

A

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: SISTEMAS DE
PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA

**Desacidificação do Óleo de Farelo de
Arroz através do Processo de Extração
Líquido-Líquido: Estudo do Emprego de
Solventes**

Autora: Fabiana Maria Salvador Navarro

Orientador: Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Campinas – SP
Julho de 2007

UNIDADE BC
Nº CHAMADA: _____
T/UNICAMP N228d
V. _____ EX. _____
TOMBO BCCL 74225
PROC 16-145-07
C _____ D X
PREÇO 19,00
DATA 19.07.07
BIB-ID 416522

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

N228d Navarro, Fabiana Maria Salvador
Desacidificação do óleo de farelo de arroz através do
processo de extração líquido-líquido - estudo do
emprego de solventes / Fabiana Maria Salvador
Navarro.--Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Elias Basile Tambourgi.
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Extração de solventes. 2. Óleo vegetal. 3.
Solventes. I. Tambourgi, Elias Basile. II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
Química. III. Título.

Título em Inglês: Rice oil desacidification using liquid-liquid extraction – for different
solvents

Palavras-chave em Inglês: Solvents for extraction, Oil vegetable, Solvents

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática.

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Elizabete Jordão, Ana Paulo Brescancini Rabelo, Jabra Haber e
Sergio Ricardo Lourenço.

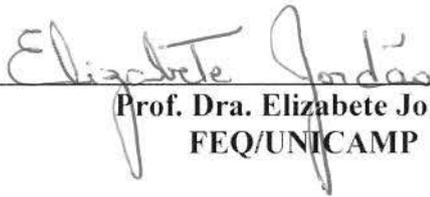
Data da defesa: 31 de Julho de 2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

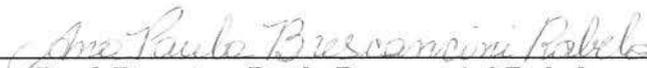
Tese de Doutorado, defendida por Fabiana Maria Salvador Navarro, em 31 de julho de 2007 e aprovada pela banca examinadora, constituída pelos seguintes membros:



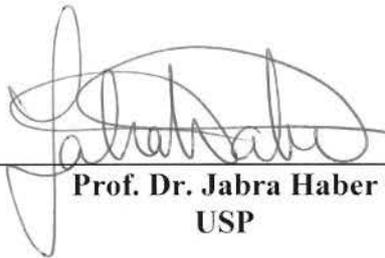
Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi
FEQ/UNICAMP



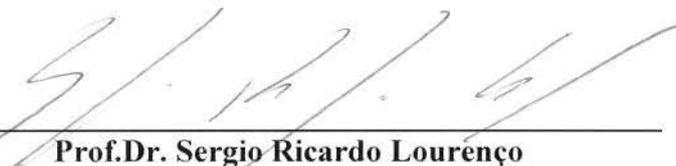
Prof. Dra. Elizabeth Jordão
FEQ/UNICAMP



Prof. Dra. Ana Paula Brescancini Rabelo
PUC-POÇOS DE CALDAS/MG



Prof. Dr. Jabra Haber
USP



Prof. Dr. Sergio Ricardo Lourenço
UNINOVE

260745699

Esta é a versão final da Tese de Doutorado , defendida por Fabiana Maria Salvador Navarro , em 31 de julho de 2007



Prof Dr Elias Basile Tambourgi – orientador

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram, apoiaram e acreditaram para que este se realize. Aos meus pais, às minhas irmãs e ao Leonardo que com amor, paciência e incentivo permaneceram ao meu lado nos momentos mais difíceis no decorrer desta jornada.

Dedico

Agradecimentos

Agradeço:

Primeiramente a Deus, porque sem sua benevolência nada ocorreria em minha vida.

Ao professor Dr. Elias Basile Tambourgi, pela orientação e dedicação para desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPQ, pelo auxílio em forma de bolsa.

A Irgovel – Indústria Riograndense de Óleos Vegetais Ltda. pelo fornecimento do óleo de farelo de arroz para a realização deste estudo.

Ao Departamento de Engenharia Química do Centro Universitário da Faculdade de Engenharia Industrial - FEI, pelo suporte e apoio técnico para realização deste estudo.

Ao professor Dr. Luiz Carlos Bertevello do Centro Universitário da Faculdade de Engenharia Industrial - FEI, pela presença constante em apoio à pesquisa realizada em laboratório.

Aos Técnicos do Laboratório de Engenharia Química do Centro Universitário da Faculdade de Engenharia Industrial - FEI também pelo o apoio em minha pesquisa.

A todos os professores do Departamento de Processos Químicos e Informática (DESQ/UNICAMP).

A todos os funcionários da FEQ/UNICAMP.

Aos amigos, que já tinha e aos que ganhei neste caminho, em especial para Maria Cláudia e Maristela.

Novamente aos meus pais, minhas irmãs, meu marido, e também às pessoas queridas que me cercam.

Já percorri esse longo caminho da liberdade. Procurei não vacilar e dei muitos passos em falso no percurso. No entanto, descobri que depois de subir um monte bem alto a gente apenas verifica que há muitos outros montes a escalar. Tirei um instante para descansar, para dar uma olhadela no panorama glorioso que me cerca, para olhar para trás e ver a distancia que percorri. Porém só posso descansar um instante, pois com a liberdade vêm as responsabilidades e eu não ousou demorar-me, minha longa caminhada ainda não terminou.

Nelson Mandela

Resumo

O óleo de farelo de arroz tem sido considerado como um óleo superior devido às suas características químicas, sendo equiparável aos óleos de soja, milho e algodão. O óleo do farelo de arroz é rico em vitaminas, apresenta baixa incidência de ingredientes responsáveis pelo colesterol e alto teor de tocoferóis (vitamina E) que garantem uma alta estabilidade, retardando a rancidez e o aparecimento de sabores indesejáveis. Dentre os diversos meios conhecidos para extração do óleo de sementes oleoginosas, o mais comumente utilizado é o de extração por solvente, sendo o hexano utilizado para este fim.

A desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido tem-se mostrado como rota alternativa na obtenção de óleos vegetais com teores aceitáveis de ácidos graxos livres. A razão para a utilização deste novo processo está no fato de consumir menor quantidade de energia, pois é realizado a temperatura ambiente e pressão atmosférica.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo estudar a variação das razões solvente/óleo durante o processo de extração líquido-líquido na desacidificação do óleo de farelo de arroz, bem como da variação da solução de solventes utilizados no mesmo.

Os resultados obtidos no presente trabalho permitiram concluir que a razão 10:1 solvente etanol/óleo apresentou os melhores resultados na extração líquido-líquido, pois consome menor quantidade de solvente e tempo de processo resultando em um pequeno percentual de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz, conseqüentemente em uma grande quantidade de remoção. E que apesar de se utilizar soluções de solventes (1:1 metanol/etanol e 1:1 isopropílico/etanol) à razão de 10:1 solvente/óleo na desacidificação do óleo de farelo de arroz durante o processo de extração líquido-líquido, estes não apresentaram resultados maiores ou mais significativos do que quando se utiliza somente o etanol como solvente.

Palavras Chaves: extração líquido-líquido; desacidificação; óleo de farelo de arroz.

Abstract

The oil of rice bran has been considered as superior oil which had its chemical characteristics, being similar to oils of soy, corn and cotton. The oil of the rice bran is rich in vitamins, presents low incidence of responsible ingredients for the cholesterol and high level of tocopherols (vitamin E) that they guarantee a high stability, being late the rancidity and the appearance undesirable of flavors. Amongst the diverse ways known for extraction it oil of oilseeds, the most used is of extraction for solvent, being the hexane used for this purpose.

The vegetal oil deacidification for liquid-liquid extraction has revealed as alternative way in the vegetal oil attainment with acceptable of free fatty acid. The reason for the use of this new process is in the fact to consume minor quantity of energy; therefore it is submitted the ambient temperature and atmospheric pressure.

In this context, the present work has as objective to study the variation of the rations solvent/oil during the liquid-liquid extraction process in the deacidification of the rice bran oil, as well as the variation of the solvent solution used.

The results gotten in the present study had allowed to conclude that the ration 10:1 solvent ethanol/oil presented the best ones result in the liquid-liquid extraction, because consume minor quantity of solvent and process time, resulting in a small percentage of free fatty acids in the rice bran oil, obtaining a bigger quantity of removal. Although to use solvents solutions (1:1 methanol/ethanol and 1:1 isopropanol/ethanol) 10:1 solvent/oil in the rice bran oil deacidification during the liquid-liquid extraction process, these had not presented bigger or more significant results then that when ethanol is used alone as solvent.

Keys Words: extraction liquid-liquid; deacidification; rice bran oil.

Resumen

El aceite de salvado de arroz es considerado un aceite superior porque sus características químicas son similares a los aceites de soja, maíz y algodón. El aceite de salvado de arroz es rico en vitaminas, presentando muy pequeña cantidad de ingredientes responsables por el colesterol y gran cantidad de tocoferóis (vitamina E) que garantizan una gran estabilidad, retrasando el rancio y el surgimiento de los gustos indeseables. De todos los diversos medios conocidos para la extracción de aceite de simientes oleosas, el más usado es la extracción por solvente, dónde el hexano es usado para éste propósito.

En la desacidificación de los aceites vegetales por extracción liquido-liquido es bien acepta como una buena alternativa para la obtención de los aceites vegetales con cantidades aceptables de ácidos grasos libres. La justificativa para usar éste proceso es porque consume una pequeña cantidad de energía, ya que es hecho en temperatura ambiente y presión atmosférica.

En este contexto, éste estudio tiene como objetivo estudiar la variación de la proporción solvente/aceite en el proceso de extracción liquido-liquido para la desacidificación del aceite de salvado de arroz, y también la variación de soluciones de solventes usados en el mismo.

Los resultados obtenidos con este estudio permitieron concluir que la proporción 10:1 solvente etanol/aceite fueron mejores que en la extracción liquido-liquido, ya que consume pequeña cantidad de solvente y muy poco tiempo de proceso, así resulta en un pequeño porcentual de ácido graso libre en el aceite, aun que sea en una gran cantidad de remoción, y que a pesar de usar diferentes soluciones de solventes (1:1 metanol/etanol y 1:1 isopropanol/etanol) cuando la proporción es 10:1 solvente/aceite en la desacidificación del aceite de salvado de arroz durante el proceso de extracción liquido-liquido, éstos no presentaron mejores resultados que cuando se usa solo el etanol como solvente.

Palabras claves: extracción liquido-liquido; desacidificación; aceite del salvado de arroz.

Sumário

Resumo	VIII
Abstract	IX
Resumen	X
Lista de Figuras	XIV
Lista de Tabelas	XV
Introdução	1
Capítulo 1 – Revisão Bibliográfica	5
1.1 – Óleos Vegetais	5
1.1.1 – Aspectos Nutricionais dos Óleos Vegetais	5
1.2 – Óleo de Farelo de Arroz	6
1.2.1 – Aspectos Nutricionais do Óleo de Farelo de Arroz	8
1.2.2 – Características Físico-Químicas do Óleo de Farelo de Arroz	9
1.3 – Processo Produtivo do Óleo de Farelo de Arroz	10
1.3.1 – Preparação do Farelo de Arroz	11
1.3.2 – Extração do Óleo de Farelo de Arroz	14
1.3.3 – Degomagem do Óleo de Farelo de Arroz	15
1.3.4 – Neutralização (Desacidificação) do Óleo de Farelo de Arroz	15
1.4 – Extração Líquido-Líquido	17
1.5 – Desacidificação por Extração Líquido-Líquido	17
1.6 – Seleção do Solvente	18
1.7 – Influência nas Condições de Extração	20
1.8 – Equipamentos para Extração Líquido-Líquido	21
1.8.1 – Seleção do Modo de Operação	24

1.8.2 – Sistema Contínuo	26
1.9 – Coluna de Campânula Pulsante	27
1.10 – Transferência de Massa	27
1.11 – Cálculo para o Coeficiente de Partição	30
1.12 – Definições de Extração Diferencial	31
Capítulo 2 – Técnicas Experimentais	34
2.1 - Descrição e Operação do Equipamento	34
2.1.1 – Procedimento de Operação da Micro-Coluna	35
2.1.2 – Variáveis Estudadas	36
2.2 – Análises Bromatológicas	37
2.2.1 - Acidez	37
2.3 – Coeficiente de Partição	38
2.4 - % Remoção de Ácido Graxo Livre no Óleo	39
Capítulo 3 – Resultados Experimentais	40
3.1 – Desacidificação do Óleo de Farelo de Arroz para Razão de 2:1 (etanol/óleo)	40
3.2 – Desacidificação do Óleo de Farelo de Arroz para Razão de 3:1 (etanol/óleo)	42
3.3 – Desacidificação do Óleo de Farelo de Arroz para Razão de 6:1 (etanol/óleo)	44
3.4 – Desacidificação do Óleo de Farelo de Arroz para Razão de 8:1 (etanol/óleo)	46
3.5 – Desacidificação do Óleo de Farelo de Arroz para Razão de 10:1 (etanol/óleo)	48
3.6 – Comparação dos Resultados Experimentais	50
3.7 – Desacidificação do Óleo de Farelo de Arroz para Razão de 10:1 (solução	53

de solventes/óleo)	
3.7.1 – Solução de Solventes Etanol e Isopropanol (1:1)	53
3.7.2 - Solução de Solventes Etanol e Metanol (1:1)	53
3.8 – Valores do Parâmetro k_t nos Resultados Experimentais	55
Conclusões e Sugestões	58
Bibliografia	60

Lista de Figuras

1.1 - Componentes de um grão de arroz	7
1.2 – Fluxograma do processo de manufatura do óleo de arroz	12
2.1 – Esquema da micro-coluna de campânulas pulsantes	34
3.1 – Desacidificação do óleo de farelo de arroz ao longo da extração líquido-líquido a uma razão de 2:1 (etanol/óleo)	42
3.2 – Desacidificação do óleo de farelo de arroz ao longo da extração líquido-líquido a uma razão de 3:1 (etanol/óleo)	44
3.3 – Desacidificação do óleo de farelo de arroz ao longo da extração líquido-líquido a uma razão de 6:1 (etanol/óleo)	46
3.4 – Desacidificação do óleo de farelo de arroz ao longo da extração líquido-líquido a uma razão de 8:1 (etanol/óleo)	48
3.5 – Desacidificação do óleo de farelo de arroz ao longo da extração líquido-líquido a uma razão de 10:1 (etanol/óleo)	50
3.6 – Volume total gasto de solvente (etanol) nos experimentos de extração líquido-líquido	51
3.7 – Comparação dos resultados obtidos nas desacidificações sofridas pelo óleo de farelo de arroz ao longo das extrações líquido-líquido	52
3.8 – Desacidificação do óleo de farelo de arroz ao longo da extração líquido-líquido a uma razão de 10:1 (solução de solventes/óleo)	55

Lista de Tabelas

1.1 – Classificação de extração	24
3.1 – Resultados experimentais para uma razão de 2:1 (etanol/óleo)	41
3.2 – Resultados experimentais para uma razão de 3:1 (etanol/óleo)	43
3.3 – Resultados experimentais para uma razão de 6:1 (etanol/óleo)	45
3.4 – Resultados experimentais para uma razão de 8:1 (etanol/óleo)	47
3.5 – Resultados experimentais para uma razão de 10:1 (etanol/óleo)	49
3.6 – Resultados experimentais para uma razão de 10:1 (solução de solventes/óleo)	54
3.7 – Valores de k_t (coeficiente de partição do topo) obtidos nos experimentos	56

Introdução

Os óleos vegetais comestíveis fazem parte da dieta tradicional da maioria dos povos. Além de conferirem cor e sabor e melhorarem consideravelmente, a aparência e o paladar (sabor) dos alimentos, os óleos vegetais são grande fontes de energia e de ácidos graxos, por exemplo, o ácido linoléico, essencial ao bom funcionamento do organismo humano.

A quantidade de ácidos graxos (saturados, monoinsaturados e ácidos graxos poliinsaturados $\omega 3$ e $\omega 6$) ingeridos diariamente é importante. O balanço certo de ácidos graxos protege o organismo humano contra doenças crônicas, tais como cardiovasculares. Um óleo vegetal rico nestes componentes minoritários é o óleo de farelo de arroz.

O arroz é um dos mais importantes cereais produzidos no mundo, principalmente na Ásia e América latina, onde a maior parte da população tem no arroz a base de sua alimentação (Josapar, 2006).

O processo genérico de manufatura do óleo do farelo de arroz é constituído de quatro etapas: (i) preparação do farelo de arroz, (ii) extração do óleo do farelo, (iii) degomagem, e (iv) neutralização do óleo obtido. Quando o óleo extraído do farelo de arroz é destinado para o consumo humano, além destas etapas, deve-se efetuar o refino do óleo (deceramento, branqueamento, desodorização).

O óleo de farelo de arroz tem sido considerado como um óleo superior devido às suas características químicas, sendo equiparável aos óleos de soja, milho e algodão. O óleo do farelo de arroz é rico em vitaminas, apresenta baixa incidência de ingredientes responsáveis pelo colesterol e alto teor de tocoferóis (vitamina E) que garantem uma alta estabilidade, retardando a rancidez e o aparecimento de sabores indesejáveis. Estudos realizados demonstram que, quando utilizado na fritura de alimentos, o óleo de arroz é menos absorvido que os demais óleos vegetais (Luh, 1979).

