



KELLY LENDINI TRONI

**ESTUDO SOBRE O USO DO RESÍDUO DA ETAPA
DE DECERAGEM DE ÓLEO DE FARELO DE
ARROZ PARA A PRODUÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS
E ÁLCOOIS GRAXOS**

Campinas, SP - Brasil

2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

KELLY LENDINI TRONI

**ESTUDO SOBRE O USO DO RESÍDUO DA ETAPA
DE DECERAGEM DE ÓLEO DE FARELO DE
ARROZ PARA A PRODUÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS
E ÁLCOOIS GRAXOS**

Orientadora: Profa. Dra. Roberta Ceriani

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA PELA ALUNA KELLY LENDINI TRONI
E ORIENTADA PELA PROFA. DRA. ROBERTA CERIANI

Assinatura da Orientadora

A handwritten signature in black ink, which appears to read "Roberta Ceriani", is written over a horizontal line. The signature is cursive and includes a small flourish at the end.

Campinas, SP - Brasil

2013

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

T753e Troni, Kelly Lendini, 1980-
Estudo sobre o uso do resíduo da etapa de deceragem de óleo de farelo de arroz para a produção de ácidos graxos e álcoois graxos / Kelly Lendini Troni. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Roberta Ceriani.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Álcoois graxos. 2. Ácidos graxos. 3. Óleo bruto de farelo de arroz. 4. Deceragem. I. Ceriani, Roberta, 1976-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Study of the use of the dewaxing step residue of rice bran oil to produce fatty acids and fatty alcohols

Palavras-chave em inglês:

Fatty alcohols

Fatty acids

Rice bran oil

Dewaxing

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Roberta Ceriani [Orientador]

Martin Aznar

Mariana Conceição da Costa

Data de defesa: 20-06-2013

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Kelly Lendini Troni e aprovada em 20 de junho de 2013 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profa. Dra. Roberta Ceriani



Prof. Dr. Martin Aznar



Profa. Dra. Mariana Conceição da Costa

*Quão melhor é adquirir a sabedoria do que o ouro!
E quão mais excelente é adquirir a prudência do que a prata!*

Provérbios 16:16

*E o enchi do Espírito de Deus, de sabedoria, e de entendimento,
E de ciência, em todo o trabalho.*

Êxodo 31:3

*Ao meu Deus, Jesus, meu amor maior,
Por ter me dado essa oportunidade e por tudo o que fez,
Está fazendo e ainda irá fazer em minha vida.
Toda honra, adoração, louvor e glória,
Minha eterna gratidão.*

AGRADECIMENTOS

À querida Profa. Dra. Roberta Ceriani, quem admiro sinceramente, por sua dedicação e paciência, por ensinar tudo o que fosse necessário, por sua preciosa orientação e por confiar essa tarefa em minhas mãos.

À Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), juntamente com a Faculdade de Engenharia Química (FEQ) e o Departamento de Desenvolvimento de Processos e Produtos.

À FAEPEX pela concessão da bolsa de mestrado, para que esse trabalho fosse realizado.

À Irgovel – Indústria Riograndense de Óleos Vegetais Ltda, por fornecer o resíduo da etapa da deceragem utilizado como matéria-prima nesta pesquisa. Em especial, a Sra. Amanda Pinto da Silva, Sr. João Francisco Vaz e Sr. Alberto Brunelli.

Ao Laboratório EXTRAE, da Faculdade de Engenharia de Alimentos, no qual os experimentos foram realizados. Em especial ao Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles.

Ao Laboratório Thompson, em especial à Rosana Alberici, pelos ensaios na técnica EASI-MS.

Ao Laboratório LUC, em especial à Kelly, pelos ensaios na técnica FTIR.

À Dra. Simone Monteiro e Silva, pela valiosa contribuição nesse trabalho, no treinamento no manuseio do equipamento e na organização do artigo.

À mestranda Daniela da Silva Damaceno, pela ajuda com as análises no DSC.

Aos membros da banca pelas sugestões, correções apresentadas, e por aceitarem mais uma vez o convite na etapa final deste trabalho.

Aos amigos que fiz no EXTRAE durante o tempo de experimentos e análises em especial as técnicas Patrícia e Bruna.

À minha amiga Maria Thereza que me incentivou e me ajudou no início da minha caminhada em Campinas.

Às minhas amigas Andrea Komeso, Daniele Machado, Samara Boaventura e Luiza Helena, pelas horas de estudo juntas, pela paciência em me ajudarem nas disciplinas e por se tornarem minhas verdadeira amigas.

