm 0,0088$)	0,69 ($\pm 0,0052$)	0,33 ($\pm 0,0015$)
Ácido Erúcico	C 22:1	0,03 ($\pm 0,0076$)	nd	nd
Ácido Lignocérico	C 24:0	0,26 ($\pm 0,0063$)	0,29 ($\pm 0,0018$)	0,13 ($\pm 0,0246$)

nd: não detectado, $\pm$ (desvio padrão)

De acordo com os objetivos do trabalho, foram definidas as melhores condições operacionais para a concentração de MAG, obtido em torno de 82% com apenas duas

etapas de destilação molecular, mantendo as características de ácidos graxos insaturados. Para obter concentrados de MAG com teor acima de 95%, deve-se realizar um novo planejamento para atingir essa condição ótima. Outra maneira seria processos de refinamento como proposto por FREGOLENTE (2006), realizando etapas sucessivas de destilação molecular. Por outro lado, na corrente de resíduo, obteve-se DAG em torno de 60%. Este também possui aplicação como emulsificante e pode servir como matéria-prima para estudo de concentração através da destilação molecular.

4.4 CONCLUSÕES

Diante do exposto, as etapas principais desse trabalho que envolveram a caracterização, obtenção e concentração de MAG, conclui-se que:

A caracterização por métodos físico-químicos mostrou-se importante para a determinação da qualidade do óleo de girassol e da mistura de acilgliceróis. Através da composição de ácidos graxos foi possível avaliar todo o processo para obtenção de concentrados de MAG. Os resultados obtidos nessa etapa mostraram-se de acordo as características de qualidade.

As melhores condições da glicerólise química foram alcançadas, através do planejamento de experimentos. Estas foram aplicadas em um reator de 2L, onde obteve-se 48% de MAG presentes em uma mistura de acilgliceróis e GL.

O destilador molecular UIC-GmbH, apresentou as melhores condições operacionais para os estudos de concentração de MAG. Através do conhecimento adquirido, observou-se a necessidade de duas etapas destilação molecular. A primeira destilação foi empregada para remoção de glicerol e outra para concentração de MAG. As melhores condições de operação do destilador foram determinadas através do planejamento de experimentos. Na primeira destilação, obteve-se GL com teor de 95,5% na corrente de destilado. Em seguida, utilizando como alimentação o produto da corrente de resíduo da primeira destilação, foi realizada a segunda destilação, visando à concentração de MAG. Com as melhores condições definidas os concentrados de MAG corresponderam em torno de 82% na corrente destilado.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os principais ácidos graxos do óleo de girassol são: oléico e linoléico, sendo estes compostos insaturados e sensíveis termicamente, somando em torno de 86% da composição do óleo. As demais análises realizadas também evidenciaram que o óleo de girassol está dentro dos parâmetros qualidade estabelecido para óleos refinados.

Os resultados do planejamento experimental realizado para glicerólise química mostraram que a temperatura e tempo de reação são variáveis com efeito significativo, em função da variável de resposta concentração de MAG. Observou-se uma produção de MAG entre 47 e 50% nas condições otimizadas: temperatura de 200°C, 1% de catalisador Ca(OH)_2 , razão molar GL/TAG de 4 e tempo de reação de 60 min. Estas foram aplicadas para o aumento de escala, onde obteve-se 48,3% de MAG.

Tendo como referência o óleo de girassol, a mistura de acilgliceróis, obtida na glicerólise química também se mostrou de acordo com as especificações, verificada para as características de qualidade e identidade. A composição dos principais ácidos graxos: oléico e linoléico foi mantida na mistura de acilgliceróis.

Para obtenção de concentrado de MAG, o estudo no destilador molecular de filme descendente agitado da marca POPE se limitou aos procedimentos preliminares, uma vez que houve limitações na temperatura do evaporador (máximo de 220°C) e difícil estabilização do vácuo no sistema (pressão de 2×10^{-2} mbar).

O destilador molecular de filme descendente agitado da marca UIC-GmbH apresentou melhores condições de operação para a amostra em questão, sendo este utilizado para o estudo de concentração de MAG. Foram necessárias duas etapas de destilação, consistindo a primeira na remoção de GL na corrente de destilado e a segunda destilação na concentração de MAG na corrente de destilado.

Na primeira destilação, observou-se que nos níveis estudados, apenas a temperatura do evaporador e do condensador apresentaram efeito significativo para a variável de resposta teor de GL, na corrente de destilado. As condições otimizadas desta destilação foram: temperatura do evaporador de 90°C, temperatura do condensador de 40°C e vazão de alimentação de 15 mL/min. Sendo que, nestas condições, foi possível remover em torno

de 99,5% de GL na corrente de destilado e o material da corrente de resíduo contendo acilgliceróis foi submetido à segunda destilação.

Na segunda etapa de destilação molecular, foi evidenciado, através do planejamento experimental, que somente a temperatura do evaporador apresentou efeito significativo. Obteve-se a máxima concentração de MAG na corrente de destilado (cerca de 82%), com as seguintes condições de operação com a temperatura do evaporador de 170°C e temperatura do condensador de 45 e 66°C. A vazão de alimentação foi mantida com 15 mL/min.

Dado o exposto, conclui-se que a glicerólise química do óleo de girassol nas condições estudadas produziu uma mistura de acilgliceróis com 48% de MAG e rica em ácidos graxos insaturados. Em relação à concentração destes MAG naturais, o processo de destilação mostrou-se viável para obtenção de concentrados de MAG com teor de 82%.

Como vantagem adicional, pode-se obter os demais componentes da mistura de acilgliceróis separados individualmente, uma vez que além dos MAG concentrados, tanto o glicerol removido, quanto os DAG e TAG podem ser utilizados industrialmente.

Como Sugestões para Trabalhos Futuros têm-se:

- Analisar da composição individual dos acilgliceróis por cromatografia gasosa, tanto no produto obtido na glicerólise química quanto no processo de destilação molecular.
- Caracterizar físico-quimicamente os concentrados obtidos nas duas etapas de destilação molecular em função dos MAG.
- Elaborar um novo planejamento experimental para identificar a região ótima na resposta MAG na corrente de destilado acima de 95%.
- Estudar uma terceira etapa de destilação molecular, utilizando a corrente de resíduo da segunda destilação, visando concentrar DAG.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALTENBACH, H.-J.; BERGER, M.; JAKOB, B.; IHIZANE, R.; LAUMEN, K.; LANGE, K.; MACHMULLER, G.; MULLER, S.; SCHNEIDER, M.P. Lipid modification of amino acids, carbohydrates and polyols. **Lipid Technology**, Weinheim, v. 22, n. 7, p. 155-158, 2010.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999**. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm> Acesso em: 26 de maio de 2010.

AOCS. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society**, 5th ed. Champaign: AOCS, 1998.

ARAÚJO, J.M.A. In: **Química de Alimentos**. Teoria e Prática. 2.ed. Viçosa: Editora UFV, 1999. 416p.

ARZAMENDI, G.; ARGUÍNARENA, E.; CAMPO, I.; GANDÍA, L. M. Monitoring of biodiesel production: Simultaneous analysis of the transesterification products using size-exclusion chromatography. **Chemical Engineering Journal**, v.122, n. 1-2, p. 31-40, 2006.

ASGHAR, A.; ANJUM, F. M.; ALLEN, J. C. Utilization of Dairy Byproduct Proteins, Surfactants, and Enzymes in Frozen Dough. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, London, v. 51, p. 374–382, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry (ASTM E1269), 2010.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.; BRUNS, R. **Como fazer experimentos**: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas: UNICAMP, 2007. 3^aed. 480 p.

BATISTELLA, C. B.; MORAES, E. B.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M. R. Molecular distillation process for recovering Biodiesel and carotenoids from palm oil. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, New York, v. 98-100, p. 1149-159, 2002.

BENITES, C. I. **Destilado da desodorização do óleo de soja como suplemento de vitamina E**. 151 f.. Tese (Doutorado em Alimentos e Nutrição) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

BENITES, C. I; WOLF MACIEL, M. R. **Extração e purificação de ácidos graxos, tocoferóis, fitosteróis e monoacilgliceróis através do processo de destilação molecular**. Relatório Parcial FAPESP - Processo nº 2009/09836-9. Abril 2011, 119 p.

BOCKISCH, M. **Fats and oils handbook**. Champaign: AOCS press, 1998. 838 p.

BRUIN, S. Velocity distributions in a liquid film flowing over a rotating conical surface, **Chemical Engineering Science**, v. 24, n. 11, p. 1647-1654, 1969.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003. 260p.

CASTRO, H. F.; MENDES, A. A.; SANTOS, J. C.; AGUIAR, C. L. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 1, p. 146-156, 2004.

CHEIRSILP, B.; JEAMJOUNKHAW, P.; H-KITTIKUN, A. Optimizing an alginate immobilized lipase for monoacylglycerol production by the glycerolysis reaction. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 59, p. 206–211, 2009.

CHO, K.; HONG, J.; LEE, K. Monoacylglycerol (MAG)-oleic acid has stronger antioxidant, anti-atherosclerotic, and protein glycation inhibitory activities than MAG-palmitic acid. **Journal of Medicinal Food**, v. 13, n. 1, p. 99-107, 2010.