Dentre os diversos meios conhecidos para extração do óleo de sementes oleoginosas, o mais comumente utilizado é o de extração por solvente, sendo o hexano utilizado para este fim.

Introdução

O hexano apresenta uma série de propriedades desejadas em um solvente. Esse solvente dissolve com facilidade o óleo sem agir sobre os outros componentes da matéria oleaginosa. Além disso, o hexano possui uma composição homogênea e estreita faixa de temperatura de ebulição.

A extração líquido-líquido, também conhecida por extração líquida ou extração por solvente, é a separação dos constituintes de uma solução líquida, denominada alimentação, por contato íntimo com outro líquido apropriado, imiscível ou parcialmente miscível, denominado solvente, o qual deve ter a capacidade de extrair preferencialmente um ou mais componentes desejados (soluto). Originando-se deste contato duas novas correntes, o refinado, que é a solução residual da alimentação, pobre em solvente, com um ou mais de um dos solutos removidos pela extração, e a corrente denominada extrato, rica em solvente, contendo o soluto extraído.

A desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido tem-se mostrado como rota alternativa na obtenção de óleos vegetais com teores aceitáveis de ácidos graxos livres. A razão para a utilização deste novo processo está no fato de consumir menor quantidade de energia, pois é realizado a temperatura ambiente e pressão atmosférica. Estas condições brandas de operação são, também, muito favoráveis para óleos que não aceitam as temperaturas altas do refino físico (220 a 270°C) (Hamm, 1983). Além da economia de energia a extração líquido-líquido apresenta vantagem em relação ao refino químico, pois não gera sabões e minimiza a perda de óleo neutro.

De acordo com Thomopoulos (1971) a desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido é baseada na diferença de solubilidade dos ácidos graxos livres e dos triacilgliceróis neutros no solvente e na diferença de ponto de ebulição do solvente e dos ácidos graxos livres. Este último aspecto torna muito fácil a recuperação posterior do solvente para sua reutilização.

Os solventes diferem nas capacidades de extração dependendo da sua estrutura química e da estrutura química dos solutos. É possível encontrar na bibliografia listagens de parâmetros de interação de grupos substituintes orgânicos, a partir dos quais se pode identificar o(s) grupo(s) funcional(is) no solvente adaptados a determinado soluto.

Outros fatores que afetam a seleção do solvente: são o ponto de ebulição, a densidade, a tensão superficial, a viscosidade, a corrosividade, a inflamabilidade, a

Introdução

toxicidade, a estabilidade química e térmica, a compatibilidade com o produto, a disponibilidade no mercado e o custo.

Lo (1982) e Bailey (1979) afirmam que a escolha do solvente da extração líquido-líquido para a desacidificação deve ser feita através da diferença de polaridade entre o ácido graxo (polar) e triglicérides (apolar). Estes solventes polares como a acetona, ou outro álcool de cadeia curta são capazes de obter um extrato com baixos índices de trigliceróis.

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

Para operar com grandes volumes é mais eficiente utilizar colunas ou misturadores/decantadores em contracorrente. A operação em contracorrente mantém o gradiente de concentrações ("*drivingforce*" da extração) e assim permite performances ótimas.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo estudar a variação das razões solvente/óleo durante o processo de extração líquido-líquido na desacidificação do óleo de farelo de arroz, bem como da variação da solução de solventes utilizados no mesmo.

Para tanto, as razões variaram de 2:1, 3:1, 6:1, 8:1 e 10:1 tendo como solvente etanol e para as soluções de solventes (1:1) etanol/metanol e (1:1) etanol/isopropanol as extrações líquido-líquido foram realizadas utilizando a razão de 10:1 (solução de solventes/óleo). Em seguida, foram avaliados através de análises bromatológicas a fim de se obter a quantidade de ácido graxo livre final, o percentual de remoção e o coeficiente de partição do topo da coluna.

A seguir, o Capítulo 1 apresenta uma revisão bibliográfica sobre o assunto, de modo a ressaltar a importância do consumo humano do óleo de farelo de arroz, bem como o processo de produção e as influências envolvidas na extração líquido-líquido.

Introdução

No Capítulo 2, apresenta-se uma descrição dos métodos experimentais empregados para a realização do estudo, tais como as análises empregadas e os cálculos envolvidos no mesmo.

O capítulo 3 reúne o conjunto de resultados experimentais obtidos no presente trabalho.

Por fim, apresentam-se as conclusões deste estudo e propõe-se a realização de trabalhos futuros, com vistas ao esclarecimento de questões relativas ao assunto estudado.

Capítulo 1

Revisão Bibliográfica

1.1 – Óleos Vegetais

Os óleos vegetais comestíveis fazem parte da dieta tradicional da maioria dos povos. Além de conferirem cor e sabor e melhorarem consideravelmente, a aparência dos alimentos, os óleos vegetais são grandes fontes de energia e de ácidos graxos, por exemplo, o ácido linoléico, essencial ao bom funcionamento do organismo humano.

Os óleos vegetais são substâncias líquidas, hidrófobas, formadas predominantemente por produtos de condensação entre o glicerol e ácidos graxos, os chamados triacilgliceróis.

Segundo Rodrigues, 2004 os triacilgliceróis constituem cerca de 95% do óleo vegetal bruto enquanto que os constituintes minoritários são formados por produtos da decomposição dos triacilgliceróis, mono, diacilgliceróis e ácidos graxos livres, fosfolípidos e ceras e, também, por substâncias genericamente denominadas de não-glicerídeos ou insaponificáveis tais como esteróis, vitaminas, pigmentos, hidrocarbonetos e metais.

1.1.1 – Aspectos Nutricionais dos Óleos Vegetais

Os óleos vegetais comestíveis são grandes fontes de energia e transportam vitaminas e antioxidantes lipossolúveis ao organismo humano. Além disso, os óleos vegetais constituem uma importante fonte de ácidos graxos, alguns considerados essenciais ao organismo humano. A quantidade de ácidos graxos (saturados, monoinsaturados e ácidos graxos poliinsaturados $\omega 3$ e $\omega 6$) ingeridos diariamente é importante. O balanço certo de ácidos graxos protege o organismo humano contra doenças crônicas, tais como cardiovasculares.

Muitos óleos vegetais tais como soja, girassol, canola, devido a apresentarem em sua composição quantidades significativas de ácido linoléico ($\omega 6$), desempenham um importante papel no intuito de ajudar o organismo a atingir esse balanço. Além dos ácidos

graxos essenciais, os óleos vegetais contêm componentes minoritários insaponificáveis com características antioxidantes e vitamínicas. Um óleo vegetal rico nestes componentes minoritários é o óleo de farelo de arroz.

1.2 – Óleo de Farelo de Arroz

Embora a produção de arroz represente $\frac{1}{4}$ da produção mundial de cereais, o óleo de farelo de arroz, é um subproduto das indústrias de beneficiamento de arroz, onde é feita a separação e processamento de derivados da casca, farelo e gérmen do endosperma do grão. É atualmente produzido em escala bem inferior à sua capacidade, principalmente, devido às dificuldades nos processos de extração e refino ocasionados pela alta atividade enzimática que provoca a rápida deterioração do óleo ainda no farelo.

O arroz é um dos mais importantes cereais produzidos no mundo, principalmente na Ásia e América Latina, onde a maior parte da população tem no arroz a base de sua alimentação (Josapar, 2006). Rodrigues (2004) afirma que o brasileiro consome, em média, 70 quilogramas de arroz por ano, enquanto o argentino 11 quilogramas e o uruguaio 10 quilogramas, números bem distintos de países como Vietnã (175 kg/hab/ano), Indonésia (155 kg/hab/ano), China (103 kg/hab/ano) e Índia (85 kg/hab/ano).

Segundo a InfoArroz (2006) em 2005, a produção mundial teve um incremento de 2,6%, sobretudo na China, graças às medidas de incentivo para aumentar as áreas arroteiras e a produtividade. A nova oferta mundial, apesar de ser insuficiente frente às necessidades de consumo, deverá contribuir para estabilizar os estoques mundiais em 97 milhões de toneladas, contra 98,5 milhões de toneladas no ano anterior.

Ainda de acordo com a InfoArroz (2006), a produção mundial de arroz em casca foi de 607 milhões de toneladas em 2004 e de 622 milhões de toneladas em 2005, sendo que 91% da produção se concentra na Ásia, 3% na África, 3% na América do Sul e 3% em outras regiões. Onde, somente no Brasil foram produzidos 13 milhões de toneladas/ano de arroz em casca, em 2004 e 2005, ocupando assim, a posição de 6º maior produtor mundial.

O farelo de arroz é um importante produto da indústria de beneficiamento do arroz. Seu teor de óleo varia de 15 até 28% dependendo da qualidade e tipo de farelo extraído do grão. Existem dois tipos de farelo de arroz (Pires, 2000 e Rodrigues, 2004): (i) farelo de arroz parboilizado, obtido do beneficiamento de arroz parboilizado (20% a 28%

Revisão Bibliográfica

de óleo) e (ii) farelo de arroz branco, obtido do beneficiamento de arroz branco (15% a 20% de óleo).

Rodrigues (2004), afirma que o grão de arroz é constituído genericamente por 20% de casca, 70% de endosperma e 10% pelas camadas de farelo e germe, onde estão concentrados a maior parte dos lipídeos do grão (15 a 20%).

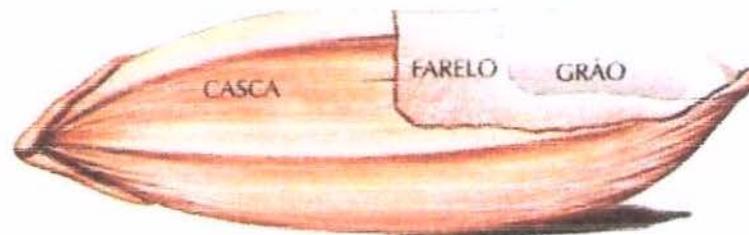


Figura 1.1 – Componentes de um grão de arroz. (Rodrigues, 2004)

O processo genérico de manufatura do óleo do farelo de arroz é constituído de quatro etapas: (i) preparação do farelo de arroz, (ii) extração do óleo do farelo, (iii) degomagem, e (iv) neutralização do óleo obtido. Quando o óleo extraído do farelo de arroz é destinado para o consumo humano, além destas etapas, deve-se efetuar o refino do óleo (deceramento, branqueamento, desodorização).

O óleo do farelo de arroz apresenta elevados índices de ácido linoléico (um ácido graxo essencial) e alto teor de tocoferóis (antioxidantes que dão maior estabilidade oxidativa ao óleo), segundo Bailey (1979). O óleo de arroz também tem grande importância como matéria-prima em diferentes indústrias, tais como cosméticos e tintas.

Devido ao grande potencial econômico, representado pela demanda crescente por óleo de arroz refinado de alta qualidade e da grande produção mundial de arroz, tornam-se necessários desenvolvimentos tecnológicos que superem as dificuldades e viabilizem os processos de obtenção do farelo e refino do óleo de arroz bruto.

O óleo de farelo de arroz na indústria tem sido pesquisado e produzido já há um longo período de tempo. Este material potencialmente importante teve um significativo aumento após a segunda guerra, mas ainda continuam as pesquisas sobre o óleo de farelo de arroz nos países que são grandes produtores de arroz mundialmente.

Luh, 1979 comenta que o principal problema técnico a ser resolvido é a rápida deterioração que o óleo sofre após a sua extração da casca do arroz, proporcionando assim uma subsequente deterioração da qualidade do óleo obtido. O óleo extraído do farelo de arroz possui uma alta porcentagem de ácidos graxos livres os quais são difíceis de remoção somente no refino. A estabilização do farelo ou a prevenção de atividade enzimática por tratamento a quente ou outro método físico-químico vem sido pesquisado muito desde dessa época.

1.2.1 – Aspectos Nutricionais do Óleo de Farelo de Arroz

Rodrigues (2004) cita Scavariello e Barrea-Arellano (1998) onde estes afirmam que o óleo de farelo de arroz apresenta, em média, 4% de matéria insaponificável dentre os quais 2% de γ -orizanol. Além do orizanol, o óleo de farelo de arroz é um dos únicos óleos vegetais, juntamente com óleo de palma, que contém significantes níveis de tocotrienóis (cerca de 1000 ppm).

O γ -orizanol é uma mistura complexa de ésteres de ácido felúrico com fitosteróis e álcoois triterpênicos. A grande propriedade antioxidante do γ -orizanol tem sido amplamente reconhecida e estudos têm mostrado vários efeitos fisiológicos relacionados a este composto. (California Rice Oil, 2006).

A presença de γ -orizanol no óleo de farelo de arroz confere a este óleo uma alta resistência à oxidação e deterioração. Atualmente, tem-se relacionado ao γ -orizanol efeitos benéficos com a ingestão de óleo de farelo de arroz. Pesquisas afirmam a habilidade do γ -orizanol de reduzir os níveis de colesterol do plasma sanguíneo. Ou melhor, reduz a absorção de colesterol pelo organismo, decrescendo a arteriosclerose precoce pela inibição da agregação de placas de gordura e aumento da excreção fecal de ácidos biliares. A administração de γ -orizanol também é citada no tratamento de distúrbios nervosos e desordens decorrentes da menopausa. (Sugano e Tsuji, 1997; Deckere e Korver, 1996; Rong, 1997; Nakayama et al, 1987).

Rogers et al (1993) e Kahlon et al (2004), comentam que as estruturas químicas da maioria dos componentes do γ -orizanol encontrados no óleo de farelo de arroz são similares às do colesterol. Esta similaridade pode ser responsável pelo efeito na absorção e síntese do colesterol. A síntese de matéria insaponificável, como o γ -orizanol, nas plantas,

apresenta etapas iniciais similares às da síntese de colesterol no corpo humano, o que sugere que estes compostos podem alterar a síntese do colesterol e competirem na absorção.

Quanto aos tocotrienóis alguns autores como Deckere e Krover (1996) e Qureshi et al (1997), afirmam que estes aparecem em quatro formas conhecidas (α , β , γ , δ) e são similares aos tocoferóis em estrutura química. O α -tocotrienol exerce 45% da atividade da vitamina E e a forma γ é a mais importante forma dos tocotrienóis, apresentando-se como a mais ativa no efeito à baixar o nível de colesterol no plasma sanguíneo.

1.2.2 – Características Físico-Químicas do Óleo de Farelo de Arroz

O óleo de farelo de arroz tem sido considerado como um óleo superior devido às suas características químicas, sendo equiparável aos óleos de soja, milho e algodão. O óleo do farelo de arroz é rico em vitaminas, apresenta baixa incidência de ingredientes responsáveis pelo colesterol e alto teor de tocoferóis (vitamina E) que garantem uma alta estabilidade, retardando a rancidez e o aparecimento de sabores indesejáveis. Estudos realizados demonstram que, quando utilizado na fritura de alimentos, o óleo de arroz é menos absorvido que os demais óleos vegetais (Luh, 1979).

Além da importância do óleo do farelo de arroz para consumo humano, este pode ser utilizado na manufatura de produtos hidrogenados, maioneses, margarinas, em saboaria, cosméticos, xampus, em indústrias farmacêuticas, têxteis, couro e de agentes anticorrosivos. (Bailey, 1979 e Luh, 1979).

As características de qualidade de óleos e gorduras, ou materiais que os contém, estão majoritariamente relacionadas à rancidez que é, sem dúvida, o fenômeno deteriorativo mais importante neste tipo de produto. A rancidez ocasiona deterioração do sabor e odor, depreciação do produto e redução de seu valor nutritivo. O óleo do farelo de arroz é muito instável quanto à sua coloração, devido a pigmentos como clorofila e carotenóides, e também devido a componentes que são ocasionalmente formados através da mudança das características do farelo de arroz. (Fennema, 1996).

O índice de acidez é uma característica muito importante no óleo do farelo de arroz, sendo dependente das condições da matéria-prima. Farelos armazenados durante longos períodos sofrem ação da enzima lipase, resultando em um aumento da acidez do seu conteúdo graxo. Bloquear a atividade da enzima lipase é uma das dificuldades

encontradas na industrialização do óleo do farelo de arroz. A ação intensiva da lipase faz com que a acidez do óleo contido no farelo de arroz se eleve rapidamente, degradando a qualidade do óleo a ser extraído. (Fennema, 1996 e Zullaikah et al, 2005).

A acidez livre de uma gordura decorre da hidrólise parcial dos glicerídios, sendo uma característica variável, intimamente relacionada à natureza e qualidade da matéria-prima, à qualidade e grau de pureza da gordura, ao processamento e principalmente, às condições de conservação da gordura. (Martinenghi, 1963).

Ainda segundo Martinenghi (1963), outra característica de qualidade importante para os óleos vegetais é o índice de peróxidos decorrentes da reação do oxigênio atmosférico ou daquele dissolvido no óleo com ácidos graxos insaturados. As reações químicas envolvidas no processo de oxidação de óleos são muito complexas e geram, em seus estágios mais avançados, produtos organolepticamente (isto é, sensorialmente) inaceitáveis.