À minha amiga Marcelly Aguiar, pela experiência de dividirmos a mesma kitnet durante um ano, pelas risadas e choros que compartilhamos e pela comida maravilhosa que fazia pra mim.

À minha mãe Gracia, pelo amor, pela dedicação, pelo cuidado, por entender a minha ausência e por me esperar tão feliz todas as vezes que eu voltava pra casa.

Ao meu pai Troni, pela paciência em me levar e me buscar na rodoviária mesmo que fosse de madrugada.

À minha irmã Karine, pelo apoio, pela amizade, por fazer parte da minha vida.

Ao Salier pelo apoio, compreensão, companheirismo e amor.

A todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO	xxxiii
ABSTRACT	xxxv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Produção de óleos, gorduras, álcoois e ácidos graxos	3
2.2. Óleo de farelo de arroz (OFA)	4
2.3. Ceras	6
2.3.1. Deceragem	7
2.3.2. Cera de óleo de farelo de arroz (OFA)	8
2.3.3. Ácidos graxos e álcoois graxos a partir de ceras	9
2.3.4. O processo de desacidificação por via física e/ou desodorização	10
2.4. Análises químicas para a caracterização dos produtos	12
2.4.1 Espectroscopia de Infra Vermelho	12
2.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	14
2.4.3 Espectrometria de massa (EASI-MS)	15
2.5. Planejamento Fatorial	15
3. OBJETIVOS	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS	18
4.1. MATERIAIS	18
4.1.1. Matéria-prima	18
4.1.2. Reagentes	18
4.1.3. Vidrarias	18
4.1.4. Equipamentos	19
4.2. MÉTODOS	20
4.2.1. Caracterização da matéria-prima	20

4.2.1.1. Porcentagem de ceras no resíduo da etapa de deceragem	21
4.2.2. Porcentagem de acidez	21
4.2.3. Experimentos para obtenção de ácidos graxos e álcoois graxos a partir do resíduo da deceragem do óleo de farelo de arroz	22
4.2.3.1. Planejamento Fatorial.....	22
4.2.3.2. Operação do desodorizador	23
4.2.3.3. Realização dos experimentos	32
4.2.4. Cinética de degradação das ceras	35
4.2.5. Caracterização das correntes de saída	37
4.2.5.1. Análises físico-químicas dos produtos.....	37
4.2.5.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	37
4.2.5.1.2 DSC	38
4.2.5.1.3. Técnica EASI-MS	38
4.2.5.2. Qualidade dos experimentos e cálculo das respostas de interesse	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
5.1. Matéria-prima	41
5.2. Realização dos experimentos segundo planejamento fatorial	41
5.2.1. Experimentos.....	41
5.2.2. Acidez.....	45
5.2.3. Degradação das ceras	51
5.2.4. Análise estatística dos resultados	53
5.2.5. Balanço de massa dos ensaios	56
5.2.6. Espectroscopia de Infra Vermelho	57
5.2.7. DSC.....	60
5.2.8. EASI-MS.....	67
5. CONCLUSÃO.....	69