CODEX - Current Official Standards. CODEX standard for named vegetable oils. Available in: <www.codexalimentarius.net/download/standards/336/CXS_210e.pdf> Accessed: February 17, 2011.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Girassol – Diferentes usos**. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: <http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?op_page=66&cod_pai=160> Acesso em: 03 de maio de 2011.

FERREIRA-DIAS, S.; CORREIA, A. C.; BAPTISTA, F. O.; FONSECA, M. M. R. Contribution of response surface design to the development of glycerolysis systems

catalyzed by commercial immobilized lipases. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 11, p. 699-711, 2001.

FONTES, G. C.; AMARAL, P. F. F.; COELHO, M. A. Z. Produção de biossurfactante por levedura. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 8, p. 2091-2099, 2008.

FREGOLENTE, L. V. **Obtenção de monoglicerídeos de alta concentração através do processo de destilação molecular**. 2006. 77 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

FREGOLENTE, L. V.; BATISTELLA, C. B.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M. R. Optimization of Distilled Monoglycerides Production. **Applied Biochemistry Biotechnology**, v. 129-132, p. 680-693, 2006.

FREGOLENTE, L. V.; FREGOLENTE, L. V.; CHICUTA, A. M.; BATISTELLA, C. B.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M. R. Effect of operating conditions on the concentration of monoglycerides using molecular distillation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 85, n. A11, p. 1524-1528, 2007.

FREGOLENTE, P. B. L. **Obtenção de monoacilglicerol de alta concentração através de glicerólise enzimática e destilação molecular**. 2010. 154 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

FREGOLENTE, P. B. L.; PINTO, G. M. F.; WOLF MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R. Monoglyceride and Diglyceride Production Through Lipase-Catalyzed Glycerolysis and Molecular Distillation. **Applied Biochemistry Biotechnology**, v. 160, p. 1879-1887, 2010.

GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G.; ANDO, M. Y. Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 633-636, 2005.

HARTMAN, L.; LAGO, R.C. A. Rapid preparation of fatty acids methyl esters. **Laboratory Practice**, London, v. 22, 475-476, 1973.

HOFFMANN, G. **The Chemistry and Technology of Edible Oils and Fats and their High Fat Products**. San Diego: Academic Press, 1989. 384p.

ITO, V. M.; MARTINS, P. F.; BATISTELLA, C. B.; FILHO, R. M.; Maciel, M. R. W. Natural compounds obtained through centrifugal molecular distillation. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.129-132, p. 716–726, 2006.

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

KOBLITZ, M. G. G. **Purificação e caracterização de lipase de *Rhizopus sp.* E sua aplicação na síntese de monoacilgliceróis**. 2003. 116 f. Tese (Doutorado em Engenharia Alimentos) – Faculdade de Engenharia Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

KROG, N. Food Emulsifiers. In: GUNSTONE, F.D.; PADLEY, F.B. **Lipid Technologies and Applications**, New York: M. Dekker, 1997, cap.20.

KROG, N. J.; SPARSO, F. V. Food emulsifiers: Their chemical and physical properties. In: FRIBERG, Stig E.; LARSSON, Kare.; SJOBLÖM, Johan. (Ed.). **Food emulsions**. CRC Press: 2004, cap. 2.

LAMPERT, D. Processes and products of interesterification. In: O'BRIEN, Richard; FARR, Walter; WAN, Peter. (Ed.). **Introduction to Fats and Oils Technology**. Champaign: AOCS Press, 2000. p. 208-232.

LIMA, D. R. Produção de ésteres etílicos (biodiesel) a partir da transesterificação básica de óleo residual. 2008 165 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

LINDNER, A. **Síntese de surfatantes altamente biodegradáveis pela transesterificação de ésteres de ácidos graxos com sacarose**. 2005. 87 f.. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

LORENZETTI, D. L. **Estudos de aplicação de lipases em formulações cosméticas**. 2007. 93 f. Dissertação (Mestre em Química), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

LIU, Y. A.; SU, Y. C. Selection of Prediction Methods for Thermophysical Properties for Process Modeling and Product Design of Biodiesel Manufacturing. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 50, p. 6809-6836, 2011.

MARTINELLO, M.; HECKER, G.; PRAMPARO, M. C. Grape seed oil deacidification by molecular distillation: analysis operative variables influence using the response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v. 8, p. 60-64, 2007.

MARTINS, P. F.; BATISTELLA, C. B.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M. R. Comparison of two different strategies for tocopherols enrichment using a molecular distillation process. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 45, p. 753-758, 2006.

MBARAKA, I. K.; SHANKS, B. H. Conversion of Oils and Fats Using Advanced Mesoporous Heterogeneous Catalysts. **Journal of American Oil Chemists' Society**, New York, v. 83, n. 2, p. 79-81, 2006.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Produção e Agroenergia. In: **Anuário Estatístico da Agroenergia**, 2009. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Desenvolvimento_Sustentavel/Agroenergia/estatisticas/anuario_cana.pdf>. Acesso em: 28 de julho 2010.

MYERS VACUUM Repair Services, Inc. **Meyers Still Applications**. Disponível em: <<http://www.myers-vacuum.com/stillaps.shtml>>. Acesso em: 03/10/2010.

NASSU, R. T. Estudo do comportamento térmico de óleo e gorduras por calorimetria de varredura diferencial (DSC). 1994. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biossurfactantes: propriedades e aplicações, **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 5, p. 772-776, 2002.

O'BRIEN, R. Fats and Oils: An Overview. In: O'BRIEN, R.; FARR, W.; WAN, P. (Ed.). **Introduction to fats and oils technology**. Champaign: AOCS Press, 2000. p. 20-48.

O'BRIEN, R. Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications. In: O'BRIEN, R. **Fats and oils processing**. London: CRC Press, 2009, 3 ed., cap. 2, p. 73-196.

PERRY, R.H. E CHILTON, C.H., **Manual de Engenharia Química**, Seção 13. Ed. Guanabara dois (Rio de Janeiro), 1980.

ROSSEL, J. P., Vegetable Oils and Fats. In: ROSSEL, J. P. **Analysis of oilseeds fats and fatty foods**. New York: Elsevier Science Publishers, p. 261-327, 1991.

SANT'ANA, L. S. Mecanismos bioquímicos envolvidos na digestão, absorção e metabolismos dos ácidos graxos ômega. **Revista Brasileira de Promoção a Saúde**, Fortaleza, v. 17, n. 004, p. 211-216, 2004.

SANTOS, P. D. S. **Extensão da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro para Petróleos Pesados Nacionais através do Processo de Destilação Molecular**. 2005. 187 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SBAITE, P.; WINTER, A.; BATISTELLA, C. B.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M. R.; GOMES, A.; KUNERT, R.; MEDINA, L.; BITTENCOURT, C. P.; LEITE, L. M. Caracterização de correntes de resíduos pesados de petróleo obtidos pelo processo de destilação molecular. **Revista Petroquímica, Petróleo, Gás & Química**, v. 285, p. 70-73, 2006.

SBAITE, P.; BENITES, C. I.; MARTINS, P. F.; WOLF MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R. Determinação de propriedades termofísicas de óleos vegetais utilizando calorimetria diferencial de varredura (DSC). In: XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ 2010) e V Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada (V CBTermo), Foz do Iguaçu, PR, Brasil, **CD-ROM**, v. 18, p.7189-7194, 2010.

SCHOENFELDER, W. Determination of monoglycerides, diglycerides, triglycerides and glycerol in fats by means of gel permeation chromatography [C-VI 5b(02)]. **Journal Lipid Science and Technology**, v.105, p. 45-48, 2003.

SGSGRUPO, FOOD INGREDIENTS. Disponível em: <<http://www.sgsggrupo.com/site/FoodIngredients.aspx>>. Acesso em: 15/08/2011.

SINGH, H.; YE, A.; HORNE, D. Structuring food emulsions in the gastrointestinal tract to modify lipid digestion. **Progress in Lipid Research**, v. 48, p. 92-100, 2009.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Princípio de análise instrumental. Porto alegre: Bookman, 2002. 5ªed. 836 p.

STATSOFT, Inc. STATISTICA. (data analysis software system), version 7. Tulsa, USA, WEB: <http://www.statsoft.com>. 2004.

TOVAR, L. P. **Purificação do óleo essencial de “*Cymbopogon citratus*” para a concentração de citral utilizando a destilação molecular**. 2008. 207 f.. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

TOVAR, L. P.; PINTO, G. M. F.; BATISTELLA, C. B.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M. R.; Short-path-distillation process for lemongrass essential oil: Physicochemical characterization and assessment quality of the distillate and the residue products. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Just Accepted Manuscript • DOI: 10.1021/ie101503n • Publication Date (Web): 26 May 2011 Downloaded from <http://pubs.acs.org> on May 27, 2011.

TOVAR, L. P.; WOLF MACIEL, M. R.; PINTO, G. M. F.; MACIEL FILHO, R.; GOMES, D. R. Factorial design applied to concentrate bioactive component of *Cymbopogon citratus* essential oil using short path distillation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 88, p. 239–244, 2010.