Segundo Resolução nº 482 da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), publicada em 13/10/99, as características físico-químicas do óleo do farelo de arroz semi-refinado, obtido pelos processos de extração, degomagem e neutralização, são as seguintes:

- Índice de saponificação (%): 181-189
- Índice de iodo (%): 99-108
- Acidez (% ácido oléico): máximo 0,8
- Índice de peróxido (meq/kg): máximo 10,0

1.3 – Processo Produtivo do Óleo do Farelo de Arroz

No processo de manufatura do óleo de arroz, seu farelo é submetido à uma série de etapas de transformação. A partir do recebimento da matéria-prima (farelo de arroz), proveniente de arroz parboilizado ou de arroz branco, prepara-se o farelo para posterior extração de seu conteúdo graxo. A seguir, o óleo bruto extraído é enviado ao processo de neutralização e o farelo desengordurado segue para o processo de peletização. Estas etapas encontram-se esquematizadas na Figura 1.2.

1.3.1 - Preparação do Farelo de Arroz

O processo de preparação do farelo de arroz para posterior extração do óleo, consiste das etapas de (i) pré-limpeza, (ii) cozimento, (iii) expansão, (iv) peneiramento e (v) secagem (Figura 1.2).

A eliminação da sujidade mais grosseira é denominada pré-limpeza. No momento em que a matéria-prima é recebida no setor produtivo, esta é transportada por elevadores até o sistema de peneiras rotativas. Na matéria-prima recebida são inspecionados, por amostragem, o teor de óleo, a quantidade de impurezas e o percentual de acidez. A pré-limpeza diminui a quantidade de material abrasivo e o risco da presença de material estranho nos equipamentos do segmento do processo.

O processo de cozimento constitui-se do recebimento do farelo da pré-limpeza, adição de água e cozimento, visando romper as paredes das células e facilitar a extração do óleo. O cozimento se processa em um equipamento denominado cozinhador. O cozinhador é um panelão de cozimento aquecido por vapor direto ou indireto, com um eixo vertical que suporta agitadores que permitem homogeneizar o farelo em cozimento. O processo de cozimento se dá em cinco estágios. A temperatura em cada estágio varia entre 70°C e 105°C. Com o aumento do teor de umidade dos flocos, tem-se a diminuição da viscosidade do óleo e sua tensão superficial, inativação das enzimas (como a lipase) e conseqüente diminuição da produção de ácidos graxos livres, e diminuição da afinidade do óleo com as partículas sólidas da semente.

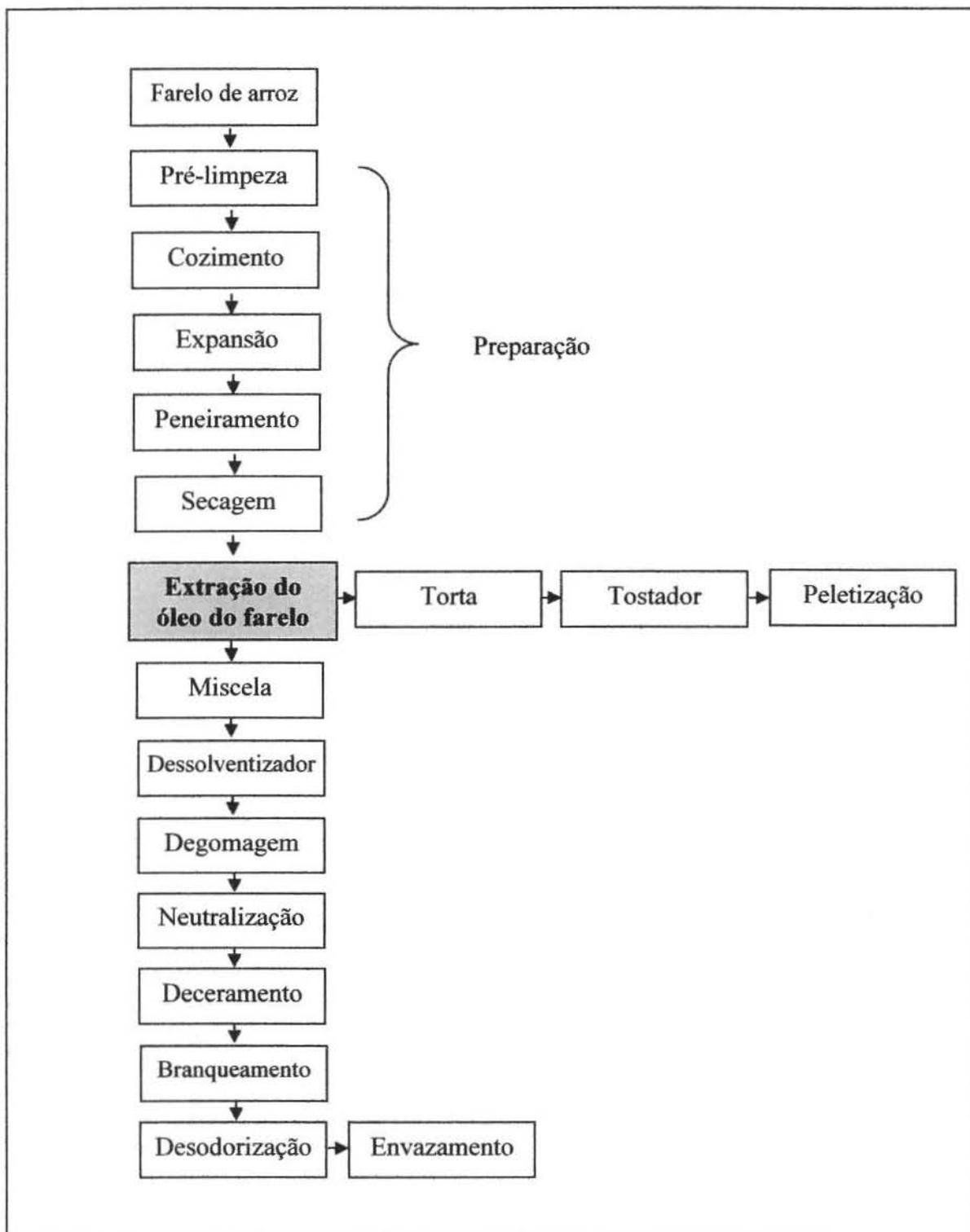


Figura 1.2 – Fluxograma do processo de manufatura do óleo de arroz.

Após o cozimento, o farelo de arroz é transportado à extrusora, onde ocorre o processo de expansão do farelo cozido. A massa de material, conduzida ao interior da

Revisão Bibliográfica

máquina, é gradualmente pressionada por um eixo com helicóides e misturada por parafusos raspadores; em determinados pontos, ocorre injeção de vapor direto na massa. A pressão da massa atinge o máximo no final do equipamento, quando então é expandida através de um disco perfurado.

Uma vez concluído o processo de expansão, a massa expandida é coletada para posterior análise de umidade. A umidade pós-expansão deve variar entre 15 e 20%. O farelo umidificado adquire as seguintes propriedades:

- Maior permeabilidade, permitindo maior contato do solvente com o material oleaginoso e melhora na dessolventização;
- Maior resistência à formação de pó; devido à sua natureza porosa, a massa expandida não sofre ação dos transportadores (correias transportadoras);
- Maior peso específico, propiciando à extração um aumento de capacidade com o mesmo fluxo volumétrico;
- Menor custo de produção, como consequência da redução do consumo de vapor e solvente.

A seguir, a massa expandida é transportada para o sistema de peneiras vibratórias, para que a mínima quantidade de material em forma de pó alimente o extrator no processo de extração do óleo. O material expandido e peneirado é então transportado aos secadores (de tipo vertical de passo simples) e seco, por ar aquecido em radiadores à vapor saturado, a temperaturas até 160°C. Na saída do secador, realiza-se uma amostragem para posterior análise de umidade; idealmente, a umidade na saída do secador deve encontrar-se numa faixa entre 8 e 10%.

O processo de preparação consiste, na verdade, da estabilização das propriedades do farelo do arroz (por exemplo, estabilização da acidez) através da elevação da temperatura da massa e posterior secagem. Com isso, o farelo preparado pode ser armazenado durante alguns dias sem modificar suas propriedades, para posterior extração do óleo. O processo de preparação do farelo de arroz, descrito acima, pode ser visualizado na totalidade na Figura 1.2.

1.3.2 – Extração do Óleo de farelo de Arroz

Dentre os diversos meios conhecidos para extração do óleo de sementes oleoginosas, o mais comumente utilizado é o de extração por solvente, sendo o hexano utilizado para este fim. O extrator é composto por um conjunto de células de extração que giram na direção circular, com um sistema de bombas e chuveiros fixos para lavagem da massa (farelo preparado, no caso) com hexano. A massa expandida, após passar pelo extrator, origina dois subprodutos: (i) o farelo de arroz desengordurado, também chamado de "torta" e (ii) a miscela, uma mistura de óleo e solvente. A miscela passa, então, pelo sistema de dessolventização, resultando no óleo bruto de arroz.

Apesar do hexano dissolver quase totalmente do óleo residual da "torta", este material retém certa quantidade de miscela (óleo + solvente), que deve ser removida para possibilitar o uso do farelo em rações, entre outras finalidades. Para tanto, o farelo requer um tratamento térmico, visando reduzir seus fatores antinutricionais, tóxicos e substâncias de sabor indesejável.

O material resultante do processo de extração é transportado ao dessolventizador-tostador, um equipamento cilíndrico dividido em cinco estágios e equipado com mecanismos de agitação e injeção direta de vapor. Este equipamento tem a função de eliminar os traços de solvente presente na "torta", além de tostar a massa.

A seguir, a massa é transportada ao equipamento de peletização, que confere um formato de *pellet* ao produto final. Nesta etapa, o farelo já peletizado é coletado por amostragem para análise do percentual residual de óleo e umidade contidos na amostra; os percentuais máximos admitidos para estas características de qualidade são de 1 % e 12%, respectivamente (Pires, 2000).

O hexano apresenta uma série de propriedades desejadas em um solvente. Esse solvente dissolve com facilidade o óleo, sem agir sobre os outros componentes da matéria oleoginosa. Além disso, o hexano possui uma composição homogênea e estreita faixa de temperatura de ebulição. Contudo, esse solvente apresenta algumas desvantagens, tais como elevada inflamabilidade e alto custo. A dessolventização da miscela e da "torta" remove praticamente todo o solvente usado durante a extração, sendo este recuperado e reutilizado para alimentação do extrator, minimizando a restrição de custo associada ao solvente.

Antes do óleo bruto ser transportado ao processo de neutralização, coleta-se, por amostragem, porções do óleo sobre as quais se analisam a acidez e o *flash point* (teste da chama, o qual verifica a presença do solvente no óleo). O óleo do farelo de arroz economicamente viável para refino e ao consumo humano deve apresentar um percentual de ácidos graxos livres (acidez) máxima de 12%.

1.3.3 – Degomagem do Óleo de Farelo de Arroz

O método da degomagem consiste basicamente na adição de 1 a 3% de água e 0,01 a 0,05% de ácido fosfórico ao óleo bruto aquecido e sob agitação. Tem-se, assim, a hidratação dos fosfolipídeos, os quais se tornam insolúveis no óleo. Após aproximadamente 30 minutos, forma-se um precipitado que é removido do óleo por centrifugação. O precipitado é denominado goma ou fosfatídeos.

O processo de degomagem também tem por objetivo remover do óleo bruto proteínas e substâncias coloidais. O produto denominado lecitina comercial, obtido na demogagem, consiste em cerca de 60% de mistura de fosfatídeos, 38% de óleo e 2% de umidade (Bailey, 1979). A lecitina pode ser utilizada como matéria prima em processos de manufatura de cosméticos, leite em pó, sorvetes, chocolates, gorduras, compostagem do solo e no enriquecimento de rações animais, entre outros.

Os fosfolipídeos e a lecitina são importantes subprodutos do óleo do farelo de arroz. Devido à sua composição e características, a lecitina do arroz pode substituir a lecitina de soja em alimentos e produtos industriais (além de ser mais rica em fosfolipídeos, a lecitina do arroz é comercializada a um menor custo, se comparada à lecitina da soja).

Após a separação do óleo no processo de centrifugação, o óleo degomado é enviado ao evaporador para que toda água nele contida seja eliminada (secagem), para posterior neutralização.

1.3.4 – Neutralização (Desacidificação) do Óleo de Farelo de Arroz

O processo de neutralização do óleo degomado do farelo de arroz consiste na desacidificação ou eliminação dos ácidos graxos livres presentes no óleo, por ação do

Revisão Bibliográfica

vapor e altas temperaturas (isto é, por ação de agentes físicos). O processo é constituído, basicamente, da destilação dos ácidos graxos livres com a finalidade de reduzir a acidez do óleo até um valor suficientemente baixo. A remoção dos ácidos graxos livres por destilação é possibilitada pela considerável diferença entre seus pontos de ebulição.

Após a eliminação dos ácidos graxos, o óleo neutralizado deve conter um teor de acidez inferior a 0,8%. O teor de acidez dos ácidos graxos eliminados, por outro lado, deve ser o maior possível, pois, assim, certifica-se que foram retiradas todas as impurezas ácidas do óleo.

A neutralização do óleo degomado pode ser física ou alcalina (química). A neutralização física se aplica preferencialmente a processos em que o produto final é destinado a rações animais; nos demais, onde a neutralização é seguida da etapa de branqueamento, utiliza-se a neutralização alcalina (adição de solução de hidróxido de sódio para eliminar os ácidos graxos livres) (Bailey, 1979). A neutralização alcalina apresenta alguns aspectos desfavoráveis como arraste de óleo neutro, originando significativas perdas no refino e dificuldade de tratar óleos com alta acidez. A neutralização física, por sua vez, reduz perdas de óleo e produz ácidos graxos com pureza entre 80 e 90%.

O processo de refino de óleos vegetais destinado à consumo humano é constituído das etapas de neutralização, branqueamento e desodorização. Os processos de branqueamento e desodorização são essencialmente físicos, constituído de processos de adsorção e destilação, respectivamente. O processo de neutralização define o tipo de refino do óleo. Se o tipo de neutralização utilizada é alcalina, o refino subsequente é do tipo químico; se a neutralização é física, o refino a ser utilizado é do tipo físico.

Os ácidos graxos são utilizados como matéria-prima de processos de manufatura de fracionamento. Através do fracionamento por destilação dos ácidos graxos, em diferentes temperaturas de volatilização, obtém-se uma fração de ácidos graxos (palmítico, esteárico e linoléico, entre outros) que pode ser posteriormente utilizada em processos de manufatura de cosméticos, farmacêuticos e produtos alimentícios (Bailey, 1979).

Após o processo de neutralização do óleo, este é transportado para o processo de resfriamento, seguido de armazenamento e expedição.

1.4 – Extração Líquido-Líquido

A extração líquido-líquido, também conhecida por extração líquida ou extração por solvente, é a separação dos constituintes de uma solução líquida, denominada alimentação, por contato íntimo com outro líquido apropriado, imiscível ou parcialmente miscível, denominado solvente, o qual deve ter a capacidade de extrair preferencialmente um ou mais componentes desejados (soluto). Originando-se deste contato duas novas correntes, o refinado, que é a solução residual da alimentação, pobre em solvente, com um ou mais de um dos solutos removidos pela extração, e a corrente denominada extrato, rica em solvente, contendo o soluto extraído.

Trindade et al (2004), define extração líquido-líquido como sendo uma operação de transferência de massa na qual uma solução líquida (a alimentação) entra em contato com um líquido imiscível ou pouco miscível (o solvente), o qual possui afinidade preferencial (ou seletividade) para um ou mais componentes da alimentação. Duas correntes resultam deste contato, o *extrato* que é a solução rica em solvente contendo o soluto que se deseja extrair e o *refinado* que é a solução de alimentação residual contendo uma menor quantidade de soluto.

Nesta operação de transferência de massa, as duas fases, alimentação e solvente, são quimicamente muito diferentes, o que leva a uma separação dos componentes de acordo com suas propriedades físico-químicas.

Desde aquela época Bailey (1979), afirma que a utilização da extração líquido-líquido para processos industriais está ganhando grande atenção em diversas indústrias como farmacêutica, petroquímica, nuclear e hidrometalúrgica. Isto devido ao fato de que esta técnica proporciona grandes vantagens como economia de energia e produtos de qualidade.

1.5 – Desacidificação por Extração Líquido-Líquido

A desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido tem-se mostrado como rota alternativa na obtenção de óleos vegetais com teores aceitáveis de ácidos graxos livres. A razão para a utilização deste novo processo está no fato de consumir menor quantidade de energia, pois é realizado a temperatura ambiente e pressão atmosférica. Estas condições brandas de operação são, também, muito favoráveis para óleos que não aceitam

as temperaturas altas do refino físico (220 a 270°C) (Hamm, 1983). Além da economia de energia, a extração líquido-líquido apresenta vantagem em relação ao refino químico pois não gera sabões e minimiza a perda de óleo neutro.

De acordo com Thomopoulos (1971) a desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido é baseada na diferença de solubilidade dos ácidos graxos livres e dos triacilgliceróis neutros no solvente e na diferença de ponto de ebulição do solvente e dos ácidos graxos livres. Este último aspecto torna muito fácil a recuperação posterior do solvente para sua reutilização.