Sugestão para Trabalhos Futuros.....	71
6. BIBLIOGRAFIA	72
Apêndice 1: Trabalho apresentado oralmente no 11th International Conference on Chemical & Process Engineering 2-5 June 2013 - Milan, Italy e a ser publicado na revista Chemical Engineering Transactions.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Frequência de absorção de alguns grupos funcionais de interesse deste trabalho. ν = vibração de estiramento e δ = vibração de deformação (Fonte: SOUZA, 1994).	14
Tabela 4.1. Planejamento fatorial completo.	23
Tabela 5.1. Valores experimentais médios e desvios relativos da temperatura e pressão durante o período de <i>stripping</i>	44
Tabela 5.2. Acidez (expressa em % de ácido oleico).	46
Tabela 5.3. Massas da carga inicial e dos produtos.	48
Tabela 5.4. Acidez gerada.	50
Tabela 5.5. Degradação das ceras.	52
Tabela 5.6. Efeito das variáveis independentes na massa de acidez gerada (MAG, em gramas), a 95% de confiança.	53
Tabela 5.7. Efeito das variáveis na % de acidez gerada em relação a carga inicial (PAG), a 95% de confiança.	53
Tabela 5.8. Balanços de massa global e graxo.	56
Tabela 5.9. Temperaturas de fusão e ebulição a 0,03 bar de ácidos graxos e álcoois graxos presentes na cera de OFA.	61
Tabela 5.10. Temperaturas médias dos picos de fusão e ebulição a 0,03 bar obtidas nos espectros do DSC.	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Constituição do arroz (Fonte: Adaptação de Terra e Arroz, 2011).....	4
Figura 2.2. Reação de degradação de ceras graxas.....	9
Figura 2.3. Formatos das bandas de absorção mais comumente encontrados no espectro de I.V. A) banda simples, B) base achatada, C) com sobreposição à esquerda, D) com sobreposição à direita, E) com sobreposição à esquerda e base achatada e, F) com sobreposição à direita e base achatada. Fonte: SOUZA (1994).	13
Figura 2.4. Espectro do Ácido Octadecanóico (Fonte: http://webbook.nist.gov/chemistry , 2012).....	13
Figura 4.1. Ceras de óleo de semente de girassol com perlita.....	20
Figura 4.2. Esquema do desodorizador em escala laboratorial (SAMPAIO et al., 2011): (a) bureta, (b) bomba microperistáltica, (c), serpentina de aquecimento, (d) armadilha de vapor, (e) camisa cerâmica de aquecimento, (f) válvula de três vias, (g) vaso do desodorizador, (h, i e j) termopares, (k) vacuômetro digital, (l) manômetro em U, (m) camisa de aquecimento, (n) saída de vapores, (o) isolamento Kevlar, (p) condensador, (q) coletor de destilado, (r) armadilha de vapor da bomba, (s) bomba de vácuo, (t) amostrador.	24
Figura 4.3. Vaso de aquecimento (sigla (g) na Figura 4.2).	25
Figura 4.4. Camisa de aquecimento (sigla (m) na Figura 4.2).	25
Figura 4.5. Termopares (siglas (h, i e j) na Figura 4.2).	26
Figura 4.6. Medidor de pressão através de um manômetro.....	26
Figura 4.7. Peça de inox de conexão com o condensador (sigla (n) na Figura 4.2).	27
Figura 4.8. Condensador (sigla (p) na Figura 4.2).	28
Figura 4.9. Bureta e Bomba peristáltica (siglas (a,b) na Figura 4.2).....	29
Figura 4.10. Espiral de vidro e Armadilha de vapor (siglas (c,g) na Figura 4.2).	29
Figura 4.11. Forno tipo túnel (sigla (e) na Figura 4.2).	30
Figura 4.12. Balão Coletor de destilados (sigla (q) na Figura 4.2).....	31
Figura 4.13. Bomba de vácuo (sigla (s) na Figura 4.2).	31
Figura 4.14. Visão geral do equipamento desodorizador.	32

Figura 5.1. Aspecto do resíduo da deceragem do OFA – matéria-prima deste trabalho.	41
Figura 5.2. Perfis de temperatura do ensaio 3: □ camisa, Δ termopar (i), x termopar (j) e ◇ termopar (h).	42
Figura 5.3. Manta de aquecimento em alumínio.	43
Figura 5.4. Gráfico Pareto: Acidez gerada e % de Acidez gerada.	55
Figura 5.5. (A) Espectro de absorção na região do infravermelho dos destilados graxos (DG1 a DG8) e do destilado graxo do ponto central (DGPC sobrepostos). (B) Espectro de absorção na região do infravermelho da carga inicial (CI), dos destilados graxos (DG 1, 8 e 9), dos resíduos finais (RF 1, 8 e 9) numerados de acordo com o ensaio.	59
Figura 5.6. DSC dos destilados graxos do ensaio 1 (DG1) e do ensaio 2(DG2).	62
Figura 5.7. DSC dos destilados graxos do ensaio 1 (DG1) e do ensaio 3(DG3).	63
Figura 5.8. DSC dos destilados graxos do ensaio 1 (DG5) e do ensaio 3(DG5).	64
Figura 5.9. DSC dos destilados graxos do ensaio 1 (DG1), do ensaio 8(DG8) e do ensaio 10 (DG10).	65
Figura 5.10. Espectros obtidos usando EASI-MS para os destilados graxos dos ensaios 2 (A) e 5 (B).	68