TURATI, J.; GOMES, R.; ATHIÉ, I. **Lipídeos: aspectos funcionais e novas tendências**. Campinas: Ital, 2002. 78 p.

TÜTER, M.; AKSOY, H. A. Solvent-free glycerolysis of palm and palm kernel oils catalyzed by commercial 1,3-specific lipase from *Humicola lanuginosa* and composition of glycerolysis products. **Biotechnology Letters**, v. 22, p. 31–34, 2000.

UIC GmbH. **Short Path Distillators**. Disponível em: <http://www.uic-gmbh.de/index.php?lang=en&goto=03_grundlagen&sel=kurz_desti&type=dir>. Acesso em: 31/05/2011.

VARGAS, R. M., Transesterificação de óleos vegetais, catalisada por bases não-iônicas, em fases homogênea e heterogênea. 1996. 135 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

WAN, P. J. Properties of fats and oils. In: O'BRIEN, Richard; FARR, Walter; WAN, Peter; ed. **Introduction to fats and Oils Technology**. AOCS Press: Champaign, 2000. p. 20-48.

XU, X. Biocatalysis for lipid modifications. In: DUNFORD, N. T; DUNFORD, H. B. **Nutritionally enhanced edible oil processing**. AOCS press, 2004, cap. 14.

YAMANE, T.; KANG, S.T.; KAWAHARA, K.; KOIZUMI, Y.; HIGH-YIELD, J.; diacylglycerol formation by solid-phase enzymatic glycerolysis of hydrogenated beef

tallow. **Journal of American Oil Chemists' Society** New York, v. 71, n. 3, p. 339–342, 1994.

YU, C. C.; LEE, Y. S.; CHEON, B. S.; LEE, S. H. Synthesis of Glycerol Monostearate with High Purity. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, Seoul, v. 24, n. 8, p. 1229-1231, 2003.

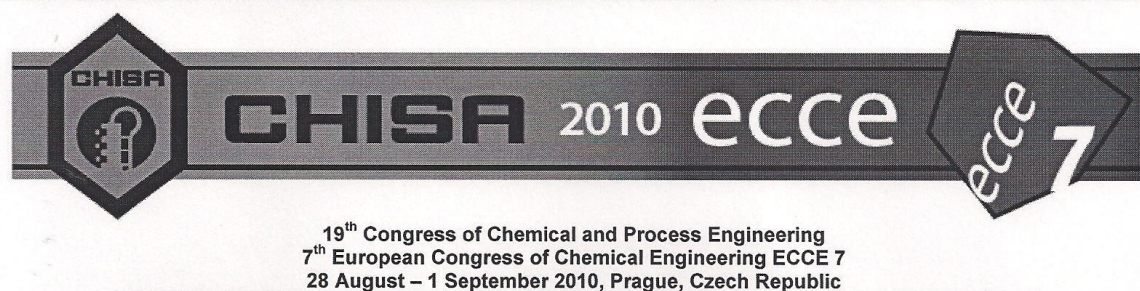
ZHU, Q.; LI, T.; WANG, Y.; YANG, B.; MA, Y. A two-stage enzymatic process for synthesis of extremely pure high oleic glycerol monooleate. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 48, p. 143–147, 2011.

ZUÑIGA, L. L.; LIMA, N. M. N.; WOLF MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R.; MEDINA, L. C.; EMBIRIÇU, M. Correlation for predicting the molecular weight of Brazilian petroleum residues and cuts: An application for the simulation of a molecular distillation process. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Houston, v. 78, p. 78–85, 2011.

ANEXO A

Trabalho completo publicado em evento internacional:

GALÚCIO, C. S. ; BENITES, C. I. ; SBAITE, P. ; WOLF MACIEL, M. R. Monoacylglycerols obtaining from sunflower oil. In: 19th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2010, 2010, Prague. CD-ROM of Full Texts, 2010.



30 August 2010

To whom it may concern:

This is to confirm that the following paper has been presented as a poster in the Congress under the inscription as it follows:

P5.283 Monoacylglycerols obtaining from sunflower oil. **C. D. S. Galúcio, *C. I. Benites, P. Sbaite, M. R. Wolf Maciel** (UNICAMP, Campinas, BR) [2294]

Ivan Wichterle
CHISA&ECCE Scientific Committee

Monoacylglycerols Obtaining from Sunflower Oil

C. S. Galúcio, C. I. Benites, P. Sbaite, M. R. Wolf Maciel

State University of Campinas (UNICAMP), School of Chemical Engineering (FEQ),
Laboratory of Separation Process Development (LDPS). PO Box 6066, 13081-970,
Campinas/SP, Brazil; tel. +55 19 35213971, e-mail: cley.cie@hotmail.com

ABSTRACT - Monoacylglycerols (MAG) are compounds widely used in food, pharmaceutical and cosmetic industries, representing about 70% of all synthetic emulsifiers. Currently, the substitution of natural for artificial ingredients is gaining strong worldwide appeal. Thus, studies are necessary for MAG production techniques, as well as their concentration and purification. In this regard, MAG from sunflower oil (*Helianthus annuus*) are advantageous due to the presence of unsaturated fatty acids (C18: 2 ω6) considered essential to human health. The MAG is usually obtained by reaction of glycerolysis where oil (triacylglycerols - TAG) reacts with excess of glycerol (GL) to form a mixture of glycerides with approximately 50% of MAG. Usually, the reaction is conducted in the presence of alkaline catalysts at temperatures between 150-250°C. Therefore, the aim of this work is to evaluate the glycerolysis conditions for obtaining MAG from sunflower oil. For this, the experimental design technique was used varying temperature, GL/TAG molar ratio, the amount of Ca(OH)₂ and reaction time, in order to obtain higher yield of MAG in the reaction of glycerolysis. The composition of MAG, diacylglycerols (DAG), TAG, GL and free fatty acid (FFA) were quantified by High Performance Size Exclusion Chromatography (HPSEC). The results show the best conditions for obtaining MAG, which can be further concentrated by Molecular Distillation process.

Keywords: *Helianthus annuus*; Glycerolysis; Molecular Distillation

1. INTRODUCTION

Recently, researches with monoacylglycerols (MAG) obtained from oils and fats have been highlighted by important applicability in industrial processes, being used mainly as an additive as an emulsifier and stabilizer in food products and medicines (XU, 2004). In

industries of food, cosmetic and pharmaceutical represent around 70% of emulsifiers used (FERREIRA-DIAS *et al.*, 2001). The emulsifying effect of MAG is due to the properties: hydrophilic of the glycerol and also lipophilic of the fatty acid (BOCKISCH, 1998).

Most vegetable oils such as sunflower oil contain unsaturated fatty acids. Among the most important are linoleic acid of the Omega 6 family, which is an essential fatty acid, has great importance in human health, with effects in reducing cholesterol and reduce levels of low density lipoproteins (LDL). Its absence causes abnormal skin conditions (dermatitis, dryness, scaly skin), increased levels of blood cholesterol and others (TURATTI, ATHIÉ and GOMES, 2002).

MAG can be obtained by interesterification which is the reaction of glycerol (GL) with fatty acids and reaction of triacylglycerols (TAG) with GL, known as glycerolysis generating diacylglycerols (DAG) and MAG, which are present in the mixture around 40-50% (LAMPERT, 2000). The reaction can occur in the presence of chemical catalysts such as NaOH (FREGOLENTE, 2006), and produced by *Candida antarctica* lipase, *Rhizopus oryzae* D, *R. delemar* (MUNI, 2008) and *Thermomyces woolly* (Zhong, 2009).

The experimental study conducted by Fregolente *et al.* (2008) showed the effect of different enzymes in the reaction of glycerolysis of the soybean oil, aiming the production of DAG and MAG, in which the lipase produced by *Candida Antarctica B* showed better results at temperatures of 70 ° C, with 48.25% to 24.26% of DAG and MAG. However, the enzyme has higher cost and higher production of free fatty acids (FFA) in the reaction, when compared with alkali catalysts.

In Brazil, important studies were performed with Molecular Distillation (MD), which is a process in that the compounds are separated by molar mass under high vacuum. The MD has many applications ranging from analysis of heavy petroleum fractions (SANTOS, 2005) until natural compounds thermically sensitive, as the recovery of carotenoids from palm oil (BATISTELLA *et al.*, 2002), enrichment of tocopherols from soybean oil (MARTINS, 2006) and others.

Considering the reaction steps and eventually the MAG concentration in the distillate stream of the MD process, the aim of this work are to evaluate the reactional conditions of the glycerolysis for obtain MAG from sunflower oil, rich in unsaturated fatty

acids, and the effects of temperature, amount of catalyst Ca(OH)_2 , molar ratio GL/TAG and reaction time through Factorial Design technique (2^4) with 3 central points.

2. MATERIALS AND METHODS

The research was conducted at the Laboratory of Separation Process Development (LDPS) at State University of Campinas (UNICAMP). For the glycerolysis reaction were used commercial refined sunflower oil (*Helianthus annuus*) and glycerol (99%, Synth). Calcium hydroxide Ca(OH)_2 (Nuclear, BR) was used as catalyst in the reaction of glycerolysis.