Segundo Lo (1982) a extração líquido-líquido oferece uma rota alternativa para a desacidificação que se torna muito importante quando há índices de ácidos graxos elevados presentes nos óleos cru que não são aceitáveis. A desacidificação por meio da extração líquido-líquido apresenta pequena perda de óleo neutro em seu processo, quando comparados com processos como o refino químico.

Kale et al. (1999), pesquisaram a desacidificação do óleo de farelo de arroz por meio de extração com solvente. O óleo de farelo de arroz cru utilizado pelos autores contém cerca de 16,5 % de ácidos graxos livres. Os autores afirmam que após extração com metanol como solvente à uma razão de 1,8:1 em massa de metanol, a concentração de ácidos graxos livres foi reduzida à 3,7 %. Em seguida os autores submeteram o óleo de farelo de arroz à uma segunda extração com metanol com uma razão de 1:1 do solvente em massa resultando assim, uma concentração de ácido graxo livre de 0,33 %.

Rodrigues (2004) citou Monnerat (1994) onde o autor determinou dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas do tipo triacilgliceróis/ácidos graxos/álcoois de cadeia curta (metanol, etanol, isopropanol). A autora observou ser o etanol hidratado o solvente mais adequado para ser aplicado no processo de desacidificação de óleos vegetais.

1.6 – Seleção do Solvente

Os solventes diferem nas capacidades de extração dependendo da sua estrutura química e da estrutura química dos solutos. É possível encontrar na bibliografia listagens de parâmetros de interação de grupos substituintes orgânicos, a partir dos quais se pode identificar o(s) grupo(s) funcional(is) no solvente adaptados a determinado soluto.

Uma vez identificado o grupo funcional, os possíveis solventes podem ser testados em laboratório. O coeficiente de distribuição e a seletividade são os mais importantes parâmetros que governam a seleção do solvente. O coeficiente de distribuição (ou coeficiente de partição) para um componente (A) é definido como a razão de concentrações de A na fase extrato e na fase de refinado. A seletividade pode ser definida como a capacidade do solvente retirar o componente desejado da mistura de alimentação, quando comparada com outros componentes. As propriedades desejadas nos solventes são: *i)* elevados valores de coeficientes de distribuição, *ii)* boas seletividades para o soluto, *iii)* baixa ou nenhuma miscibilidade na solução de alimentação, e *iv)* fácil recuperação do solvente para reciclo.

Mesmo os bons solventes apresentam alguma miscibilidade na solução de alimentação, em consequência disso, ao se extrair grandes quantidades de soluto, o solvente pode também extrair quantidades significativas da solução de alimentação.

Outros fatores que afetam a seleção do solvente são: o ponto de ebulição, a densidade, a tensão superficial, a viscosidade, a corrosividade, a inflamabilidade, a toxicidade, a estabilidade química e térmica, a compatibilidade com o produto, a disponibilidade no mercado e o custo.

Para um processo existente, a substituição do solvente é comumente o último recurso porque isto implica regressar à triagem laboratorial do solvente e das condições de operação. No entanto, as alterações na regulamentação ambiental e considerações de ordem econômica, têm induzido frequentemente à necessidade de melhorar os processos em termos de recuperação do soluto. Todavia a atual disponibilidade de solventes específicos com melhores características que os convencionais em termos econômicos e de desempenho para vários processos de extração, podem fornecer incentivos adicionais à mudança do solvente.

Lo (1982) e Bailey (1979) afirmam que a escolha do solvente da extração líquido-líquido para a desacidificação deve ser feita através da diferença de polaridade entre o ácido graxo (polar) e triglicérides (apolar). Estes solventes polares como a acetona, ou outro álcool de cadeia curta são capazes de obter um extrato com baixos índices de trigliceróis.

Ainda Lo (1982) ressalta que a escolha do solvente não deve somente ser através da diferença de polaridade existente no solvente, mas, sim também, as regras e

regulamentações permitidas pelas legislações e pelas leis vigentes. Devido a isto os álcoois são geralmente utilizados, pois se encaixam nesta categoria.

Faes (mensagem pessoal) em seus estudos testou distintos solventes, como metanol, etanol, propanol e isopropanol, para desacidificação do óleo de farelo de arroz. A autora também pesquisou diferentes quantidades de água nos solventes estudados (5%, 12% e 20% em massa), onde pode concluir que o melhor solvente a ser utilizado para uma desacidificação do óleo de farelo de arroz no processo de extração líquido-líquido é o etanol sem a presença de água, seguido pelo metanol, isopropílico e o propanol. Os testes foram realizados em tubos “Falcon” e agitados no vortex à 1200 rpm.

1.7 – Influências nas Condições de Extração

Dependendo da natureza do processo de extração, a temperatura, o pH e o tempo de residência podem afetar o rendimento e a seletividade da operação. A pressão do sistema tem geralmente um efeito desprezível na extração e por isso a maior parte delas ocorre à pressão atmosférica, com exceção das regidas por condicionalismos da pressão de vapor. A temperatura pode ser usada como variável para alterar a seletividade. Igualmente, temperaturas elevadas são por vezes usadas de modo a manter a viscosidade baixa e com isso minimizar a resistência à transferência de massa. Outro parâmetro a considerar é a eventual precipitação de sólidos no extrator, a qual deve ser evitada.

O pH é importante nas extrações de metais e nas bio-extrações. Nestas últimas (por exemplo, na da penicilina) e de alguns agro-químicos, o pH é ajustado para aumentar o coeficiente de distribuição e minimizar a degradação do produto. Nas extrações de metais, o efeito do pH é justificado por considerações de ordem cinética. Em extrações onde existe dissociação das moléculas orgânicas, o pH pode desempenhar um papel importante, como por exemplo, na separação de cresóis. Por vezes, o solvente pode participar em reações indesejáveis sob certas condições de pH (por exemplo, o acetato de etila pode sofrer hidrólise formando ácido acético e etanol, na presença de ácidos minerais).

O tempo de residência é outro parâmetro importante, sobretudo em processos de extração reativa (separação de metais, extração de formaldeído de corrente aquosa) e em processos envolvendo componentes de baixa estabilidade (antibióticos e vitaminas).

1.8 – Equipamentos para a Extração Líquido-Líquido

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

Bertevello (2001) afirma em seus estudos que, a extração com sistemas de duas fases aquosas, assim como sistemas orgânicos oferecem certas vantagens para o processamento em larga escala. Algumas delas são:

- Facilidade no aumento da escala;
- Rápida transferência de massa;
- Equilíbrio alcançado com recurso a baixas energias na forma de mistura mecânica e possibilidade de operação em contínuo;
- Possibilidade de operação à temperatura ambiente;

Sendo:

- Mais econômico que outros processos de separação.

As operações envolvendo sistemas bifásicos tanto aquosos quanto orgânicos são de um modo geral, facilmente executadas em qualquer escala técnica.

Industrialmente, apresentam aplicabilidade os seguintes equipamentos de extração: misturadores/decantadores, extratores centrífugos, colunas não-agitadas (spray-empacotadas, pratos perfurados) e colunas agitadas.

Ainda através de seus estudos Rodrigues (2004) atestou a adequabilidade de uma coluna de discos rotativos perfurados no processo de desacidificação do óleo de farelo arroz bruto pré-tratado, garantindo tanto um bom contato entre as fases, como o tempo necessário para sua separação na zona de decantação do equipamento.

Para o desenvolvimento de equipamentos de extração líquido-líquido, deve-se considerar:

Revisão Bibliográfica

✓ O sistema de trabalho: solvente a ser usado, grau de pureza do refinado, condições de escoamento dos líquidos, entre outros;

✓ Dados de equilíbrio: são imprescindíveis, deverão estar disponíveis na temperatura de trabalho;

✓ Dados de transferência de massa.

Durante o processo de extração vários fenômenos acontecem no interior do extrator, alguns dos quais prejudicam a transferência de massa. Os mais conhecidos são definidos abaixo:

✓ *Hold up* é a fração retida de fase dispersa, que é a razão do volume da fase dispersa pelo volume útil total do equipamento;

✓ *Inundação*: quando as condições de operação na coluna fazem com que sejam impossíveis as correntes escoarem em contracorrente. Nesta situação, as correntes entram e saem da coluna numa mesma extremidade.

✓ *Backmixing* (mistura axial): é o retorno axial da fase dispersa que escoam em sentido oposto ao esperado. Ele faz com que o gradiente de concentração, que é a força motriz da transferência de massa na coluna diminua, prejudicando a taxa de transferência de massa e a eficiência da separação.

✓ *Backflow*: é o retorno axial da fase contínua. Ocorre quando a fase contínua é carregada na direção oposta à esperada.

Por sua vez Hanson (1971) comenta que existem vários extratores que podem ser classificados de acordo com os princípios gerais de operação e construção. Diversos autores dividiram os extratores em duas categorias, de acordo com o tipo de contato entre as fases em:

✓ Sistemas de contato e separação de fases em estágios (descontínuos): estes sistemas são formados por uma série de estágios compostos por tanques misturadores/decantadores, onde a solução e o solvente são misturados até serem atingidas as concentrações de equilíbrio em ambas as fases. Após isso, deixa-se decantar a fase mais densa e, então, faz-se a separação das fases antes delas passarem ao próximo estágio. Nestes equipamentos, obtêm-se altas eficiências de separação em cada estágio. A desvantagem é o grande espaço físico que ocupam.

Revisão Bibliográfica

✓ Sistemas de contato diferencial (contínuos): nos sistemas diferenciais, os líquidos escoam continuamente em contracorrente, sem misturadores ou decantadores intermediários, sendo que estes são geralmente colunas verticais. O escoamento em contra corrente ocorre em função da diferença de densidade entre as fases. A fase mais densa é alimentada no topo e flui de maneira descendente no interior da coluna e a fase menos densa é alimentada na base e flui em direção ao topo da coluna. As colunas de contato diferencial são equipamentos mais compactos e ocupam um menor espaço físico que os misturadores/decantadores.

Esta categoria ainda pode ser subdividida de acordo com a maneira de se promover a mistura das fases, em:

✓ Colunas sem agitação mecânica e separação pela gravidade, como coluna de pratos perfurados fixos, coluna tipo Spray e colunas recheadas. Nestes equipamentos, a forma de promover o contato entre as fases e, portanto, a transferência de massa é a ação da força gravitacional devido à diferença de densidade entre as fases. São os mais simples extratores diferenciais usados na extração líquido-líquido. Apresentam baixo custo de instalação e manutenção e ocupam reduzido espaço físico. A principal desvantagem é a baixa eficiência na separação.

✓ Colunas com agitação mecânica e separação pela gravidade, como coluna de discos rotativos (RDC), coluna de fluxo pulsado, colunas de pratos pulsados, coluna “Oldshue-Rushton”, coluna “Sheibel” e coluna “Kuhni”. Nestes extratores além da força da gravidade, tem-se a ação da agitação causada mecanicamente que pode ser empregada através de pulsações ou sistemas rotativos. Nas colunas agitadas mecanicamente por meio de sistemas rotativos a força da gravidade atua em conjunto com a energia introduzida por estes sistemas de rotação, que podem ser discos rígidos ou perfurados, pás, turbinas, etc. O grau de dispersão e, portanto o grau de transferência de massa, é bastante elevado em comparação aos equipamentos sem agitação mecânica.

✓ Contactores centrífugos, que utilizam a força centrífuga como força motriz para a transferência de massa. São de desenvolvimento mais recente e possuem alta eficiência de separação e ocupam pouco espaço físico. A desvantagem é o seu alto custo de implantação. São exemplos o extrator Podbielniak, Luwesta e de laval.

A classificação dos equipamentos, ainda segundo Hanson (1971) esta descrita na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Classificação de extração. (Hanson, 1971).

Tipo de Agitação	Contato com Separação de Fases	Contato Contínuo
Sem agitação		Coluna Spray Coluna de chicanas Colunas recheadas Colunas de pratos perfurados
Agitado por rotação	Misturador/decantador simples Misturador/decantador com bomba Centrífuga de estágio individual	Coluna Sheibel Coluna Oldshue-Rushton Colunas de discos rotativos Coluna misturadora multi-estágios
Agitado por pulsação	Misturador/decantador com pulsação	Coluna recheada com pulsação Colunas de fluxo pulsado Coluna de pratos pulsados

1.8.1 – Seleção do Modo de Operação

Segundo Trindade et al (2004), os extratores podem genericamente ser operados em corrente cruzada ou em contracorrente.

Operação em Corrente Cruzada

O modo de corrente cruzada é principalmente usado em operações descontínuas

Revisão Bibliográfica

(*batch*). Os extratores *batch* têm sido tradicionalmente usados em processos de baixa capacidade que envolve multi-produtos, tais como os existentes nas indústrias farmacêutica e agro-química. Para operações de lavagem e neutralização que requerem poucos andares, a operação em corrente cruzada é particularmente prática e econômica, oferecendo grande flexibilidade. O equipamento de extração é usualmente um tanque agitado que simultaneamente também pode ser usado para a etapa reacional. Nesses tanques, o solvente é adicionado à corrente de alimentação, o conteúdo é misturado, deixa-se decantar e por fim é separado. Um andar de extração simples é usado quando a extração é relativamente simples e pode ser conseguida sem grande quantidade de solvente. Se for necessário mais do que um estágio, são efetuadas várias lavagens com solvente fresco.

Operação em Contracorrente

Para operar com grandes volumes é mais eficiente utilizar colunas ou misturadores/decantadores em contracorrente. A operação em contracorrente mantém o gradiente de concentrações ("*drivingforce*" da extração) e assim permite desempenhos ótimos.

As equações que descrevem a transferência de massa em contracorrente tornam-se mais complexas com o aumento do número de pratos. Pode ser demonstrado que para um estágio n , a concentração de refinado (X_R) será dada pela seguinte expressão:

$$X_R = X_F \times \frac{\frac{K_p S}{F} - 1}{\left(\frac{K_p S}{F}\right)^{n+1} - 1} \quad (1.1)$$

Onde:

X_F = a concentração de soluto na alimentação (base mássica)

S = a quantidade de solvente (massa)

F = a quantidade de alimentação (massa)

K_p = o coeficiente de partição (equilíbrio)

O K_p pode ser definido como o quociente das concentrações mássicas de soluto no extrato (Y_E) e no refinado (X_R). A quantidade mínima de solvente necessária para obter qualquer concentração de refinado X_R , pode ser determinada através da equação anterior,

por um processo de cálculo iterativo.

O termo adimensional ($K_p S/F$), incluído na equação anterior, é denominado *fator de extração* (E) e é um importante parâmetro no dimensionamento dos processos de extração.

Para um dado número de pratos na coluna, quanto maior for o valor do fator E, maior será a redução na concentração de soluto existente na corrente de alimentação e, portanto mais fácil será a extração. Sistemas com valores de E inferiores a 1,3 em geral não são aplicáveis industrialmente.

1.8.2 – Sistema Contínuo

A maioria dos processos de extração de partículas biológicas tem sido realizada de modo descontínuo. Recentemente, a utilização de processos contínuos tem ganhado um grande impulso, uma vez que o processamento contínuo apresenta inúmeras vantagens (BOLAND, 1990):

- ✓ Redução do tempo de processamento: os processamentos de fases aquosas ou orgânicas atualmente são muito rápidos. A mistura e o equilíbrio das fases ocorrem em alguns minutos quando se utilizam equipamentos adequados. Portanto, a utilização do processo contínuo permite processar rapidamente grandes quantidades de material, com instalações reduzidas em relação à quantidade de material que está sendo processada, resultando numa economia de capital e energia.

- ✓ Automação do processo, o que significa baixa mão de obra a ser empregada;

- ✓ Obtenção de produtos mais homogêneos: a combinação entre processo contínuo e automação mantém o processamento mais constante, com poucas variações e maior uniformidade ao longo da corrida;

- ✓ Maior rendimento de produtos: devido à rapidez do processamento, as perdas de materiais hábeis são minimizadas;

- ✓ Possibilidade de reciclagem dos componentes constituintes das fases.

1.9 - Coluna de Campânula Pulsante

As colunas de campânulas pulsantes são utilizadas na extração líquido-líquido. Constan de um casco no interior do qual há campânulas de peneira de malha de aço, através das quais desce o líquido pesado e sobe o líquido leve, que é alimentado pela base da coluna, onde as campânulas apresentam um movimento regular pulsante (um pulso por segundo). A finalidade da pulsação é beneficiar a transferência de massa, em razão do aumento do coeficiente e do pequeno tamanho das gotículas produzidas, o que acarreta a formação de grande área interfacial por unidade de massa de líquido dispersa.

1.10 – Transferência de Massa

Quando um sistema contém dois ou mais componentes cujas concentrações variam de ponto a ponto no sistema, há uma tendência natural à massa ser transferida, minimizando as diferenças de concentração no sistema, já que de acordo com a segunda lei da termodinâmica, sistemas que não estão em equilíbrio, tendem a alcançar o equilíbrio com o tempo. O transporte de um constituinte de uma região de maior concentração para outra de menor concentração é chamado de "transferência de massa".

É de fundamental importância no estudo de um processo de extração líquido-líquido ou de um extrator em particular, a avaliação da transferência de massa deste equipamento.