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

dc_{ri}	Derivada da concentração das ceras (mol/L.s)
dt	Derivada do tempo de <i>stripping</i> (s)
k	Taxa da reação (mol/L.s)
A	Fator de frequência (mol/L.s)
$E^{\#}$	Energia de ativação (cal)
R	Constante universal dos gases (cal/mol.k)
T	Temperatura média da cera no tempo de <i>stripping</i> (K)
m_{eci}	Massa de ésteres de cera na carga inicial (g)
m_{oci}	Massa de óleo na carga inicial (g)
C_b	Cera bruta (%)
AG_{ci}	Acidez gerada na carga inicial + álcool (g)
m_{ec}	Massa de ésteres de cera no resíduo final (g)
mol_{eci}	gmol ésteres de cera na carga inicial
mol_{ec}	gmol ésteres de cera no resíduo final
MM_e	Massa molecular média dos ésteres de cera (g/gmol)
V_{ci}	Volume da carga inicial (L)
V_c	Volume do resíduo final (L)
$\rho_{cera+\acute{o}leo}$	Densidade da cera + óleo (kg/L)
C_{ei}	Concentração de ésteres de cera na carga inicial (mol/L)
C_{ef}	Concentração de ésteres de cera no resíduo final (mol/L)
t	Tempo de <i>stripping</i> (s)
T_{ms}	Temperatura média da etapa de <i>stripping</i> obtida pelo termopar (h) (°C)
(h)	Termopar (h): temperatura da carga dentro do vaso do desodorizador
(i)	Termopar (i): temperatura da fase vapor formada ou voláteis
(j)	Termopar (j): temperatura a 26,5 cm do fundo do vaso
A_a	Acidez do destilado aquoso (expressa em % de ácido oleico)
A_c	Acidez do resíduo final (expressa em % de ácido oleico)
A_{ci}	Acidez da carga inicial (expressa em % de ácido oleico)
A_g	Acidez do destilado graxo (expressa em % de ácido oleico)

AG	Ácido graxo
ATR	Refletância total atenuada
CI	Carga inicial
DG	Destilado graxo
DGPC	Destilado graxo do ponto central
<i>DIF</i>	Diferença total em gramas entre as massas no início e no final do experimento
<i>DIFG</i>	Diferença total em gramas entre as massas graxas no início e no final do experimento
<i>DRG</i>	Desvio relativo graxo (%)
<i>DR</i>	Desvio relativo global (%)
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EASI-MS	Easy Ambient Sonic-Spray Mass Spectrometry
ESI	<i>Electrospray ionization</i>
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
LRAC	Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração
m_i	Massa inicial do resíduo da deceragem do OFA (g)
m_a	Massa do destilado aquoso (g)
$M_{\text{ácido}}$	Massa molar do ácido graxo de maior concentração (ácido oleico = 282, 4 g/mol)
<i>MAG</i>	Acidez gerada (g)
m_{ai}	Massa de água injetada na forma de vapor (g)
m_{amostra}	Massa da amostra utilizada na análise (g)
m_c	Massa do resíduo final no vaso do desodorizador após o processo (g)
m_{ci}	Massa da carga inicial (g)
m_s	Massa de sólidos retidas no papel filtro (g)
m_g	Massa do destilado graxo (g)
MS	Espectrometria de massas
N_{NaOH}	Normalidade corrigida da solução de NaOH

OFA	Óleo farelo de arroz
OH	Álcool graxo
PAG	Porcentagem de acidez gerada
RF	Resíduos finais
TLC	Cromatografia em camada fina
T_{pc}	Temperatura de pico
V_b	Volume do branco gasto na titulação (mL)
V_{gNaOH}	Volume gasto da solução de NaOH na titulação da amostra (mL)
X_1	Variável independente referente à temperatura da camisa de aquecimento do vaso do desodorizador em °C
X_2	Variável independente referente à vazão de vapor de arraste expressa em mL/min de água a 25°C
X_3	Variável independente referente ao tempo de <i>stripping</i> (período de injeção de vapor de arraste) em min
Y_1	Resposta massa de acidez gerada (MAG) em gramas
Y_2	Resposta porcentagem de acidez gerada em relação à carga inicial (PAG, %)