For characterization of sunflower oil were determined: Peroxide Cd 8b-90 (AOCS, 1998), free fatty acids (FFA) Ca 5a-40 (AOCS, 1998), water content by Karl Fischer titrator (Metrohm, 841 and 803 models). The composition of fatty acids (FA) from sunflower oil was determined by methyl esters extraction (HARTMAN and LAGO, 1973). The chromatographic system used was: capillary gas chromatography - CGC AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM, injection method Ce 1-62 (AOCS, 1998), capillary column: DB-23 AGILENT (50% cyanopropyl - metilpolisiloxano, size 60m, inner diameter of 0.25 μm , 0.25 μm film). The operating conditions were: flow column = 1.00 mL/min.; Linear velocity = 24 cm/sec; detector temperature: 280°C, injector temperature: 250°C oven temperature: 110°C - 5 minutes, 110 - 215 °C (5°C/min), 215°C - 24 minutes; carrier gas: Helium; Volume injected: 1 μL .

The FA were identified by comparison of retention times and area normalization. Through this it was possible to calculate the iodine value and saponification number, as well as the calculation of average molar mass of the FA to obtain the molar mass of sunflower oil according to VARGAS (1996), which is important for determining the GL/TAG molar ratio.

From the data obtained through glycerolysis reaction was applied the Factorial Design technique (2^4) with 3 central points (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2006) to determine the variable effects of GL/TAG molar ratio (mixture of glycerol with sunflower oil), catalyst amount, in this case Ca(OH)_2 , temperature and reaction time. Two levels of investigated variables were defined, as shown in Table 1.

Table 1. Levels of variables used in the Factorial Design 2⁴

Variables Levels	Ca(OH) ₂ (%)	GL/TAG	Temperature (°C)	Time (min)
-1	0.7	4	140	60
0	1.0	6	170	90
1	1.3	8	200	120

For the glycerolysis reaction was used a jacketed glass reactor (100 mL of capacity, using only 80%). The experimental procedure was sunflower oil and glycerin were weighed and placed in glass reactor, as well as the catalyst Ca(OH)₂ and the reaction was carried out under magnetic stirring at different temperatures and reaction times, according to Factorial Design described.

At the end of the reaction, the sample was transferred to centrifuge tubes (50 mL) for phase separation, which was removed the upper fraction containing acylglycerols. An aliquot was diluted in tetrahydrofuran (TEDIA[®], USA) chromatographic grade, for MAG analysis by High Performance Size Exclusion Chromatography (HPSEC).

The chromatographic system consisted of equipment Viscotek (model VE 2001), a Refractive Index detector, and an oven for columns maintained at 40°C. The samples were injected using an automatic injector, with a 20µL sample loop. Two Phenogel columns, the first to molecules about 100-3000 Da (50 Å) and the second to molecules about 500-6000 Da (100 Å) molar mass, with dimensions of 300 x 7.8 mm and a particle size of 5µm were connected in series. The mobile phase was tetrahydrofuran and runs were about 30 minutes, with a 0.8 mL/min flow rate (SCHOENFELD, 2003; ARZAMENDI et al, 2006).

3. RESULTS AND DISCUSSION

The components of the oils used in glycerolysis influence the acidity, moisture, color, among other quality and identity characteristics, as described by the National Sanitary Surveillance Agency (ANVISA, 2000). Table 1 shows values of quality of the sunflower oil studied, which are in accordance with these quality parameters.

Table 2. Quality characteristic for the sunflower oil

Raw material	FFA (%)	Peroxide (meq O ₂ /kg sample)	Water content (%)
<i>Helianthus annuus</i>	0.262	0.669	0.0255

Table 3 shows the fatty acids (FA) composition of the sunflower oil, which were used to calculate other parameters of identity such as iodine value (122.8), saponification number (191.7), molar mass (MM) average (280.01 g/gmol) and MM oil (836.02 g/gmol) described by VARGAS (1996). The FA composition characteristics of the sunflower oil were confirmed by the literature (WAN, 2000).

Table 3. Fatty acid sunflower oil composition

Fatty acid	Structural	
	symbol	(%)
Myristic	C14:0	0.07
Palmitic	C16:0	6.83
Palmitoleic	C16:1	0.34
Estearic	C18:0	3.25
Oleic	C18:1	35.01
Linoleic	C18:2	52.35
α -Linolenic	C18:3	0.56
Arachidic	C20:0	0.35
Eicosenoic	C20:1	0.21
Behenic	C22:0	0.62
Erucic	C22:1	0.03
Lignoceric	C24:0	0.26

Sunflower oil contains 88.5% of composition of unsaturated fatty acids, which require careful studies of its use as raw material for obtaining MAG, especially for conditions that do not degrade their main FA such as linoleic.

The Factorial Design technique 2^4 was decisive for the study of glycerolysis conditions. Table 4 shows the Real and Coded levels of the Factorial Design. Table 5 shows the results of HPSEC analysis for the composition of acylglycerols in each experiment (trial). The levels of MAG over 46% were obtained for temperatures of 170 ° C (midpoint) and 200 ° C.

Table 4. Real and Coded (in parentheses) levels of the Factorial Design

Experiment (trial)	Factors			
	Ca(OH) ₂	GL/TAG	T (°C)	Tempo (min)
1	0.7 (-1)	4 (-1)	140 (-1)	60 (-1)
2	1.3 (+1)	4 (-1)	140 (-1)	60 (-1)
3	0.7 (-1)	8 (+1)	140 (-1)	60 (-1)
4	1.3 (+1)	8 (+1)	140 (-1)	60 (-1)
5	0.7 (-1)	4 (-1)	200 (+1)	60 (-1)
6	1.3 (+1)	4 (-1)	200 (+1)	60 (-1)
7	0.7 (-1)	8 (+1)	200 (+1)	60 (-1)
8	1.3 (+1)	8 (+1)	200 (+1)	60 (-1)
9	0.7 (-1)	4 (-1)	140 (-1)	120 (+1)
10	1.3 (+1)	4 (-1)	140 (-1)	120 (+1)
11	0.7 (-1)	8 (+1)	140 (-1)	120 (+1)
12	1.3 (+1)	8 (+1)	140 (-1)	120 (+1)
13	0.7 (-1)	4 (-1)	200 (+1)	120 (+1)
14	1.3 (+1)	4 (-1)	200 (+1)	120 (+1)
15	0.7 (-1)	8 (+1)	200 (+1)	120 (+1)
16	1.3 (+1)	8 (+1)	200 (+1)	120 (+1)
17 (PC)	1.0 (0)	6 (0)	170 (0)	90 (0)
18 (PC)	1.0 (0)	6 (0)	170 (0)	90 (0)
19 (PC)	1.0 (0)	6 (0)	170 (0)	90 (0)

Table 5. Composition (%) of acylglycerols, free fatty acid and glycerol.

Experiment (trial)	TAG	DAG	MAG	AGL	GL
1	87.21	9.62	3.16	0.00	0.00
2	71.88	22.04	6.09	0.00	0.00
3	88.23	8.51	3.26	0.00	0.00
4	77.69	16.97	5.34	0.00	0.00
5	9.27	36.30	48.00	0.00	6.42
6	5.77	35.95	50.92	0.00	7.36
7	7.34	39.26	47.95	0.00	5.46
8	6.42	39.11	47.67	0.87	5.93
9	31.45	39.54	27.46	0.00	1.55
10	16.45	42.71	36.39	1.17	3.28
11	31.39	39.38	26.44	1.06	1.73
12	16.50	42.41	36.09	1.65	3.34
13	6.41	37.68	49.08	0.00	6.83
14	6.45	37.47	48.95	0.00	7.12
15	5.78	37.66	49.23	0.00	7.33
16	6.25	37.64	48.77	0.00	7.35
17 (CP)*	8.39	40.86	46.23	0.00	4.52
18 (CP)*	11.54	40.45	43.05	0.00	4.97
19 (CP)*	10.78	40.19	44.22	0.00	4.81

(CP)* = Central Points

With increasing reaction time 60 to 120 minutes in trials 1 to 7 and 9-12 respectively, were not obtained higher values of MAG to lower temperatures (140 ° C). Doing the same analysis for experiments (trials) 5-8 and 9 to 12 at higher temperatures (200 ° C), even with twice of the time, by analyzing all the influence of other factors, the level of MAG is practically the same. Due to the reaction time studied do not present significant changes when analyzed together with other factors, the time 60 min shows a technological advantage with better yields in trials 5, 6, 7 and 8.

For future MAG concentration (around 90%) also is considered the lowest amounts of FFA and GL on the product, which reduces the process of re-distillation for concentration. The purpose of having a lower content of these constituents is due to their difficult separation of MAG which have approximately the same molar mass.

In the experimental design of glycerolysis, aiming at the level of MAG, there is the influence of each factor and their interaction (Table 6) as well as the effect and pure

error. It was observed that the factors with significant influence ($p < 0.05$) were: temperature, time and interaction between them, where p is the probability of error involved to accept as valid the observed value and as the lower is the value is more reliable.