A transferência de massa entre duas fases líquidas é função do comportamento dos líquidos que atravessam o extrator e da taxa local de transferência de massa, que depende da resistência do filme líquido interfacial.

O estudo da transferência de massa visa principalmente avaliar o quanto o sistema se aproxima do equilíbrio. Com este estudo, pode-se definir um limite ideal de operação para o extrator.

Em equipamentos de extração líquido-líquido, em contracorrente, a transferência de massa ocorre numa dispersão de gotas que fluem pela gravidade através da fase líquida contínua, sendo o contactor de discos rotativos um exemplo destes equipamentos.

A mudança de concentração numa gota, numa dada parte da coluna, é dependente da diferença de densidades, do coeficiente de transferência de massa, da área interfacial e

Revisão Bibliográfica

do tempo de contato, sendo que todas essas variáveis dependem do diâmetro das gotas. Segundo Hanson (1968) a transferência de massa ocorre entre a fase contínua e as gotas.

Em sistemas líquido-líquido, o aumento da agitação, inicialmente causa um aumento da área interfacial (através da diminuição no tamanho das gotas) e assim, aumentando a taxa de transferência de massa. Porém, isso não ocorre indefinidamente. Primeiramente, há um limite para o aumento da área interfacial que pode ser obtida. Em segundo lugar, abaixo de certo tamanho de gotas, estas começam a se comportar como esferas rígidas sem circulação interna e a transferência de massa ocorre pelo lento processo de difusão molecular. Em terceiro lugar, após certo ponto, o aumento na agitação pode começar a suprimir a interação gota-gota, reduzindo a mistura na fase dispersa e também a taxa de transferência de massa. Há, portanto um grau ótimo de agitação que fornece a taxa de transferência de massa máxima (Bertevello, 2001).

Segundo Hanson (1968), a coalescência das gotas da fase dispersa numa fase contínua é fundamental para ocorrer a separação das fases. Em geral, quanto menor o tamanho das gotas, mais lenta a coalescência. Quanto menores forem as gotas, maior será a tendência da solução emulsificar.

Em colunas de discos perfurados rotativos, o coeficiente global de transferência de massa pode ser determinado por:

$$N = K_{da}(C^* - C)V \quad (1.2)$$

Onde:

N = fluxo de óleo para a fase dispersa

K_{da} = coeficiente global de transferência

C^* = concentração de ácido oléico na interface de equilíbrio com a fase contínua

C = concentração de ácido oléico na fase dispersa

V = volume da fase contínua

Considerando-se que as duas fases são imiscíveis, que a quantidade de soluto transferida entre as fases é pequena, que o coeficiente de partição para o óleo é independente de sua concentração e que o coeficiente de transferência se mantém constante ao longo da coluna, a Equação 1.2 pode ser reescrita como:

Revisão Bibliográfica

$$N = K_{da} \Delta C_{lm} V \quad (1.3)$$

Onde:

ΔC_{lm} = média logarítmica da diferença de concentrações entre a interface e a fase dispersa.

O balanço material global do soluto na coluna origina:

$$Q(C_{ent} - C_{sai}) = K_{da} \Delta C_{lm} V \quad (1.4)$$

Onde:

C_{ent} = concentração de ácido oléico na corrente de entrada da fase dispersa

C_{sai} = concentração de ácido oléico na saída da fase dispersa

Reorganizando a expressão, obtém-se a expressão abaixo:

$$K_{da} = \frac{Q}{V} \times \ln \left(C_{ent} - K \frac{C_{fc}}{C_{sai}} - KC_{fc} \right) \quad (1.5)$$

Onde:

K = o coeficiente de partição do soluto

Sabe-se que existem dois aspectos distintos sobre a eficiência de extração a serem considerados: o primeiro costuma diferenciar o comportamento real do ideal; o segundo interpreta a eficiência em termos de mecanismos de transporte de massa. Baseado nestes aspectos, várias definições de eficiência têm sido propostas.

O desempenho de um contador de discos rotativos com saia perfurada foi estudado por Kawase (1990) em escala piloto. Os dados obtidos para este equipamento foram examinados usando a correlação proposta para uma coluna de discos rotativos. Foram realizados estudos sobre a eficiência de extração, na qual as concentrações das fases no topo e no fundo da coluna foram medidas. O cálculo da eficiência de extração neste equipamento foi realizado usando a seguinte relação, baseada nas concentrações da fase onde se encontra o soluto.

$$E_K = \frac{C_f - C_r}{C_f} \times 100 \quad (1.6)$$

Revisão Bibliográfica

Onde:

C_f = fração mássica de soluto na alimentação

C_r = fração mássica de soluto no refinado

Esta definição representa um índice de recuperação do soluto.

1.11 – Cálculo para o Coeficiente de Partição

Segundo Bertavello (2001), o valor de K depende de diversos fatores, o desenvolvimento de um modelo para predizê-la torna-se específico para um tipo de sistema ou substância. Existem vários trabalhos para o desenvolvimento de equações que possam prever o valor de K , mas que são específicas.

Podem existir, na partição de substâncias, cinco fatores diferentes que podem atuar separadamente (predominância de um fator em relação aos outros) ou em conjunto de acordo com o tipo de substância e do sistema de fases. São eles:

- ✓ Tamanho da molécula;
- ✓ Potencial eletroquímico;
- ✓ Afinidade hidrofóbica;
- ✓ Afinidade bioespecífica;
- ✓ Fator de conformação.

Esses fatores podem ser agrupados na seguinte equação:

$$\ln K = \ln K^0 + \ln K_{\text{eletro}} + \ln K_{\text{bioesp}} + \ln K_{\text{tam}} + \ln K_{\text{conf}} \quad (1.7)$$

Onde:

K_{eletro} = fator eletroquímico

K_{hidrof} = fator de afinidade hidrofóbica

K_{bioesp} = fator de afinidade bioespecífica

K_{tam} = fator do tamanho

K_{conf} = fator de conformação

K^0 = outros fatores que podem causar influência em K

1.12 – Definições de Extração Diferencial

A extração diferencial ocorre quando um líquido pesado e um líquido leve estão continuamente em contato em contracorrente. O soluto é transferido de uma fase para a outra, mas nunca é atingida a condição de equilíbrio. O resultado é uma considerável separação do produto, levando-se em conta o pequeno intervalo de tempo de contato entre as fases, que é maior nos misturadores/decantadores.

A análise da extração diferencial depende de equações principais. As primeiras duas equações são similares às usadas em extração por estágios. Uma é a equação de equilíbrio:

$$x = Ky^* \quad (1.8)$$

Onde, y^* é a concentração na fase pesada que poderia estar em equilíbrio com a concentração x na fase leve numa dada posição da coluna.

A segunda equação é o balanço de massa que é determinado ao longo da altura da coluna diferencial, partindo do fundo até uma altura z . O resultado é:

$$H_y + L_{(0)} = H_{y_0} + L_x \quad (1.9)$$

Ou

$$x \frac{H}{L} (y - y_0) \quad (1.10)$$

Onde y_0 é a concentração em $Z=0$. Note que ambos x e y são concentrações na posição z na qual não há equilíbrio. Esta equação é chamada linha de operação.

A terceira equação expressa a taxa de soluto que é transferido da fase pesada para a fase leve. Esta também se baseia no balanço de massa, mas é escrita somente para a fase pesada. A obtenção desta equação é feita a partir do balanço de massa diferencial feita na fase pesada para um volume $A\Delta z$:

$$(\text{soluto acumulado}) = (\text{fluxo de saída}) - (\text{soluto transferido}) \quad (1.11)$$

Em termos simbólicos, isto pode ser escrito como:

$$0 = -H(y_z - y_{z-\Delta z}) - rA\Delta z \quad (1.12)$$

Dividindo por $A\Delta z$ e aproximando Δz a zero:

$$0 = \left(\frac{H}{A}\right) \frac{d_y}{d_z} - r \quad (1.13)$$

Agora se precisa encontrar uma expressão para a taxa de transferência r .

A taxa de transferência de massa deverá ser proporcional à área superficial por unidade de volume, onde o soluto é transferido mais rapidamente quanto menor for o tamanho da bolha. Espera-se que a taxa seja proporcional à diferença entre a concentração em relação ao equilíbrio. Portanto, pode-se escrever:

$$r = k_a(y - y^*) \quad (1.14)$$

Onde a é a área superficial por unidade de volume, y^* é a concentração na fase pesada, a qual poderia estar em equilíbrio com a concentração x , e k é uma constante, chamada “coeficiente de transferência de massa”.

Combinando a equação 1.13 e a equação 1.14, encontra-se:

$$\frac{d_y}{d_z} = \left(\frac{k_a}{H/A}\right)(y - y^*) \quad (1.15)$$

Esta é a terceira equação das três equações usadas para a análise de processos de extração diferenciais.

Pode-se calcular a altura de um extrato r diferencial a partir da equação de equilíbrio, da linha de operação e do balanço de massa na fase pesada. Combinando essas equações e rearranjando, o resultado é:

$$l = \int d_z \quad (1.16)$$

$$= \frac{(H/A)}{k_a} \int_{y_0}^{y_1} \frac{d_y}{y - y^*} \quad (1.17)$$

$$= \frac{(H/A)}{k_a} \int_{y_0}^{y_1} \frac{d_y}{(y - x/K)} \quad (1.18)$$

$$= \frac{(H/A)}{k_a} \int_{y_0}^{y_1} \frac{d_y}{y - H/LK(y - y_0)} \quad (1.19)$$

$$= \left[\frac{H/A}{k_a} \right] \left\{ \frac{E}{E-1} \ln \left(\frac{y_1 - x_1/K}{y_0} \right) \right\} \quad (1.20)$$

$$= [AUT] \{NUT\} \quad (1.21)$$

Pode-se afirmar que a quantidade dentro do colchete, a qual tem a dimensão de um comprimento, é chamada de "Altura de Unidades de Transferência" ou AUT, é uma medida de eficiência do equipamento. A quantidade contida entre as chaves é adimensional e é chamada de "Número de Unidades de Transferência" ou NUT, é uma medida da dificuldade da separação.

A quantidade E é chamada de fator de extração e é dada por:

$$E = \frac{KL}{H} \quad (1.22)$$

A equação 1.20 é a base para o projeto de processos de extração líquido-líquido diferencial.

Capítulo 2

Técnicas Experimentais

2.1 – Descrição e Operação do Equipamento

Um esquema da micro-coluna de campânulas pulsantes é mostrado na Figura 2.1. Esta micro-coluna é constituída de um tubo de vidro de 30 cm de altura, com diâmetro interno de 2,70 cm em parede de 0,15 cm de espessura.

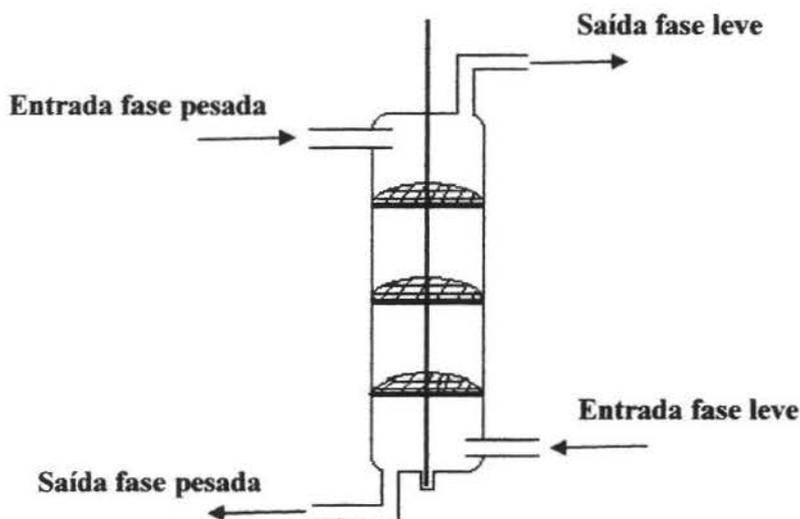


Figura 2.1 - Esquema da micro-coluna de campânulas pulsantes.

No centro da micro coluna, está localizada uma haste de aço-inóx, na qual estão coladas três campânulas que estão distanciadas 6 cm uma das outras. O diâmetro da base das campânulas é de 2,68 cm. As campânulas são construídas com uma base de latão e uma peneira de aço de malha MESH 24 e, portanto, possui uma área livre para o escoamento de 38%.

Durante o pulso, a campânula movimenta-se num percurso de 2 cm para baixo e 2 cm para cima, o que faz uma amplitude de 4 cm.

Os pulsos são fornecidos por um dispositivo, que proporciona um movimento

harmônico controlado por um motor.

Os bocais de alimentação e saída são de aço inox e possuem um diâmetro interno de 2,5 mm e 3 mm de diâmetro externo. Tanto as conexões da base, como do topo da micro-coluna são de Politetrafluoretileno (PTFE).

A alimentação na coluna de cada fase, tanto a leve como a pesada é feita por duas bombas peristálticas independentes, previamente calibradas.

Os tubos que conduzem as entradas e saídas das fases são de silicone, com diâmetro interno de 2 mm. Os tubos de silicone, além de serem muito flexíveis, são compatíveis com as soluções utilizadas.

Os experimentos ocorrerão à temperatura ambiente.

2.1.1 – Procedimento de Operação da Micro-Coluna

Para operação da micro-coluna, com a finalidade de obter dados relativos à transferência de massa e eficiência, segue-se o procedimento apresentado a seguir.

Primeiro, enche-se a micro-coluna com a fase contínua, ou seja, o óleo de farelo de arroz (OFA), que neste caso é a fase pesada. Em seguida, coloca-se em operação a bomba peristáltica com alimentação da fase pesada, ajustando-se a vazão de entrada e saída. Após o ajuste da vazão, aciona-se o sistema de pulsação e ajusta-se a sua frequência no valor desejado.

Posteriormente, coloca-se em operação a bomba peristáltica que alimenta a fase dispersa que é a fase leve, ou seja, o solvente, iniciando sua alimentação com a vazão desejada. O controle de vazão da saída da fase leve é feito em nível, ou seja, sua saída é feita quando esta completa o espaço na micro-coluna relativo à sua coalescência e decantação da fase pesada que possa ter sido arrastada na operação.

Após o início da alimentação da fase leve, anota-se o tempo até que esta comece a sair da coluna, onde se tem então efetivamente o início de operação do equipamento. Quando do início da saída da fase leve, começa-se a contagem de tempo de operação da micro-coluna. O tempo de operação varia conforme a velocidade de alimentação do mesmo, quando se pode definir o tempo em que o sistema entrava em regime permanente (estado estacionário), para as condições de operação definidas neste trabalho.

No estado estacionário, as concentrações de saída das duas fases praticamente não variam com o tempo, havendo sim pequenas oscilações, o que ocorre normalmente nos sistemas reais. Num sistema em regime permanente, teoricamente as concentrações não variam com o tempo, ou seja, são sistemas que trabalham muito próximos dos sistemas ideais.

Durante a operação do equipamento são feitas coletas periódicas de amostras nas saídas das fases leve e pesada da micro-coluna, para posterior análise de ácidos graxos livres presentes no óleo de farelo de arroz (OFA). São feitas também medidas de vazões, através da coleta de um volume conhecido num determinado período de tempo. Com esses dados pode-se conhecer tanto o comportamento das concentrações, como das vazões ao longo do tempo de operação.

As fases contínua (pesada) e dispersa (leve) entram em contato no interior da micro-coluna, onde ocorre a transferência de soluto entre as fases. As fases que deixam a coluna são: extrato que é constituído principalmente por solvente e o soluto extraído (neste caso, a saída da fase leve), e a fase refinada, que é rica no meio de alimentação e do soluto não extraído.

2.1.2 - Variáveis Estudadas

O óleo de farelo de arroz utilizado foi fornecido pela empresa Igorvel, sendo este já degomado e apresenta porcentagem de ácido graxo livre de 12,5%. O método de obtenção deste índice de acidez será posteriormente descrito.

Todos os solventes foram fornecidos pela *Dinâmica* com teores de pureza que correspondem à 95% ao etanol e 99,5% ao isopropanol, ao metanol e também ao éter etílico.

Neste estudo será avaliada a variação da razão entre solvente etanol e óleo de farelo de arroz, nas seguintes proporções: 2:1, 3:1, 6:1, 8:1 e 10:1, durante o processo de desacidificação do óleo de farelo de arroz. Para efeito comparativo também será avaliado se a presença de uma solução 1:1 de solventes (etanol/isopropílico e etanol/metanol) melhora a eficiência do processo de desacidificação através do método de extração líquido-líquido.

A amostragem será realizada conforme a necessidade apresentada após avaliação do índice de acidez.

2.2 – Análises Bromatológicas

As determinações feitas na análise de óleos e gorduras são geralmente as dos chamados índices, que são expressões de propriedades físicas ou químicas dos mesmos e não as percentagens dos seus constituintes. São estes índices que, juntamente com as reações características, servem para identificação e avaliação da maioria dos óleos e gorduras, sendo o resultado da análise baseado neste conjunto de dados.

Os métodos de cromatografia em fase gasosa são hoje aplicados para conhecimento da composição dos ácidos graxos destes compostos.