RESUMO

A cera do óleo de farelo de arroz (OFA) é um resíduo da etapa de deceragem no processo de refino de óleos. Tradicionalmente, as ceras naturais, que em excesso geram turbidez no óleo vegetal embalado, são removidas por cristalização e filtração a baixa temperatura. Esse resíduo da etapa de deceragem pode conter de 20 a 80% em massa de óleo, seguido por uma fração principal de ceras, álcoois graxos livres, ácidos graxos livres e hidrocarbonetos. A fração de cera do resíduo é constituída por álcoois graxos e ácidos graxos de cadeia longa esterificados (mais de 18 carbonos). Considerando que o óleo de farelo de arroz tem 4-6% em massa de cera, uma grande quantidade dessa fonte natural de compostos graxos é subaproveitada na indústria de óleos vegetais. De acordo com a revisão bibliográfica, nenhum trabalho na literatura trata da produção de ácidos graxos e de álcoois graxos a partir da hidrólise do resíduo extraído da etapa de deceragem usando vapor supersaturado (elevadas temperaturas e alto vácuo). Nestas condições, a reação de degradação de ceras, ou de desesterificação, ocorre sem a presença de catalisadores em um meio graxo. Diante do exposto, esta dissertação de mestrado teve por objetivo o estudo inédito de aplicação das mesmas condições da desacidificação por via física como rota na produção de ácidos graxos e álcoois graxos a partir do resíduo da etapa de deceragem de óleo de farelo de arroz, sob baixa pressão, a temperaturas elevadas e mediante a injeção de vapor de arraste. Os experimentos foram realizados de acordo com um planejamento fatorial simples ($2^3 + 3$ pontos centrais) considerando a temperatura da camisa de aquecimento do vaso do desodorizador ($^{\circ}\text{C}$), a vazão de vapor de arraste (mL de água $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$) e o tempo de *stripping* (min) como variáveis independentes. Os efeitos destas variáveis foram relacionados aos resultados de análises químicas, sendo que, em cada ensaio, foram colhidas amostras para o resíduo e destilado, e analisadas quanto ao teor de ácidos graxos livres, espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a técnica EASI-MS (Easy Ambient Sonic-Spray Mass Spectrometry).

ABSTRACT

The rice bran oil wax is a residue of step dewaxing in oil refining process. Traditionally, natural waxes, which generate excessive turbidity in commercial vegetable oil are removed by crystallization and filtration at low temperatures. This residue of the dewaxing step or winterization may contain from 20 up to 80% by weight of oil, followed by a main fraction of waxes, free fatty alcohols, fatty acids and hydrocarbons. The wax fraction of the residue is composed of esterified fatty alcohols and long-chain fatty acids (more than 18 carbons). Considering that rice bran oil has 4-6% by weight of wax, a large amount of such natural source of fatty compounds is undervalued by the oil industry. According to literature review, no work has reported the production of fatty acids and fatty alcohols from the hydrolysis of the winterization residue using supersaturated steam (high temperatures and high vacuum). Accordingly, the degradation reaction of waxes, or de-esterification occurs without the presence of catalysts in an oily medium. Given the above stated, this dissertation aimed to study the unprecedented application of the same conditions as stripping steam deacidification in the production of fatty acids and fatty alcohols from the residue of dewaxing step of rice bran oil, under low pressure, elevated temperatures and with the injection of stripping steam. The experiments were performed according to a simple factorial design ($2^3 + 3$ central points), i.e., temperature of the still heating jacket ($^{\circ}\text{C}$), the flow of stripping steam (mL water 25°C / min) and stripping time (min) as independent variables. The effects of these variables were related to the results of chemical analysis, and in each test, samples were taken for residue and distillate, and analyzed for their content of free fatty acids, spectra of Fourier transform infrared (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) and EASI-MS (Easy-Ambient Sonic Spray Mass Spectrometry).

1. INTRODUÇÃO

O setor de óleos e gorduras está em franca expansão na economia brasileira. O consumo, produção e exportação de óleos e gorduras vêm crescendo rapidamente ao longo das últimas décadas, impulsionado por diversas exigências como melhorar sua eficiência, aperfeiçoar a qualidade dos seus produtos e gerar processos alternativos para a obtenção de coprodutos de alto valor agregado.

Os óleos vegetais são constituídos majoritariamente por triacilgliceróis ou triésteres de ácidos graxos e glicerol (SHAHIDI, 2005). Devido à hidrólise destes compostos, estão presentes também ácidos graxos livres e acilgliceróis parciais. Em concentrações menores, mais não menos importantes, são encontrados gomas (fosfatídeos), metais, peróxidos e outros produtos de reações de oxidação, compostos de odor, pigmentos, esteróis, tocoferóis, ceras e umidade (O'BRIEN, 1998). As diversas etapas do processo de refino de óleos vegetais têm por objetivo a remoção de uma parcela destes compostos, tornando-o comestível. São elas: preparação, extração mecânica e/ou com solvente, degomagem, clarificação, desacidificação por via física (vapor de arraste aquecido) ou por adição de soda cáustica (refino químico), deceragem e desodorização. O foco deste projeto está no resíduo obtido na etapa de deceragem, constituído, em sua maioria, por uma mistura de ceras graxas e óleo vegetal.