Table 6. Factors effect in response MAG (%) content

Factors	Effect	Pure error	p
Mean *	35.174	0.3694	0.0001
Ca(OH) ₂	3.203	0.8051	0.0577
GL/TAG	-0.665	0.8051	0.4952
Temperature (°C)*	30.794	0.8051	0.0006
Time (min)*	13.753	0.8051	0.0034
Ca(OH) ₂ by GL/TAG	-0.455	0.8051	0.6285
Ca(OH) ₂ by Temperature (°C)	-2.690	0.8051	0.0790
Ca(OH) ₂ /Time (min)	1.291	0.8051	0.2499
GL/TAG/Temperature (°C)	-0.172	0.8051	0.8501
GL/TAG/Time (min)	0.326	0.8051	0.7247
Temperature/Time*	-13.382	0.8051	0.0036

*factors statistically significant ($p < 0.05$)

The data in Table 6 are corroborated by the Pareto chart (Figure 1) where the influence of the factors is given, and that p is represented by a dashed line and the left of this line effects are not significant. Thus, the catalyst Ca (OH) 2 and the ratio GL / TAG are not significant.

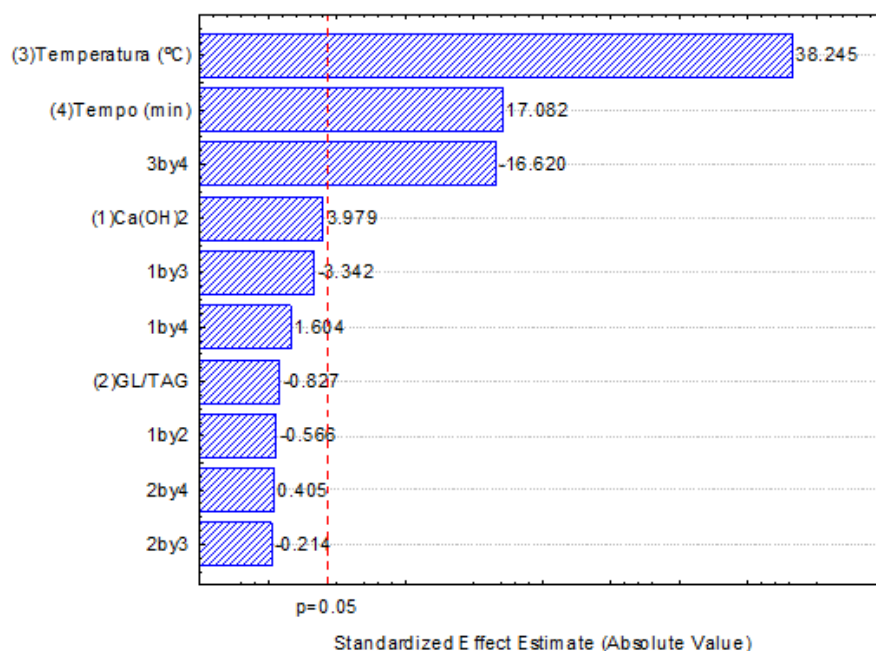


Figure 1. Pareto chart of standardized effects

Therefore, it is possible to generate the simplified model for the response to MAG% using the significant factors according to Equation 1.

$$\text{MAG (\%)} = -186,454 + (1,182 \times \text{Tempo}) + (1,493 \times \text{Tempo}) - (0,007 \times \text{Temperatura} \times \text{Tempo}) \quad (1)$$

Table 6 presents the Analysis of Variance of the Factorial Design and the coefficient of determination (R^2) is 0.9344, which means the average of the total variation explained 93.44%. As closer to 100%, better is the fit of the model. According BARROS-NETO et al. (2001), the $F_{\text{calculated}}$ should be at least three times bigger than $F_{\text{tabulated}}$ value for consider valid the model generated. If it is above 5.0 the model is considered good. For this case of study the $F_{\text{calculated}}$ is 37.04 and the $F_{\text{tabulated}}$ (0.95, 5, 13) is 3.03. So, the $F_{\text{calculated}}$ is 12 times bigger, ie, the model obtained is good, featuring an orderly adjustment of the model to data of experiments.

Table 6. Analysis of Variance (ANOVA) to sunflower oil glycerolysis

Source of Variation	Sum of Squares	Degrees of Freedom	Mean Quadratic	F_{calc}
Regression	5308.91	5	1061.783	37.04
Residue	372.70	13	28.670	
Lack of fit	367.52	11	33.411	
Pure error	5.19	2	2.594	
TOTAL	5681.62	18		

The response surfaces shown in Figure 2 present the best conditions for obtaining MAG. The observed effect on temperature was significant when related to the catalytic Ca(OH)_2 and the ratio GL/TAG. Thus, the MAG production depends on these last two variables. Regarding the effect of time (Figure 3) on the highest MAG levels, there is a decrease in reaction time as the temperature increases.

Figure 4 shows the response surfaces showing a higher content of MAG with increasing time, independent of factors molar ratio and amount of catalyst. For the amount of catalyst Ca(OH)_2 and ratio GL / TAG can be observed that the level of MAG increased with the increase of the catalyst. However, as observed in Pareto chart (Figure 1), both the amount

of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and the ratio GL / TAG are not factors with significant influence to improve the glycerolysis.

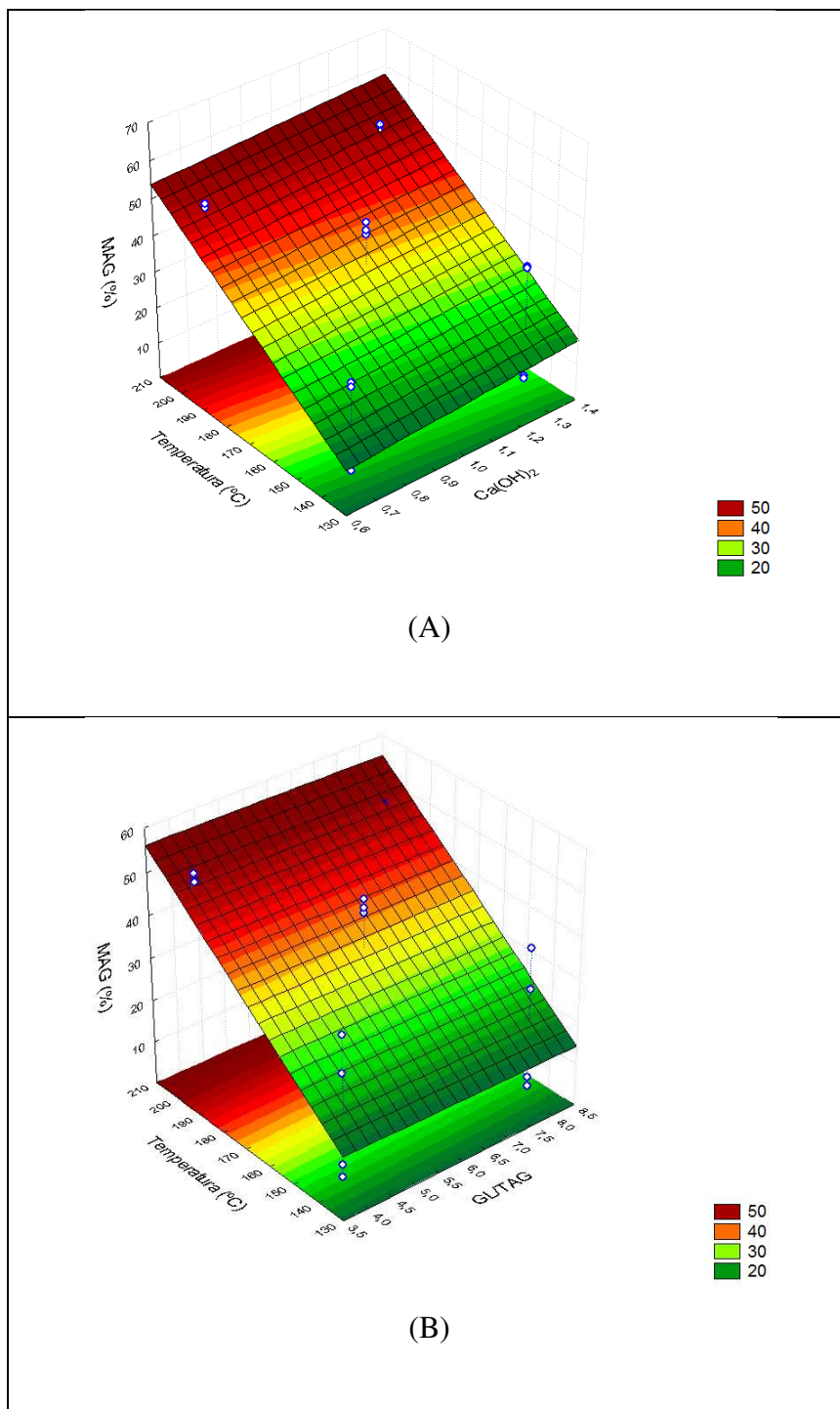


Figure 2. Response surfaces for MAG (%) obtained from sunflower oil glycerolysis in function of temperature (°C): A) amount of catalyst $\text{Ca}(\text{OH})_2$; B) GL/TAG molar ratio.