Em nosso estudo serão utilizadas as análises de óleos e gorduras por meio do método chamado bromatologia. Onde, bromatologia significa a ciência que tem por objetivo o estudo dos alimentos em geral e especialmente de suas alterações e falsificações.

2.2.1 – Acidez

Através das Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz definiu-se como número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres em 1 grama da amostra, o índice de acidez revela o estado de conservação do óleo. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre. Poderá ser expressa também em mL de solução normal por cento v/p ou em g de ácido oléico por cento p/p.

Ainda segundo as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz, pesa-se em um erlenmeyer de 125 mL 3 g de óleo de farelo de arroz a ser analisado, adicione 30 mL de uma solução de éter etílico e álcool (1:1), agite até que todo o óleo se dissolva. Após adicione 2 gotas do indicador fenolftaleína e titula-se com solução de hidróxido de sódio 0,1 N até o surgimento de uma coloração rósea.

Os cálculos abaixo e suas relações apresentam os resultados que serão obtidos após o método de titulação.

Técnicas Experimentais

Índice de Acidez

$$\frac{V \times f \times 5,61}{P} = \text{índice de acidez} \quad (2.1)$$

Acidez em Solução Normal

$$\frac{V \times f \times 10}{P} = \text{acidez em solução normal por cento } \frac{v}{p} \quad (2.2)$$

Acidez em Ácido Oléico

$$\frac{V \times f \times 100 \times 0,0282}{P} = \text{ácido oléico por cento } \frac{P}{p} \quad (2.3)$$

Onde:

V = volume em mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 N gasto na titulação

f = fator de correção da solução de hidróxido de sódio

P = massa em gramas da amostra

Esta última representação, acidez em ácido oléico, será a utilizada nesta pesquisa.

Segundo estas normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz o óleo de farelo de arroz (OFA) utilizado foi submetido ao método de bromatologia e apresentou um índice de acidez inicial correspondente a 12,5% de ácido graxo livre (%AGL).

2.3 – Coeficiente de Partição

O coeficiente de partição (K) é uma grandeza que representa a relação de concentração da substância de interesse na fase superior e inferior depois de atingido o equilíbrio:

$$K = \frac{C_T}{C_F} \quad (2.4)$$

Onde:

C_T é a concentração da substância de interesse na fase superior no equilíbrio

C_F é a concentração da substância de interesse na fase inferior do equilíbrio

O K é uma variável que mede a eficiência do processo de separação da substância de interesse, pois mostra a sua distribuição nas fases aquosas. Pode ser calculado para

substância de interesse no óleo e também no solvente, considerando que a coluna seja um estágio único. O que se deseja é que os dois coeficientes tenham uma ordem de grandeza bem distinta entre si.

2.4 – % Remoção de Ácido Graxo Livre no Óleo

No presente trabalho o cálculo do percentual de remoção tem como objetivo avaliar a quantidade de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz após o processo de extração líquido-líquido. Para isto, os resultados experimentais obtidos serão empregados na seguinte equação:

$$\% \text{ Remoção} = \frac{\%AGL_i - \%AGL_f}{\%AGL_i} \times 100 \quad (2.5)$$

Onde:

$\%AGL_i$ = percentual de ácido graxo livre no óleo inicial;

$\%AGL_f$ = percentual de ácido graxo livre no óleo final.

Capítulo 3

Resultados Experimentais

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais das extrações líquido-líquido em uma coluna de campânula pulsante como já foi descrito no capítulo anterior.

Para uma melhor análise dos resultados observados no sistema contínuo, estes foram divididos nos seguintes itens:

3.1 – Desacidificação do óleo de farelo de arroz bruto para razão de 2:1 (etanol/óleo);

3.2 – Desacidificação do óleo de farelo de arroz bruto para razão de 3:1 (etanol/óleo);

3.3 – Desacidificação do óleo de farelo de arroz bruto para razão de 6:1 (etanol/óleo);

3.4 – Desacidificação do óleo de farelo de arroz bruto para razão de 8:1 (etanol/óleo);

3.5 – Desacidificação do óleo de farelo de arroz bruto para razão de 10:1 (etanol/óleo);

Na seqüência do item 3.6, os resultados das desacidificações são combinados de modo a permitir uma melhor visualização dos mesmos na extração (item 3.7) e o emprego de uma solução de solventes no melhor resultado obtido (item 3.8).

3.1 – Desacidificação do Óleo de Farelo de Arroz para Razão de 2:1 (etanol/óleo)

O experimento foi realizado a uma vazão de 1 mL/minuto de óleo de farelo de arroz (OFA) e 2 mL/minuto de etanol, como solvente. Portanto uma razão de 2:1. As amostras retiradas em intervalos de tempo foram submetidas a análises bromatológicas e apresentaram seus índices de acidez, %AGL, percentual de ácido graxo livre segundo a

Resultados Experimentais

Tabela 3.1. Esta Tabela também reúne os valores obtidos do percentual de remoção do ácido graxo livre retirado do óleo de farelo de arroz (%Remoção).

Tabela 3.1 – Resultados experimentais para uma razão de 2:1(etanol/óleo).

T (minuto)	%AGL	%Remoção
0	12,5	0
5	12,31	1,52
10	10,83	13,36
15	8,4	32,8
20	9,79	21,68
25	7,92	36,64
30	7,83	37,36
35	7,92	36,64
40	8,0	36,0
45	7,67	38,64
50	7,46	40,32
55	7,64	38,88
60	7,92	36,64
65	7,49	40,08
70	7,93	36,56

T = tempo em minuto

%AGL = percentual de ácido graxo livre no óleo

%Remoção = percentual de remoção de ácido graxo livre no óleo

No que se refere ao percentual de remoção de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz, a maior quantidade de retirada foi cerca de 40,32%, que corresponde ainda a um percentual de ácido graxo livre final de 7,46%.

A Figura 3.1 apresenta a desacidificação sofrida pelo óleo de farelo de arroz (OFA), ou seja, o percentual de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz em função do tempo de extração em minutos.

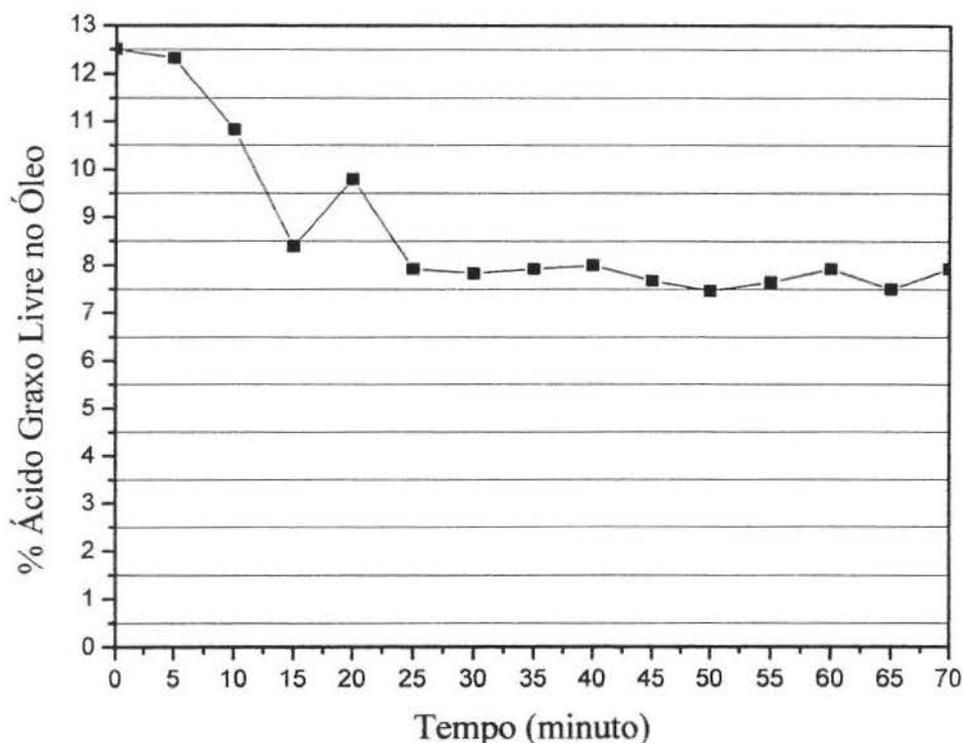


Figura 3.1 – Desacidificação do óleo de farelo de arroz ao longo da extração líquido-líquido a uma razão de 2:1 (etanol/óleo).

Através da Figura 3.1 observa-se que houve uma diminuição significativa na quantidade de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz nos 15 minutos iniciais de extração, de 12,5% de ácido graxo livre para 8,4% de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz. Após esse tempo, a desacidificação do óleo permaneceu pouco acentuada em função do tempo durante o restante da extração apresentando um índice de acidez final em torno de 7,5% de ácido graxo livre no óleo.

3.2 – Desacidificação do Óleo de Farelo de Arroz para Razão de 3:1 (etanol/óleo)

O experimento foi realizado a uma vazão de 1 mL/minuto de óleo de farelo de arroz (OFA) e 3 mL/minuto de etanol, como solvente. Portanto uma razão de 3:1. As

Resultados Experimentais

amostras foram retiradas em intervalos de tempo e foram submetidas a análises bromatológicas.

Os valores do percentual de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz (%AGL) e do percentual de remoção do ácido graxo livre retirado do óleo de farelo de arroz (%Remoção) obtidos na extração líquido-líquido com razão de 3:1, estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Resultados experimentais para uma razão de 3:1 (etanol/óleo).

T (minuto)	%AGL	%Remoção
0	12,5	0
5	11,93	4,56
10	11,84	5,28
15	11,56	7,52
20	11,37	9,04
25	8,76	29,92
30	8,39	32,88
35	8,67	30,64
40	8,11	35,12
45	8,1	35,20
50	8,2	34,40
55	8,2	34,40
60	7,9	36,80

T = tempo em minuto

%AGL = percentual de ácido graxo livre no óleo

%Remoção = percentual de remoção de ácido graxo livre no óleo

Através da Tabela 3.2 pode-se observar que o maior percentual de remoção de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz obtido corresponde a 35,20%, o que equivale ainda a uma quantidade de 8,10% de ácido graxo livre final no óleo.

Resultados Experimentais

A Figura 3.2 apresenta a desacidificação sofrida pelo óleo de farelo de arroz, ou seja, o percentual de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz em função do tempo de extração em minutos.

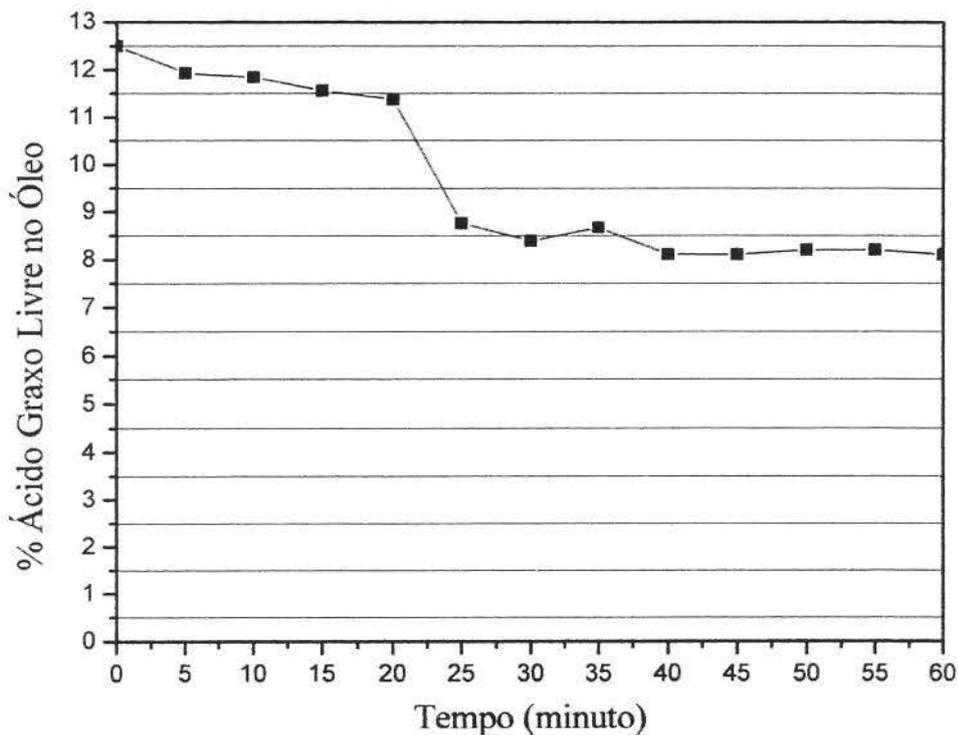


Figura 3.2 - Desacidificação do óleo de farelo de arroz ao longo da extração líquido-líquido a uma razão de 3:1 (etanol/óleo).

Conforme se pode observar pela Figura 3.2 a desacidificação somente apresentou uma significativa diminuição dos valores no percentual de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz depois de 20 minutos iniciais da extração, de 12,5% a 8,76%. Após esse tempo, a desacidificação permaneceu praticamente constante atingindo o mínimo de 8,1% de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz no tempo restante da extração.

3.3 – Desacidificação do Óleo de Farelo de Arroz para Razão de 6:1 (etanol/óleo)

O experimento foi realizado a uma vazão de 1 mL/minuto de óleo de farelo de arroz (OFA) e 6 mL/minuto de etanol, como solvente. Portanto uma razão de 6:1. As

Resultados Experimentais

amostras retiradas em intervalos de tempo foram submetidas a análises bromatológicas e apresentaram seus índices de acidez, %AGL, percentual de ácido graxo livre, segundo a Tabela 3.3. Esta Tabela também reúne os valores obtidos do percentual de remoção de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz (%Remoção).

Tabela 3.3 – Resultados experimentais para uma razão de 6:1 (etanol/óleo).

T (minuto)	%AGL	%Remoção
0	12,5	0
50	12,12	3,04
75	7	44
85	6,52	47,84
100	5,12	59,04
110	4,47	64,24
120	4,2	66,40
135	3,73	70,16
150	3,7	70,40
160	3,73	70,16
185	3,7	70,40
205	2,33	81,36
225	2,51	79,92
245	2,33	81,36
265	2,3	81,60
285	2,5	80,0

T = tempo em minuto

%AGL = percentual de ácido graxo livre no óleo

%Remoção = percentual de remoção de ácido graxo livre no óleo

No que se refere ao percentual de remoção de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz, a maior quantidade de retirada foi cerca de 81,60%, que corresponde ainda a um percentual de ácido graxo livre final de 2,3%.

Resultados Experimentais

A Figura 3.3 apresenta a desacidificação sofrida pelo óleo de farelo de arroz, ou seja, o percentual de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz em função do tempo de extração em minutos.

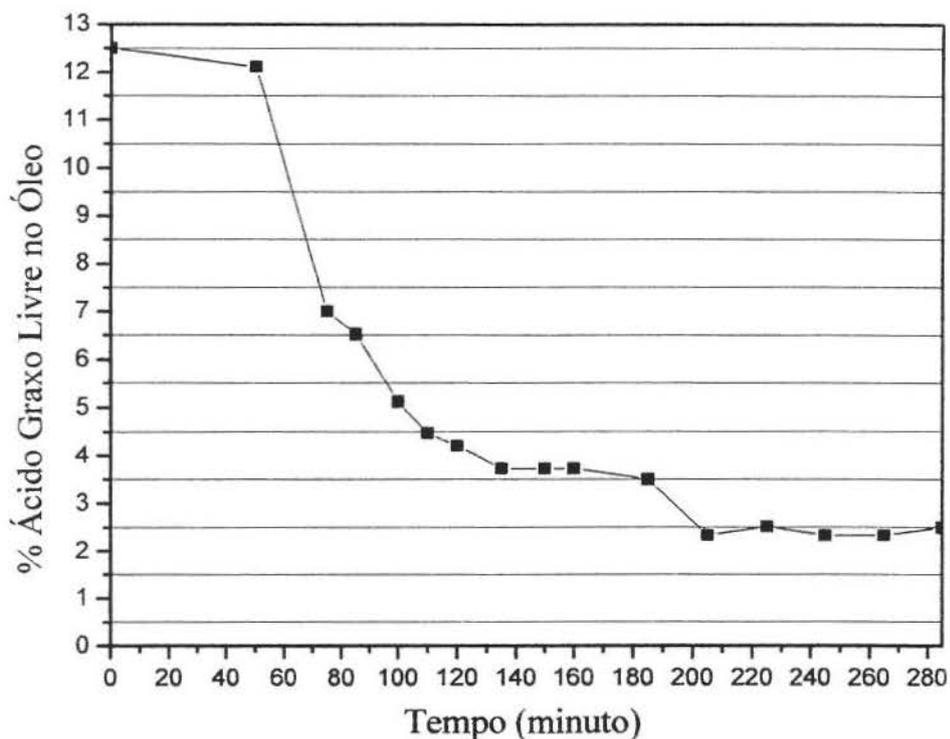


Figura 3.3 - Desacidificação do óleo de farelo de arroz ao longo da extração líquido-líquido a uma razão de 6:1 (etanol/óleo).