Tubaileh et al. (2002a, 2002b) evidenciaram a degradação de ceras graxas durante a desacidificação por via física de azeite de oliva de elevada acidez e a volatilização dos álcoois graxos e ácidos graxos formados nas condições de processamento (alto vácuo e elevadas temperaturas). O objetivo dos trabalhos desenvolvidos por Tubaileh et al. (2002a, 2002b) era avaliar a viabilidade de utilização da desacidificação por via física na remoção das ceras, eliminando a necessidade da etapa de cristalização (processo tradicional de deceragem). É baseado nesta ideia que este projeto de pesquisa foi elaborado. Assim, o foco deste trabalho está no estudo de viabilidade do processo de produção de álcoois graxos e ácidos graxos a partir de ceras naturais, utilizando condições de processamento semelhantes à desacidificação por via física/desodorização de óleos e gorduras. O estudo contemplou a realização de experimentos laboratoriais a partir do resíduo da deceragem do óleo de farelo de arroz, cedido pela empresa

Irgovel (Indústria Riograndense de Óleos Vegetais Ltda). O equipamento em escala laboratorial foi utilizado, até o momento, em estudos envolvendo a desacidificação por via física de óleos vegetais e sistemas modelos (SILVA, 2009; TAHAM, 2009; SAMPAIO, 2011; SAMPAIO et al., 2011).

A primeira etapa do trabalho foi evidenciar e quantificar a ocorrência da reação de formação dos ácidos graxos e álcoois graxos sob as condições estabelecidas em um planejamento fatorial simples com três variáveis independentes: temperatura da camisa de aquecimento do vaso do desodorizador (°C), a vazão de vapor de arraste (mL de água a 25 °C/ min) e o tempo de *stripping* (min) através da determinação da acidez gerada no processo, ou seja, a diferença entre a acidez inicial da matéria prima, a acidez do resíduo obtido após o processo e a acidez do destilado formado por volatilização. Essas condições de processamento investigadas permitiram a remoção contínua dos produtos formados (ácidos e álcoois graxos) por volatilização. Em uma segunda etapa, o projeto envolveu análises químicas pertinentes numa tentativa de caracterização dos produtos obtidos (FTIR, DSC e EASI-MS).

Ressalta-se que este projeto de dissertação de mestrado foi vinculado ao Projeto de Auxílio à Pesquisa intitulado “Processos de separação na indústria de óleos e gorduras” (PROCESSO FAPESP no. 2010/16634-0), coordenado pela Profa. Dra. Roberta Ceriani (FEQ/UNICAMP) e ao Projeto Temático intitulado “Phase Equilibrium and Purification Processes in the Production of Biofuels and Biocompounds” (Projeto Temático FAPESP-MCT/CNPq-PRONEX – BIOEN no. 2008/56258-8), coordenado pelo Prof. Dr. Antonio J. A. Meirelles (FEA/UNICAMP).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Produção de óleos, gorduras, álcoois e ácidos graxos

O consumo mundial de óleos e gorduras tem aumentado de forma significativa nos últimos anos, devido ao aumento populacional e ao advento do biodiesel. De fato, nos últimos dez anos, a produção mundial de óleos e gorduras passou de 79,2 milhões de toneladas em 1990 (SHAHIDI, 2005) para quase 131,8 milhões de toneladas (USDA, 2009). Estima-se um consumo per capita de óleos/gorduras de 19,1 kg/ano, sendo 14,3 kg/ano para fins alimentícios e o restante, cerca de 25%, para a indústria oleoquímica (sabão, surfactantes, glicerol, tintas, biodiesel, dentre outros). Neste novo cenário, a indústria de óleos e gorduras tem buscado o aprimoramento de tecnologias já existentes (desenvolvidas no início do século XIX) e/ou o desenvolvimento de novas tecnologias. Um dos exemplos recentes foi a alteração nas condições de processamento de óleos e gorduras em função da mudança da legislação em termos dos teores de ácidos graxos *trans* (MARTINČIČ et al., 2008).