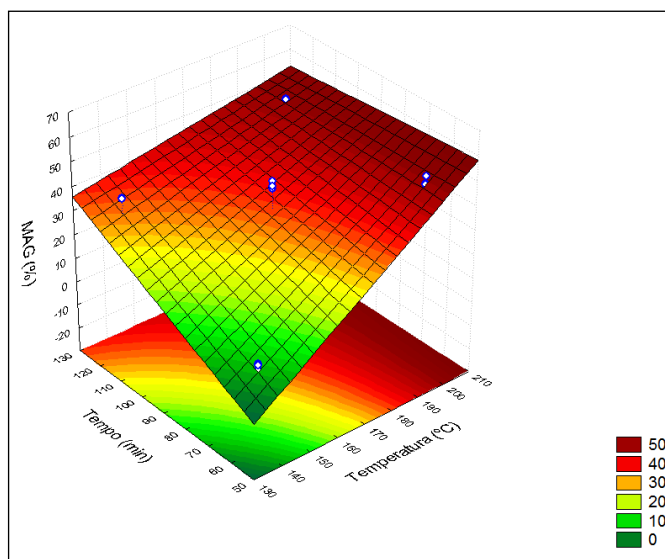


Figure 3. Response surface for MAG (%) obtained from sunflower oil glycerolysis in function of temperature (°C) and time (min).

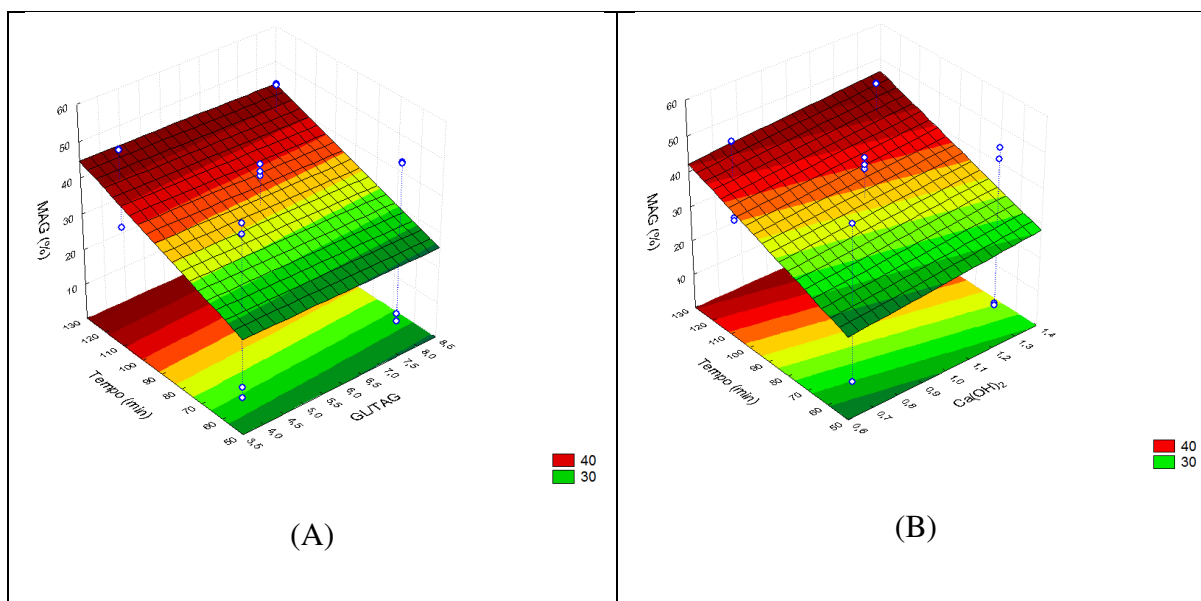


Figure 4. Surface response to MAG (%) obtained from sunflower oil glycerolysis versus time (min): A) GL/TAG molar ratio; B) Amount of Ca(OH)_2 .

According to data from the Factorial Design was concluded that the best conditions for glycerolysis was a reproduction of the content of MAG equivalent to the commercial product (50%). The balance of the reaction according to the partial or total conversion of TAG to MAG was obtained for the shortest time, this condition favors lower energetic requirements, since it requires high temperatures.

4. CONCLUSIONS

The reaction process for obtaining MAG is to study different depending on the source used to obtain them. Taking into account the recognition of raw material, the sunflower oil was characterized according to the quality and identity standards before being submitted to glycerolysis.

It is regarded as an oil with high content of unsaturated fatty acids was established a strategy for the best conditions of reaction. In this work, the MAG content obtained was about 50%, and the best conditions were achieved at temperatures of 200°C, 1% of Ca(OH)_2 , ratio GL / TAG around 4 and a time of 60 min.

Thus the results lead us to obtain a mixture of acylglycerols with great content MAG (%) of natural origin, which in future will be concentrated (around 90%) through the process of Molecular Distillation.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to FAPESP and CAPES for the financial support.

REFERENCES

A.O.C.S. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemist's Society, 5th ed. Champaign: AOCS, 1998.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: < http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm > Acesso em: 26 de maio de 2010.

ARZAMENDI, G.; ARGUÍNARENA, E.; CAMPO, I.; GANDÍA, L. M. Monitoring of biodiesel production: Simultaneous analysis of the transesterification products using size-exclusion chromatography. **Chemical Engineering Journal**, n. 122, p. 31-40, 2006.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.; BRUNS, R. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: UNICAMP, 2006. 401 p.

BATISTELLA, C. B.; MORAES, E. B.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M. R. Molecular distillation process for recovering Biodiesel and carotenoids from palm oil. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. v. 98-100, p. 1149-159, 2002.

BOCKISCH, M.. **Fats and oils handbook**. AOCS press: Champaign, 1998. 838 p.

FERREIRA-DIAS, S.; CORREIA, A. C.; BAPTISTA, F. O.; FONSECA, M. M. R. Contribution of response surface design to the development of lyceolysis Systems catalyzed by commercial immobilized lipases. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, n. 11, p. 699-711, 2001.

FREGOLENTE, L. V.; BATISTELLA, C. B.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M. R. Optimization of Distilled Monoglycerides Production. **Appl. Biochem. Biotech.** v. 129-132, p. 680-693, 2006.

FREGOLENTE, P. B. L.; PINTO, G. M. F.; WOLF MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R.; BATISTELLA, C. B. Produção de monoacilgliceróis e diacilgliceróis via glicerólise enzimática e destilação molecular. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1539-1543, julho. 2009.

HARTMAN, L.; LAGO, R.C. A. Rapid preparation of fatty acids methyl esters. Laboratory Practice, London, v.22, 475-476, 1973.

MARTINS, P. F.; BATISTELLA, C. B.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M. R. Comparison of two different strategies for tocopherols enrichment using a molecular distillation process. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 45, p. 753- 758, 2006.

MUNIO, M. D. M.; ESTEBAM, L.; ROBLES, A.; HITA, E.; JIMÉNEZ, M. J.; GONZALÁLEZ, P. A.; CAMACHO B.; MOLINA, E. Synthesis of 2-monoacylglycerols rich in polyunsaturated fatty acids by ethanolysis of fish oil catalyzed by 1,3 specific lipases. **Process Biochemistry**. v. 43, p. 1033–1039, 2008.

SBAITE, P.; WINTER, A.; BATISTELLA, C. B.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M. R.; GOMES, A.; KUNERT, R.; MEDINA, L.; BITTENCOURT, C. P.; LEITE, L. M. Caracterização de correntes de resíduos pesados de petróleos obtidos pelo processo de destilação molecular. **Revista Petroquímica**, Petróleo, Gás & Química, v. 285, p. 70-73, 2006.

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

STATSOFT, Inc. STATISTICA. (data analysis software system), version 7. Tulsa, USA, WEB: <http://www.statsoft.com>. 2004.

TURATI, J.; GOMES, R.; ATHIÉ, I. **Lipídeos: aspectos funcionais e novas tendências**. Campinas: Ital, 2002. 78 p.

VARGAS, R. M., Transesterificação de óleos vegetais, catalisada por bases não-iônicas, em fases homogênea e heterogênea. Unicamp, Doutorado em Química, 1996. 135p.

WAN, P. J. Properties of fats and oils. In: O'BRIEN, Richard; FARR, Walter; WAN, Peter; ed. **Introduction to fats and Oils Technology**. AOCS Press: Champaign, 2000. p. 20-48. cap. 1.

XU, X. Biocatalysis for lipid modifications. In: DUNFORD, Nurhan T; DUNFORD, H. Brian. **Nutritionally Enhanced Edible Oil Processing**. AOCS, 2004. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: <http://www.crcnetbase.com/doi/pdf/10.1201/9781439822272.ch14>. Acesso em: 30 de abril de 2010.

ZHONG, N.; LI, L.; XU, X.; CHEONG, L.; LI, B.; HU, S.; ZHAO, X. An efficient binary solvent mixture for monoacylglycerol synthesis by enzymatic glycerolysis. **J Am Oil Chem Soc.** v. 86, p. 783-789, 2009.