Através da Figura 3.3 observa-se que a extração é lenta e que somente apresenta uma desacidificação significativa do óleo de farelo de arroz após 50 minutos iniciada a mesma. Essa queda na quantidade de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz é contínua e lenta ao decorrer de todo o processo de extração, atingindo um índice mínimo de 2,3% em 205 minutos de extração.

3.4 – Desacidificação do Óleo de Farelo de Arroz para Razão de 8:1 (etanol/óleo)

O experimento foi realizado a uma vazão de 1 mL/minuto de óleo de farelo de arroz (OFA) e 8 mL/minuto de etanol, como solvente. Portanto uma razão de 8:1. As

Resultados Experimentais

amostras foram retiradas em intervalos de tempo e foram submetidas a análises bromatológicas.

Os valores do percentual de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz (%AGL) e do percentual de remoção do ácido graxo livre retirado do óleo de farelo de arroz (%Remoção) obtidos na extração líquido-líquido com razão de 8:1, estão apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Resultados experimentais para uma razão de 8:1 (etanol/óleo).

T (minuto)	%AGL	%Remoção
0	12,5	0
20	10,83	13,36
40	6,4	48,80
60	4,53	63,76
80	4,33	65,36
100	3,93	68,56
120	3,44	72,48
140	3,44	72,48
160	3,44	72,48
200	3,44	72,48
240	3,44	72,48

T = tempo em minuto

%AGL = percentual de ácido graxo livre no óleo

%Remoção = percentual de remoção de ácido graxo livre no óleo

Através da Tabela 3.4 pode-se observar que o maior percentual de remoção de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz obtido corresponde a 72,48%, o que equivale ainda a uma quantidade de 3,44% de ácido graxo livre final no óleo.

A Figura 3.4 apresenta a desacidificação sofrida pelo óleo de farelo de arroz, ou seja, o percentual de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz em função do tempo de extração em minutos.

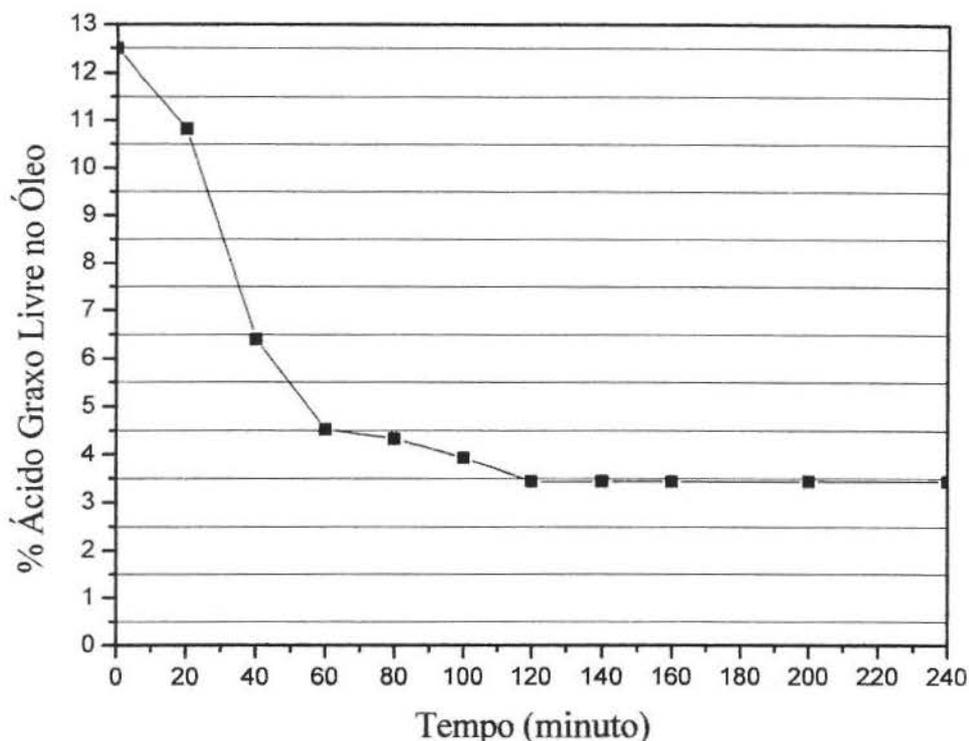


Figura 3.4 - Desacidificação do óleo de farelo de arroz ao longo da extração líquido-líquido a uma razão de 8:1 (etanol/óleo).

Conforme se pode observar pela Figura 3.4 a desacidificação somente apresentou uma significativa diminuição dos valores no percentual de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz depois de 40 minutos iniciais da extração, de 12,5% a 6,4%. Após esse tempo, a desacidificação permaneceu relativamente mais lenta atingindo o mínimo de 3,44% de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz no restante da extração.

3.5 – Desacidificação do Óleo de Farelo de Arroz para Razão de 10:1 (etanol/óleo)

O experimento foi realizado a uma vazão de 1 mL/minuto de óleo de farelo de arroz (OFA) e 10 mL/minuto de etanol, como solvente. Portanto uma razão de 10:1. As amostras retiradas em intervalos de tempo foram submetidas a análises bromatológicas e

Resultados Experimentais

apresentaram seus índices de acidez, %AGL, percentual de ácido graxo livre segundo a Tabela 3.5. Esta Tabela também reúne os valores obtidos do percentual de remoção de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz (%Remoção).

Tabela 3.5 – Resultados experimentais para uma razão de 10:1 (etanol/óleo).

T (minuto)	%AGL	%Remoção
0	12,5	0
10	6,7	46,40
20	5,71	54,32
30	4,43	64,56
40	3,44	72,48
50	2,95	76,40
60	2,95	76,40
75	2,46	80,32
95	2,46	80,32
105	2,46	80,32

T = tempo em minuto

%AGL = percentual de ácido graxo livre no óleo

%Remoção = percentual de remoção de ácido graxo livre no óleo

No que se refere ao percentual de remoção de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz, a maior quantidade de retirada foi cerca de 80,32%, que corresponde ainda a um percentual de ácido graxo livre final de 2,46%.

A Figura 3.5 apresenta a desacidificação sofrida pelo óleo de farelo de arroz, ou seja, o percentual de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz em função do tempo de extração em minutos.

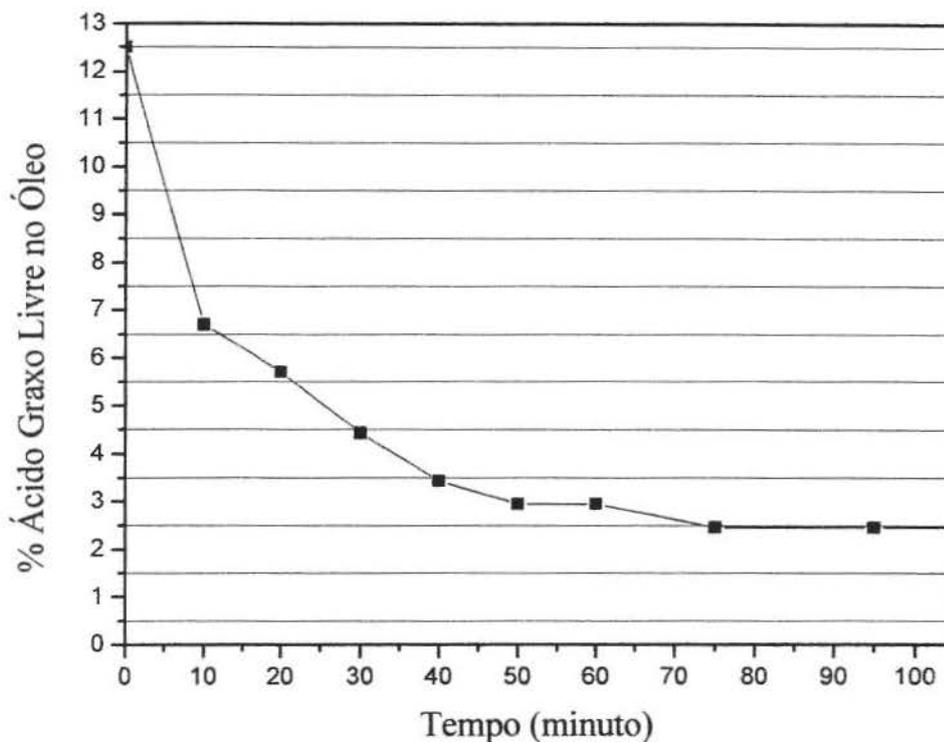


Figura 3.5 - Desacidificação do óleo de farelo de arroz ao longo da extração líquido-líquido a uma razão de 10:1 (etanol/óleo).

Através da Figura 3.5 observa-se que a extração é rápida apresentando uma significativa desacidificação do óleo de farelo de arroz desde o início da mesma. De 12,5% de ácido graxo livre para 2,95% nos primeiros 60 minutos de extração.

Essa queda na quantidade de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz, ou seja, desacidificação, foi permanecendo contínua e lenta no restante do processo de extração, atingindo um índice mínimo de 2,46% em 75 minutos de extração.

3.6 – Comparação dos Resultados Experimentais

As extrações líquido-líquido estudadas neste trabalho serão analisadas com maior detalhe a seguir. A Figura 3.6 apresenta a melhor condição de extração líquido-líquido para este tipo de processo, tendo-se como parâmetro o volume gasto de solvente durante o mesmo.

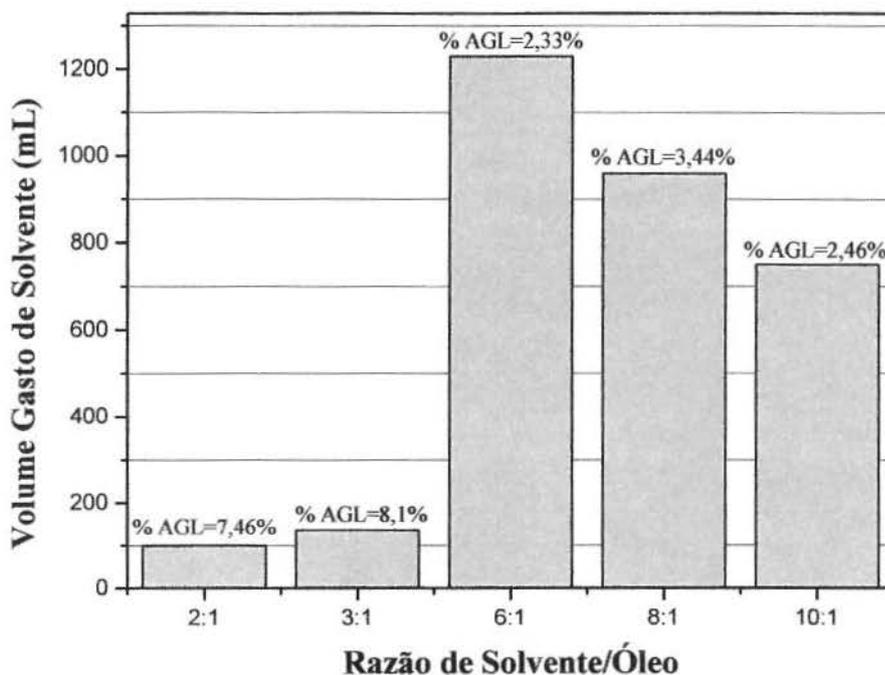


Figura 3.6 – Volume total gasto de solvente (etanol) nos experimentos de extração líquido-líquido.

Comparando-se as extrações líquido-líquido através dos resultados apresentados na Figura 3.6, observa-se que para as razões 2:1 e 3:1 de etanol/óleo a quantidade de ácido graxo livre extraído do óleo de farelo de arroz (OFA) não é representativa, passou de 12,5% inicial para 7,46% e 8,10% respectivamente. Tornando assim, a quantidade de solvente (etanol) consumido insignificativa.

Já para a razão 6:1 (etanol/óleo) a quantidade de ácido graxo livre foi de 12,5% inicial para 2,33% de ácido graxo livre final, consumindo assim um total de 1230 mL de solvente (etanol) durante o processo de extração líquido-líquido que foi de 205 minutos.

Através da Figura 3.6 também se pode observar que para a razão 8:1 (etanol/óleo) a quantidade do volume total gasto na extração líquido-líquido sofrido pelo óleo de farelo de arroz foi de 960 mL, para uma quantidade final de ácido graxo livre de 3,44%. O tempo final do processo de desacidificação foi de 120 minutos.

Resultados Experimentais

Ainda observando a Figura 3.6, se pode ressaltar que a quantidade de ácido graxo livre passou de 12,5% inicial para 2,46% final para uma razão experimental de 10:1 (etanol/óleo), consumindo um volume total de 750 mL de etanol durante o experimento para um tempo final de 75 minutos de operação.

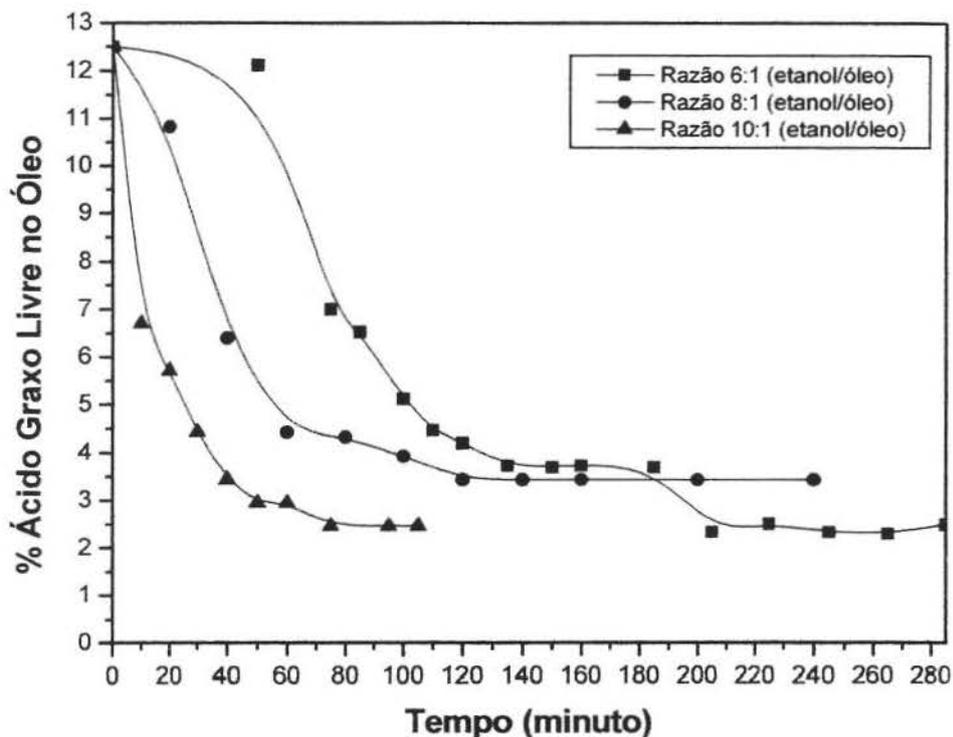


Figura 3.7 – Comparação dos resultados obtidos nas desacidificações sofridas pelo óleo de farelo de arroz ao longo das extrações líquido-líquido.

Comparando-se os resultados descritos anteriormente e observando a Figura 3.7 pode-se concluir que as melhores condições experimentais são as do experimento com razão 10:1 (etanol/óleo), pois consome menor quantidade de solvente e tempo de processo resultando em um percentual de ácido graxo livre pequeno, 2,46%. Devido a isto este experimento foi reproduzido utilizando uma solução de solventes (1:1), etanol/isopropanol, e etanol/metanol, que serão descrito posteriormente. Tendo como principal objetivo observar se tais soluções são melhores do que a utilização de um único solvente na desacidificação do óleo de farelo de arroz no processo de extração líquido-líquido.

3.7 – Desacidificação do Óleo de Farelo de Arroz para Razão de 10:1 (solução solventes/óleo)

A seguir serão apresentados os resultados da desacidificação do óleo de farelo de arroz obtidos através do processo de extração líquido-líquido utilizando duas diferentes soluções de solvente, 1:1 etanol/isopropanol e 1:1 etanol/metanol.

3.7.1 - Solução de Solventes Etanol e Isopropanol (1:1)

O experimento foi realizado a uma vazão de 1 mL/minuto de óleo de farelo de arroz (OFA) e 10 mL/minuto de solução de solventes (50% de etanol/50% de isopropanol), como solvente. Portanto uma razão de 10:1.

As amostras que deveriam ser retiradas em intervalos de tempo não foram realizadas, pois a solução de solvente descrita acima dissolveu todo o óleo de farelo de arroz durante os 10 minutos iniciais de operação da coluna impossibilitando a realização do experimento.

3.7.2 – Solução de Solventes Etanol e Metanol (1:1)

O experimento foi realizado a uma vazão de 1 mL/minuto de óleo de farelo de arroz (OFA) e 10 mL/minuto de solução de solventes (50% de etanol/50% de metanol), como solvente. Portanto uma razão de 10:1. As amostras retiradas em intervalos de tempo foram submetidas a análises bromatológicas e apresentaram seus índices de acidez, %AGL, percentual de ácido graxo livre segundo a Tabela 3.6. Esta Tabela também reúne os valores obtidos do percentual de remoção de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz (%Remoção).

Tabela 3.6 – Resultados experimentais para uma razão de 10:1 (solução solventes/óleo).