Neste mercado, o Brasil assume papel de destaque como um dos principais países produtores e exportadores de oleaginosas. De acordo com a Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE, 2012), a nova safra recorde da soja para o ano de 2012 foi estimada em 74,6 milhões de toneladas. Deste total, cerca de 6,0 milhões de toneladas são destinadas à produção do óleo de soja, consumidos principalmente no mercado interno. Em menor escala, o país produz ainda cerca de 255 mil toneladas de óleo de semente de algodão e 195 mil toneladas dos óleos de palma e palmiste (USDA, 2007). O óleo de farelo de arroz, apesar de suas características nutracêuticas ímpares, tem uma importância menor em termos de volume de produção. Estima-se que a produção mundial de óleo de farelo de arroz não ultrapasse 1% do total da produção de óleos vegetais (McCASKILL & ZHANG, 1999).

Em Camaçari na Bahia (Brasil), a indústria Oleoquímica Oxiteno é a primeira e a única planta a produzir álcoois graxos na América Latina, utilizando matérias-primas de fontes renováveis como óleos vegetais. A empresa está investindo US\$110 milhões na construção da primeira indústria de álcoois graxos e prevê para o segundo semestre de 2014, a produção de 100 mil toneladas/ano de álcoois graxos, ácidos graxos e glicerina (OXITENO, 2013; JornalCanas,

2013). Esses produtos atendem os mercados de alimentos, farmacêutico, cosméticos, agroquímicos, têxtil e petróleo (OXITENO, 2013).

2.2. Óleo de farelo de arroz (OFA)

O beneficiamento do grão de arroz abrange etapas como a secagem do grão, descascamento, moagem e polimento (AMATO et al., 1990; CARVALHO e VIEIRA, 1999; PARRADO et al., 2006). O arroz bruto é colhido com a parte comestível coberta por uma camada de proteção exterior conhecida como casca ou casco (Figura 2.1). Depois de ter sido seco, o arroz passa por um processo para remover a casca. Esse descasque produz o arroz integral, com uma fina camada de farelo em torno do grão (arroz castanho). Após o polimento, a casca e o farelo de arroz são obtidos como subprodutos das indústrias de beneficiamento (JULIANO, 1985).

O grão de arroz é constituído genericamente por 20 % de casca, 70 % de endospermas (grão) e 10 % de farelo e germe, onde se encontra a maior parte dos lipídeos do grão (ORTHOEFER, 1996a, 1996b; McCASKILL e ZHANG, 1999). O elevado conteúdo de lipídeos do farelo de arroz (18 a 24%, segundo Mezouari et al., 2006), aliado ao seu baixo valor comercial, justifica seu emprego majoritário como matéria-prima para indústria de extração de óleo comestível (SILVA et al., 2001).

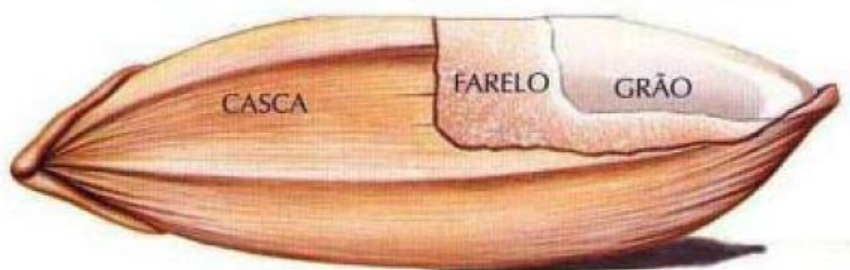


Figura 2.1. Constituição do arroz (Fonte: Adaptação de Terra e Arroz, 2011).

O óleo de farelo de arroz é obtido a partir da extração por solvente (ORTHOEFER, 2005), produzindo concomitantemente o farelo de arroz desengordurado, um insumo da indústria de ração animal (IRGOVEL, 2012).

A produção de óleo de farelo de arroz teve início nos Estados Unidos nos anos 50 e foi interrompida nos anos 80. O interesse por esse óleo foi retomado na década de 90, devido às oportunidades de exportação, principalmente para o Japão, onde aproximadamente 80 mil

toneladas desse óleo são consumidas anualmente (DECKERE e KORVER, 1996). No Brasil, todos os anos são subaproveitados mais de um milhão de toneladas de farelo de arroz. Pela mesma razão, tem sido substituída a expressão “subproduto”, de conotação negativa, denominando o farelo como um “derivado do arroz” (IRGA, 2011). Além disso, os resultados nutricionais positivos correlacionados ao consumo do óleo de farelo de arroz ajudaram a impulsionar a retomada de produção deste óleo nos EUA (ORTHOEFER, 1996b).