ANEXO B

Trabalho completo publicado em evento internacional:

GALÚCIO, C. S. ; SOUZA, R. A.; STAHL, M. A.; SBAITE, P. ; BENITES, C. I. ; WOLF MACIEL, M. R.
Physicochemical Characterization of Monoacylglycerols from Sunflower Oil. In: 11th International Congress on Engineering and Food ICEF 2011, 2011, Athens. CD-ROM of Full Texts, 2010.



11th International Congress on Engineering and Food
“FOOD PROCESS ENGINEERING IN A CHANGING WORLD”

May 23rd, 2011

This is to certify that **Cibelem Benites** presented the paper entitled **Physicochemical characterization of monoacylglycerols from sunflower oil** (Poster Presentation).

at the 11th International Congress on Engineering and Food, “FOOD PROCESS ENGINEERING IN A CHANGING WORLD”

ICEF11 Secretariat

Petros S. Taoukis



President of IAEF & ICEF11

George D. Saravacos

Physicochemical Characterization of Monoacylglycerols from Sunflower Oil

Galúcio, C. S.^a; Souza, R. A.^a; Stahl, M. A.^b; Sbaite, P.^a; Benites, C. I.^a; Wolf Maciel, M. R.^a

^aLaboratory of Separation Process Development (LDPS), School of Chemical Engineering (FEQ)

^bLaboratory of Oils and Fats, School of Food Engineering (FEA)

University of Campinas (UNICAMP), Campinas/SP, Brazil (cley.cie@hotmail.com)

ABSTRACT

Monoacylglycerols (MAG) are compounds widely used in food, pharmaceutical and cosmetic industries, as emulsifiers. Usually, MAG are obtained by chemical glycerolysis between oil (triacylglycerols - TAG) and glycerol (GL) to form a mixture of glycerides. Sunflower oil (*Helianthus annuus*) is rich in unsaturated fatty acids (C18:2 ω6) considered essential to human health. So, MAG from this oil are very interesting and need to be more researched. The aim of this work is to characterize physical-chemically the sunflower oil and the MAG obtained from it. Both samples were analyzed by: fatty acid composition, iodine index, saponification number, free fatty acids, moisture content, peroxide index, acylglycerols content, determination of mass per unit volume (liter weight) and differential scanning calorimetry (DSC). According to the results, the chemical glycerolysis produces a mixture with great levels of MAG (approximately 50%) and no change in quality. The results of sunflower oil and mixture were analyzed and compared with oil standards. Especially about oleic and linoleic acids levels, that remained constant after the reaction, which were about 35 and 50%, respectively. Therefore, the MAG from this oil are natural emulsifiers with high content of unsaturated fatty acids, adding value to the product and bringing benefits to consumers.

Keywords: Heliantus annuus; Glycerolysis; Acylglycerol; Fatty Acids; Thermal analysis.

INTRODUCTION

The monoacylglycerols (MAG) are emulsifiers with food, pharmaceutical and cosmetic wide application [1]. In these industries, MAG representing about 70% of all synthetic emulsifiers used [2]. Most of these MAG are obtained from hydrogenated oils and fats, consisting of saturated fatty acids, involving high temperatures processes [3]. Looking for the replacement of the artificial for natural ingredients, new researches are aimed to obtain natural emulsifiers from fat and oils with unsaturated fatty acids.

Sunflower oil is distinguished by having large amounts of unsaturated fatty acids, such as oleic and linoleic acids (ω-6). The latter is of great importance because it is considered an essential fatty acid, since it isn't produced by human body, besides bring benefits to health [4].

The MAG are obtained through 2 processes using chemical catalysts: Interesterification or glycerolysis of triacylglycerol (TAG) with glycerol (GL) excess; and GL esterification with fatty acids. In the chemical glycerolysis, process used in this research, a mixture of acylglycerols containing MAG, diacylglycerols (DAG) and TAG, which may contain GL and free fatty acids was obtained [1].

In this reaction, the mixture obtained showed around 40 – 50% of MAG, but to industrial use is necessary higher concentration. So, for many applications they should be concentrated through distillation [5]. The esterification of fatty acids also provides a mixture of acylglycerols, however, water are formed, which needs to be removed.

Considering the reaction steps and eventually the MAG concentration, the aim of this work is characterize sunflower oil and acylglycerols mixture, produced by chemical glycerolysis, evaluating the product composition and quality.

MATERIALS & METHODS

Chemical glycerolysis of sunflower oil was conducted in jacketed glass reactors (2 liters). The conditions applied in these reactors were resulted by several assays with the following factors: temperature, catalyst

amount, molar ratio and reaction time. The condition with higher MAG content in the mixture of acylglycerols was chosen.

So, the best conditions were: 200°C of temperature, 1% of Ca(OH)_2 as catalyst (per reagents mass), GL/TAG molar ratio of 4 and 60 minutes of reaction time [6].

The samples studied were: refined sunflower oil (*Helianthus annuus*) and the mixture of acylglycerols (chemical glycerolysis product). Analyses are described below, and the acylglycerols content was measured only in the mixture.

Analysis of Acylglycerols: High Performance Size Exclusion Chromatography (HPSEC) was used for the acylglycerols, free fatty acids and GL analysis. An aliquot of each one (sunflower oil or mixture of acylglycerols) was diluted in tetrahydrofuran (TEDIA®, USA). The chromatographic system consisted of equipment Viscotek (model VE 2001), a Refractive Index detector, and an oven for columns maintained at 40°C. The samples were injected using an automatic injector, with a 20 µL sample loop. Two Phenogel columns, the first to molecules about 100-3000 Da (50 Å) and the second to molecules about 500-6000 Da (100 Å) molecular weight, with dimensions of 300 x 7.8 mm and a particle size of 5 µm, were connected in series. The mobile phase was tetrahydrofuran and runs of about 30 minutes, with a 0.8 mL/min flow rate [7, 8].

Fatty Acids Composition: determined by methyl esters extraction [9]. The chromatographic system used was: capillary gas chromatography (CGC AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM), capillary column: DB-23 AGILENT (50% cyanopropyl - methylpolysiloxane, size 60m, inner diameter of 0.25 µm, 0.25 µm film). The operating conditions were: flow column = 1.00 mL/min.; Linear velocity = 24 cm/sec; detector temperature: 280°C, injector temperature: 250°C oven temperature: 110°C - 5 minutes, 110 - 215 °C (5°C/min), 215°C - 24 minutes; carrier gas: Helium; Volume injected: 1 µL and injection AOCS Official Method Ce 1-62 [10].

Determination of Mass per Unit Volume: by pycnometry, AOCS Official Method Cc 10c-95 [10].

Calculated Iodine Value: calculated from the fatty acids composition, using AOCS Official Method Cd 1c-85 [10].

Calculated Saponification Value: calculated from the fatty acids composition, using AOCS Official Method Cd 3a-94 [10].

Free Fatty Acids: was used the AOCS Official Method Ca 5a-40 [10]. Usually, the free fatty acids content (%) is calculated as oleic acid (C18:1).

Peroxide Value: AOCS Official Method Cd 8b-90 [10].

Moisture: by Karl Fischer method, AOCS Official Method Ca 2e-84 [10], with automatic titrator (model 841 Titrand, Metrohm).

Differential Scanning Calorimetry (DSC): determined using a differential scanning calorimeter, model 823E (Mettler Toledo). Ten milligrams of the samples were placed in aluminium crucibles. The samples were analyzed under a flow of nitrogen gas (50 mL/min). A dynamic scan was performed at a heating rate of 10°C/min over a temperature range of -100 to 600°C.

RESULTS & DISCUSSION

The acylglycerols mixture showed the following composition: TAG (6.9%), DAG (42.3%) and MAG (48.3%). Free fatty acids weren't detected and GL corresponded to 2.5%. The content of MAG in the mixture was between 40 and 50% according to the references [5].

The fatty acids composition of sunflower oil and acylglycerols mixture is shown in the Figure 1. The results indicate that unsaturated fatty acids are majority in sunflower oil, making this oil thermosensitive. However,

the content of the oleic (C18:1) and linoleic (C18:2) acids, before and after the glycerolysis, are approximate, indicating that chemical glycerolysis in used conditions were satisfactory, i.e., the reaction conditions had not caused significant losses of unsaturated fatty acids.