T (minuto)	%AGL	%Remoção
0	12,5	0
10	9,34	25,28
20	5,60	55,20
30	4,7	64,88
40	3,26	73,92
50	3,26	73,92
60	3,20	74,40

T = tempo em minuto

%AGL = percentual de ácido graxo livre no óleo

%Remoção = percentual de remoção de ácido graxo livre no óleo

No que se refere ao percentual de remoção de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz, a maior quantidade de retirada foi cerca de 74,40%, que corresponde ainda a um percentual de ácido graxo livre final de 3,20%.

A Figura 3.8 apresenta a desacidificação sofrida pelo óleo de farelo de arroz, ou seja, o percentual de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz em função do tempo de extração em minutos.

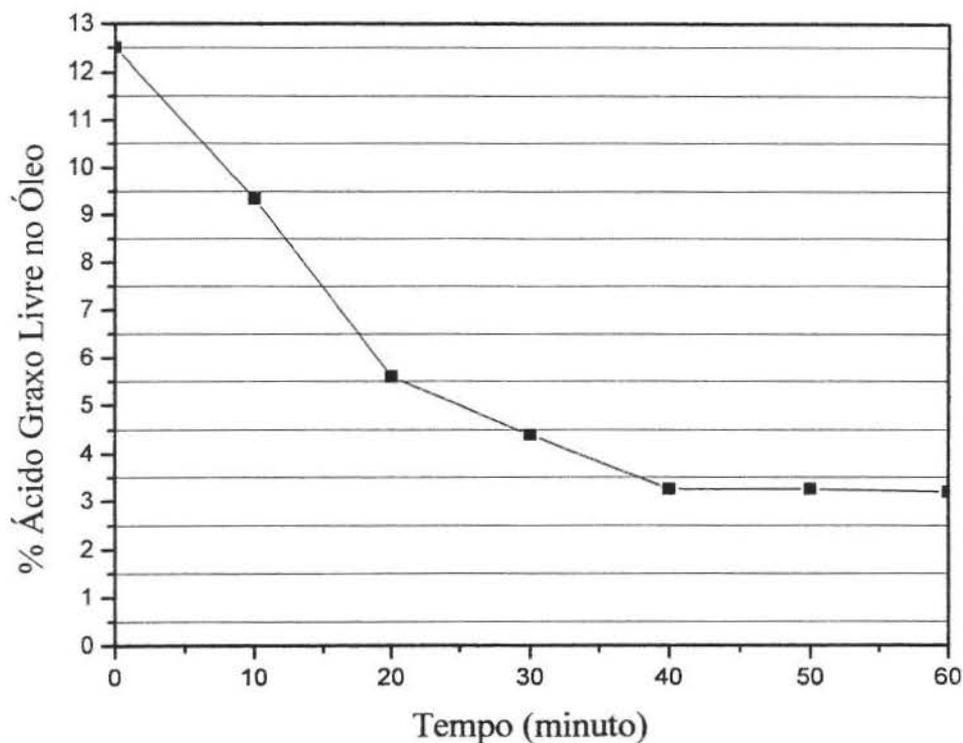


Figura 3.8 – Desacidificação do óleo de farelo de arroz ao longo da extração líquido-líquido a uma razão de 10:1 (solução de solventes/óleo).

Através da Figura 3.8 observa-se que a extração é rápida apresentando uma significativa desacidificação do óleo de farelo de arroz nos 40 minutos iniciais da extração. De 12,5% de ácido graxo livre para 3,6%. Essa queda na quantidade de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz, ou seja, a desacidificação permanece praticamente constante no restante do processo de extração, atingindo um índice mínimo de 3,20% em um total de 60 minutos de extração.

3.8 – Valores do Parâmetro K_t nos Resultados Experimentais

A Tabela 3.7 reúne os valores de K_t , coeficiente de partição, obtidos para os resultados experimentais, de acordo com a equação 2.4.

Tabela 3.7 – Valores de K_t (coeficiente de partição do topo) obtidos nos experimentos.

Etanol/Óleo		
Razão	%AGL_f	K_t
2:1	7,46	0,65
3:1	8,10	0,79
6:1	2,33	0,68
8:1	3,44	0,40
10:1	2,46	0,60

(1:1) Etanol, metanol/Óleo		
Razão	%AGL_f	K_t
10:1	3,20	0,82

%AGL_f = percentual de ácido graxo livre final no óleo

K_t = coeficiente de partição do topo da coluna

Conforme se pode observar na Tabela 3.7, os valores apresentados de K_t correspondem respectivamente aos valores do percentual de ácido graxo livre final no óleo de farelo de arroz.

No que se refere ao coeficiente de partição a eficiência do processo de separação, K_t , para a razão de 2:1 (etanol/óleo) se obteve um valor de K_t correspondente a 0,65 para um percentual de ácido graxo livre de 7,46% no óleo de farelo de arroz.

Já para a razão 3:1 (etanol/óleo) a quantidade final apresentada de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz foi de 8,10% e o valor obtido para K_t foi de 0,79, maior que o encontrado na extração anterior.

Para a razão de 6:1 (etanol/óleo) o valor de K_t apresentado foi de 0,68 para uma maior desacidificação ocorrida no processo de extração do que nas anteriores, atingindo um mínimo de 2,33% de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz.

Resultados Experimentais

Porém a razão de 8:1 (etanol/óleo) foi a que apresentou menor valor de Kt, 0,40, para um percentual de 3,44% de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz.

Para uma razão de 10:1 (etanol/óleo) se obteve um percentual de ácido graxo livre de 2,46% no óleo de farelo de arroz para um valor de Kt correspondente a 0,60.

Já quando se emprega uma solução de solventes (1:1 etanol/metanol) para uma razão de 10:1 (solução solventes/óleo) pode se observar um valor correspondente de Kt maior do que para as mesmas condições de operação anterior, 0,80, e uma menor desacidificação obtendo um percentual de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz de 3,20%.

Conclusões e Sugestões

Através da extração líquido-líquido utilizando-se o etanol como solvente se pode observar que para as razões 2:1 e 3:1 o processo de desacidificação não se apresenta muito eficiente, pois removeu uma quantidade de ácido graxo livre insignificante, conseqüentemente um percentual de remoção do mesmo inferior.

Já quando se utiliza as razões de 6:1, 8:1 e 10:1 de solvente (etanol)/óleo na desacidificação do óleo de farelo de arroz (OFA) se observa resultados parecidos e mínimos na determinação da quantidade de ácido graxo livre resultante do processo de extração líquido-líquido, e uma elevada quantidade do percentual de remoção do mesmo.

Comparando-se as extrações líquido-líquido através dos resultados apresentados observa-se que para as razões 6:1 e 8:1 de solvente (etanol)/óleo, a desacidificação do óleo de farelo de arroz é muito lenta o que acarreta em um consumo elevado de solvente, mesmo apresentando um maior percentual de remoção de ácido graxo livre.

Por sua vez, a razão 10:1 solvente (etanol)/óleo apresentou os melhores resultados na extração líquido-líquido, pois consome menor quantidade de solvente e tempo de processo resultando em um pequeno percentual de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz, conseqüentemente em uma grande quantidade de remoção.

Através dos resultados apresentados da desacidificação do óleo de farelo de arroz quando se utiliza uma solução de solventes na razão de 10:1 (solução de solventes/óleo) se pode observar que: *i*) para a solução (1:1) etanol/isopropanol não foi possível à realização da extração, pois a solução de solventes descrita dissolveu todo o óleo de farelo de arroz; *ii*) já para a solução de solventes (1:1) etanol/metanol a quantidade de ácido graxo livre final não foi menor do que a obtida somente tendo etanol como solvente.

Para a realização de trabalhos futuros, propõe-se o desenvolvimento de um estudo no qual se pode avaliar se uma razão maior que 10:1 de etanol/óleo seria economicamente viável para indústria, ou ainda, ser realizada uma re-extração do óleo de farelo de arroz com o intuito de diminuir a quantidade de ácido graxo livre no óleo.

Conclusões e Sugestões

Além disso, pesquisar uma variação ideal, ou seja, mais eficiente na proporção entre os solventes etanol e metanol, tendo também como principal objetivo a diminuição de ácido de graxo livre no óleo de farelo de arroz.

Bibliografia

ARUMUGHAN, C.; SKHARIYA, R.; ARORA, R. – *Rice Bran Oil: An Untapped Health Food* – International New on Fats, Oils and Related Materials, 15 (2004) 706-708.

BAILEY, A.E. – *Aceites y Grasas Industriales* – Ed Reverté – 1979 – 741p.

BELTER, P.A.; CUSSLER, E.L.; HU, W.S. – *Bioseparations- Downstream Processing for Biotechnology* – Wiley Interscience Publication – 1988 – 368p.

BERTEVELLO, L.C. – *Estudo do Processo de recuperação e Separação de Bromelina Utilizando Sistema de Duas Fases Aquosas em Micro-Coluna de Extração*; Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2001. Tese (Doutorado)

BOBBIO, F.O.; BOBBIO, P.A. – *Introdução à Química de Alimentos* – 2º Edição (1989) 231p.

BOLAND, J.M. – *Extraction of Proteins from Animal Tissue Using Multiphase Aqueous Systems* – *Bioseparation*, 1 (1990) 293-304p.

BORZANI, V. – *Engenharia Bioquímica* – 3 (1975) 300p.

CALIFORNIA RICE OIL – disponível em www.californiariceoil.com – acesso em maio/2006.

CEPEA – disponível em www.cepea.esalq.usp.br – acesso em maio /2006.

DANIELSKI, L.; ZETZL, C.; HENSE, H.; BRUNNER, G. – *A Process Line for the Production of Refined Rice Oil from Rice Bran* – *The Journal of Supercritical Fluids*, 34 (2005) 133-141p.

DECKERE, E.A.M. e KORVER, O. - *Minor Constituents of Rice Bran Oil as Functional Foods* – *Nutrition Reviews*, 54(1996) 120S-126Sp.

DUNFORD, N.T.; TEEL, J.A.; KING, J.W. – *Acontinuous Countercurrent Supercritical Fluid Deacidification Process for Phytosterol Ester Fortification in Rice Bran Oil* – *Food Research International*, 36 (2003) 175-181p.

Bibliografia

FAES, M.C.S.O. – Mensagem pessoal recebida por < maria.faes@ig.com.br> em 26 de novembro de 2005.

FAO – disponível em www.fao.org – acesso em maio/2006.

FENNEMA, O.R. – *Food Chemistry* – 3º Edição (1996) 1069p.

GEANKOPLIS, C.J. – *Transport Process and Unit Operations* – 3º Edição (1993) 921p.

GOMES, A.C.M. – *Bromatologia: Estudo e Análise dos Alimentos, de Acordo com a Respectiva Legislação Brasileira* – 2º Edição (1938) 410p.

HAMM, W. – *Liquid-Liquid Extraction in the Food Industry* – (1983) 593-597p.

HANMOUNGJAI, P.; PYLE, L.; NIRANJAN, K. – *Extraction of Rice Bran Oil Using Aqueous Media* – *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 75 (2000) 348-352.

HANSON, C. – *Recent Research in Solvent Extraction* – *Chemical Engineering*, 9 (1968) 135-142p.

HANSON, C – *Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction* – Pergamon Press (1971) 348p.

HEVACIZADE – disponível em www.hevacizade.com.tr/refinary.html - acesso em maio/2006

HONESTFOODS – disponível em www.honestfoods.com/topgriloil.html - acesso em maio/2006

INFOARROZ – Informativo Mensal do Mercado Mundial de Arroz – disponível em www.arroz.agr.br – acesso em maio/2006

JOSAPAR – disponível em www.josapar.com.br – acesso em maio/2006

KAHLON, T.S.; SMITH, G.E. – *Rice Bran: A Health Promoting Ingredient* – *Cereal Foods World*, 49 (2004) 188-192.

Bibliografia

KALE, V.; KATIKANENI, S.P.R.; CHERYAN, M. – *Deacidifying Rice Bran Oil by Solvent Extraction and Membrane Technology* – JAOCS – Journal of the American Oil Chemists Society, 76 (1999) 6-13.

KAWASE, Y. – *Dispersed-phase Holdup and Mass Transfer in a Rotating Disc Contactor with Perforated Skirts* – Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 48 (1990) 247-260p.

KIM, H.J.; LEE, S.B.; PARK, K.A.; HONG, I.K. – *Characterization of Extraction and separation of Rice Bran Oil Rich in EFA Using SFE Process* – Separation Purification Technology, 15 (1999) 1-8.

LAKKAKULA, N.R.; LIMA, M.; WALKER, T. – *Rice Bran Stabilization and Rice Bran Oil Extraction Using Ohmic Heating* – Bioresource Technology, 92 (2004) 157-161.

LO, T.C.; BAIRD, M.H.I.; HANSON, C. – *Handbook of Solvent Extraction* – (1983) 980p.

LUH, B.S. - *Rice: Production and Utilization* – (1979) 923p.

MARTINENGI, G.B. – *Tecnologia Chimica Industriale Degli Oli Grassi E Derivate* – Editore Ulrico Hoepli Milano, (1963) 1130p.

MONNERAT, S.M. – *Desacidificação de Óleos Vegetais através da Extração Líquido-Líquido: Determinação de Dados de Equilíbrio* – Campinas (SP): Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 1994. Dissertação de Mestrado.

MONSOOR, M.A.; PROCTOR, A.; HOWARD, L.R. – *Aqueous Extraction Composition and Functional Properties of Rice Bran Emulsion* - JAOCS – Journal of the American Oil Chemists Society, 80 (2003).

NAKAYAMA, S.; MANABE, A.; SUZUKI, J.; SAKAMOTO, K.; INAGAKE, T.- *Comparative Effects of Two Forms of Gamma-Oryzanol in Different Sterol Compositions on Hyperlipidemia Induced by Cholesterol* – Japan J. Pharmacol, 44 (1987) 135-143p.

OHLWEILER, O.A. – *Química Analítica Quantitativa* – 2º Edição (vol 1) 365p.

Bibliografia

PIRES, V.T. – *Implantação do Controle Estatístico de Processos em uma Empresa de Manufatura de Óleo de Arroz* – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2000). Dissertação Mestrado.

QURESHI, A.A.; BRADLOW, B.A.; SALSER, W.A.; BRACE, L.D. – *Novel Tocotrienols of Rice Bran Modulate Cardiovascular Disease Risk Parameters of Hypercholesterolemic Humans* – *Nutritional Biochemistry*, 8 (1997) 290-298p.

RAJAM, L.; KUMAR, D.R.S.; SUNDARESAN, A.; ARUMUGHAN, C. – *A Novel Process for Physically Refining Rice Bran Oil Through Simulations Degumming na Dewaxing* - *JAOCS – Journal of the American Oil Chemists Society*, 82(2005) 213-220.

REBOCHO, D.D.E. – *Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos* – Normas analíticas do Instituto Adolf Lutz – 3º Edição (1985) 245-266.

RODRIGUES, C.E.C. – *Desacidificação do Óleo de Farelo de Arroz por Extração Líquido-Líquido* – Campinas (SP): Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 2004. Tese Doutorado.

ROGERS, E.J.; NICOLOSI, S.M.; CARPENTER, D.R.; McCLELLAND, C.A.; ROMANCZY, L.J.Jr – *Identification and Quantitation of Gamma-Oryzanol Componentes and Simultaneous Assesment of Tocols in Rice Bran Oil* - *Journal of the American Oil Chemists Society*, 70 (1993) 301-307p.

RONG, N.; AUSMAN, L.M.; NICOLOSI, R.J. – *Oryzanol Decreases Cholesterol Absorption and Aortic Fatty Streaks in Hamsters* – *Lipids*, 32 (1997) 303-309p.

SCAVARIELLO, E.M.S. e BARRERA-ARELLANO, D. – *γ -Oryzanol: un Importante Componente del Aceite de Salvado de Arroz* – *Arch. Latinoamericanos de Nutricion*, 48 (1998) 7-12p.

SHREVE, R.N. – *Industrias de Processos Químicos* – Tradução de Horacio Macedo, (1997) 414-425.

SISSON, L. E.; - *Fenômenos de Transporte* – Editora Guanabara (1998) 765p.

Bibliografia

SUGANO, M. e TSUJI, E. – *Rice Bran Oil and Cholesterol Metabolism* – VIIth Asian Conference Nutrition: Lipid Symposium Proceedings Supplement in the Journal of Nutrition, 127 (1997) 521S-524Sp.

TRINDADE, T.; PALMEIRA, V.; SILVA, J.M.; ANASTÁCIO, P. – *Extração Líquido-Líquido – Modelação e Simulação de Unidades Processuais*, (2004) 1-14p.

THOMOPOULOS, C. – *Méthode de Desacidification des Huiles par Solvant Sélectif* – Revue Française des Corps Gras, 18 (1971) 143-150p.

THORTON, J. D. – *Science and Practice of Liquid-Liquid Extraction* – Oxford Science Publications (1992) 603p.

TREYBAL, R.E. – *Mass – Transfer Operations* – 3 Edição (1981) 784p.

ZULLAIKAH, S.; LAI, C.C.; VALI, S.R.; JU, Y.H. – *A Two-Step Acid-Catalyzed Process for the Production of Biodiesel from Rice Bran Oil* – Bioresource Technology, 96, 1889-1896.