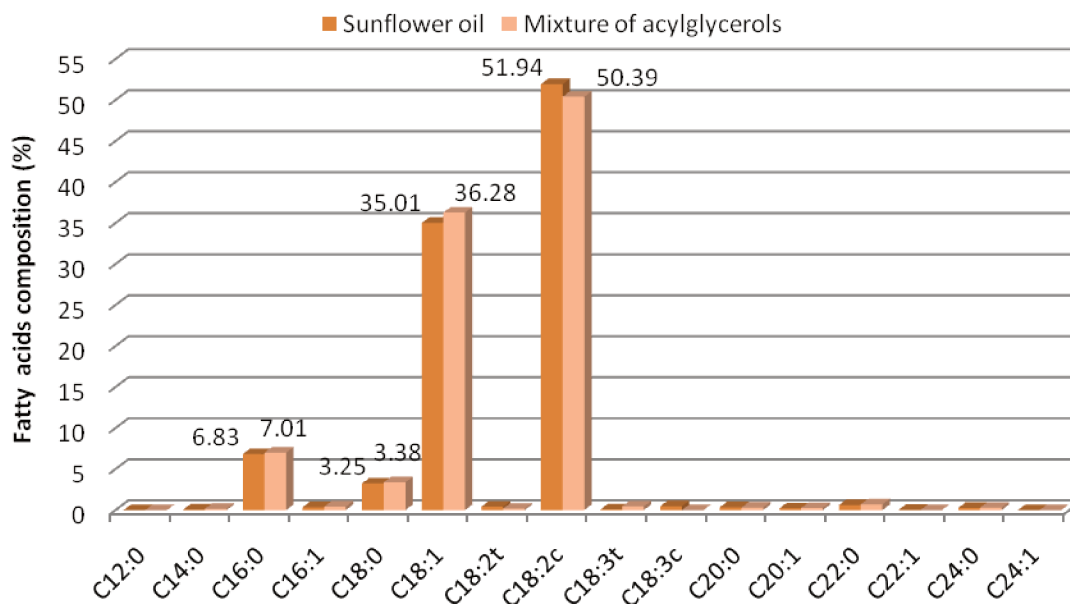


Figure 1. Sunflower oil and mixture of acylglycerols fatty acids composition

The results of physicochemical characterization of sunflower oil and glycerolysis product (characteristics of them) are shown in the Table 1. According CODES standard [11], the results obtained to refined sunflower oil were used as reference in this research, and they are within the standard.

Since there are no standards for MAG, to establish a comparison, the standard of refined oils was used [11], in which the analysis of mass per volume, iodine value, saponification value and moisture for sunflower oil and acylglycerols mixture has approximate values.

For the free fatty acids and peroxide value were found higher values in the acylglycerols mixture, compared to refined sunflower oil. Although, the highest value for the mixture is within the reference (10 mEq O₂/kg), indicating a low degree of oxidation of the samples.

To follow the CODEX parameters, the free fatty acids values were converted to “Acid Value”, multiplying free fatty acid per 1.99. Thus, the results to sunflower oil and acylglycerols mixture were 0.521 and 2.111 mg KOH/g sample, respectively.

Despite the acid value of the mixture is above the oil (0.6 mg KOH/g), these values are below the reference value for the virgin sunflower oil (4.0 mg KOH/g).

Table 1. Characteristics of sunflower oil and glycerolysis product

Analysis	Sunflower oil	Mixture of acylglycerols
Mass per Unit Volume (g/cm ³)	0.8970	0.9449
Calculated Iodine Value (g I ₂ /100g)	122.8	120.5
Calculated Saponification Value (mg KOH/g)	191.7	191.9
Free Fatty Acid (%)	0.262	1.061
Peroxide Value (mEq O ₂ /kg)	0.669	1.530
Moisture (%)	0.026	0.345

Regarding the thermal analysis, Figure 2 shows the DSC curve profile (thermogram). In this figure, it was observed the baseline and endothermic peaks (below the baseline). For sunflower oil, the thermogram shows 2 endothermic peaks: the first one around -25°C , related to the melting process, and the second around 425°C , associated to the vaporization process. For acylglycerols mixture, the thermogram shows also 2 endothermic peaks: the first one around -10°C (melting) and the second around 425°C (vaporization).

With the thermogram data, we can also analyze thermal stability of the samples, using the values between the melting and vaporization peaks. The estimate values to sunflower oil and acylglycerols mixture were: temperatures between 10°C to 350°C and 40°C to 350°C , respectively. For both, the thermal stability may have reached such high values because the analysis occurred under an inert atmosphere (N_2).

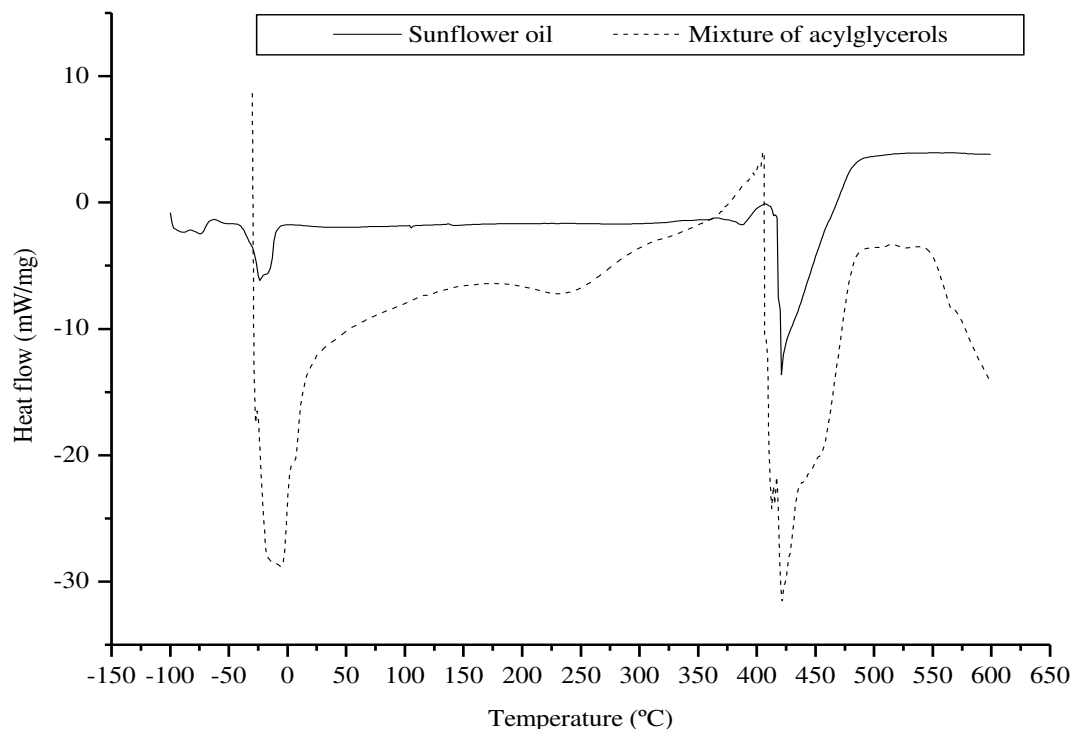


Figure 2. DSC sunflower oil and acylglycerols profile

CONCLUSIONS

The acylglycerols mixture from sunflower oil shows 48% of MAG, suitable for this type of reaction. The results of fatty acid composition were similar to the sunflower oil and to the product of chemical glycerolysis, noting that the major fatty acids (oleic and linoleic) were not degraded in the reaction.

Following the accepted parameters of physicochemical and thermal properties for sunflower oil, the results obtained for acylglycerols mixture showed acceptable standards. So, the chemical glycerolysis is promising for natural MAG production and studies for further concentration should be considered, seeking an industrial application of this product.

REFERENCES

- [1] Altenbach, H.-J.; Berger, M.; Jakob, B.; Ihizane, R.; Laumen, K.; Lange, K.; Machmuller, G.; Muller, S.; Schneider, M. P. 2010. Lipid modification of amino acids, carbohydrates and polyols. *Lipid Technology*, 22(7), 155-158.

-
- [2] Ferreira-Dias, S.; Correia, A. C.; Baptista, F. O.; Fonseca, M. M. R. 2001. Contribution of response surface design to the development of lyceolysis Systems catalyzed by commercial immobilized lipases. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 11, 699-711.
- [3] H-kittikun, A.; Pawongrat, R.; XU, X. 2007. Synthesis of monoacylglycerol rich in polyunsaturated fatty acids from tuna oil with immobilized lipase AK. *Food Chemistry*, 104, 251-258.
- [4] Turatti, J.; Gomes, R.; Athié, I. 2002. *Lipídeos: aspectos funcionais e novas tendências*. Campinas: Ital, 78p.
- [5] Lampert, D. 1998. Processes and Products of Interesterification. In: O'BRIEN, Richard; FARR, Walter; WAN, Peter. (Ed.). *Introduction to fats and Oils Technology*. AOCS Press: Champaign, 208-232.
- [6] Galúcio, C. S.; Benites, C. I.; Sbaite, P.; Wolf Maciel, M. R. 2010. Monoacylglycerols obtaining from sunflower oil. In: 19th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2010, 2010, Praga. CD-ROM of Full Texts, 2294-2298.
- [7] Schoenfelder, W. 2003. Determination of monoglycerides, diglycerides, triglycerides and glycerol in fats by means of gel permeation chromatography [C-VI 5b(02)]. *Eur. J. Lipid Sci. Technol*, 105, 45-48.
- [8] Arzamendi, G.; Arguiñarena, E.; Campo, I.; Gandía, L. M. 2006. Monitoring of biodiesel production: Simultaneous analysis of the transesterification products using size-exclusion chromatography. *Chemical Engineering Journal*, 122, 31-40.
- [9] Hartman, L.; Lago, R.C. A. 1973. Rapid preparation of fatty acids methyl esters. *Laboratory Practice*, London, 22, 475-476.
- [10] A.O.C.S. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemist's Society, 5th ed. Champaign: AOCS, 1998.
- [11] CODEX - Current Official Standards. CODEX standard for named vegetable oils. Available in: <www.codexalimentarius.net/download/standards/336/CXS_210e.pdf> Accessed: February 17, 2010.