O óleo de farelo de arroz tem recebido atenção por apresentar grande quantidade de compostos nutracêuticos, como o γ -orizanol, um poderoso agente antioxidante, além de tocoferóis e tocotrienóis, também antioxidantes naturais. Os elevados níveis de γ -orizanol e tocotrienóis atribuem a esse óleo uma alta resistência à oxidação e deterioração, configurando uma excelente estabilidade na fritura. (DANIELSKI et al., 2005; McCASKILL e ZHANG, 1999; GRAF, 1992; SHARMA, 1976).

A fração saponificável do óleo de farelo de arroz é constituída por lipídeos neutros que incluem as classes dos triacilgliceróis (73 a 76,5%), diacilgliceróis (2,6 a 3,56%), monoacilgliceróis (5,3 a 6,2%), ácidos graxos livres (1,8 a 3,6%) e ceras (5,3 a 6,2%) (ORTHOEFER, 2005). Apresenta ainda frações variáveis de glicolipídeos (5,4 a 6,7%), fosfolipídeos (3,6 a 4,8%), e fração insaponificável, onde estão concentrados os fitoesteróis (1,3%), os ésteres de esteróis (0,3%), álcoois triterpênicos (0,84%), hidrocarbonetos (0,54%) e os tocoferóis (0,03%) (ORTHOEFER, 2005).

Os ácidos graxos presentes no óleo de farelo de arroz são divididos em cerca de 20% de ácidos graxos saturados, 43% de ácidos graxos monoinsaturados e 37% de ácidos graxos polinsaturados. De acordo com Gunstone (2005) e Zambiasi (1997), os principais saturados são o ácido palmítico (14 a 20%) e esteárico (2,0 a 2,5%), e os principais insaturados são o ácido oléico (40 a 45%) e linoléico (35 a 37%), sendo este óleo classificado como oléico/ linoléico, mesma classe dos óleos de amendoim, semente de girassol, algodão, canola e soja.

O óleo de farelo de arroz bruto possui características físico-químicas e sensoriais que fogem dos padrões para o seu consumo imediato, sendo necessária uma série de etapas de refino, cujo objetivo é remover as impurezas e compostos indesejáveis (ácidos graxos livres e compostos de cadeia curta que afetam o sabor, odor, cor e a estabilidade dos óleos) com o menor dano possível aos triacilgliceróis e aos compostos nutracêuticos. A extração do óleo do farelo de arroz é

complexa e seu refino dificultado pela elevada acidez, alto conteúdo de insaponificáveis e de ceras (ORTHOEFER, 2005), e por sua forte coloração (ABOISSA, 2011). Para o óleo de farelo de arroz, as etapas envolvidas neste processamento são: preparação, extração com solvente, degomagem, desacidificação por adição de soda cáustica (refino químico), deceragem, branqueamento e desodorização por esgotamento ou *steam stripping* (ORTHOEFER, 2005). O foco deste trabalho está nas etapas de deceragem e desacidificação por via física/desodorização, descritas a seguir.

2.3. Ceras

O termo cera é normalmente usado como referência a uma mistura de compostos apolares de cadeia longa, encontrados na superfície de plantas e animais e em óleos comestíveis. Numa definição simples, o termo cera refere-se a um éster de um ácido graxo de cadeia longa + um álcool graxo de cadeia longa de alto ponto de fusão, que se cristaliza a baixas temperaturas (O'KEEFE, 1998; LI & PARISH, 1998; PERKINS, 1993), apresentando sempre número par de átomos de carbono.

De forma mais generalizada, as ceras naturais podem constituir-se de uma ampla gama de diferentes classes químicas. Dentre elas, destacam-se os ésteres de cera, álcoois graxos, ácidos graxos, ésteres de esteróis e esteróis livres, hidrocarbonetos e triacilgliceróis (LI & PARISH, 1998). As ceras podem ser caracterizadas por uma série de propriedades como cor, índice de acidez, índice de saponificação, índice de éster, ponto de fusão e penetração.

A presença de ceras naturais em excesso no óleo vegetal embalado gera turbidez e prejudica a aparência límpida do óleo (MISHRA et al., 1988), devido a cristalização das mesmas a temperatura ambiente. Industrialmente, sua remoção pode ser feita por cristalização e/ou filtração. No entanto, estes processos são caros devido a grande quantidade de energia necessária para obter a separação e a elevada perda de óleo neutro associada a esta etapa (MICHAEL ESKIN et al., 1996; HAMILTON, 1995; KIM, 2008).

As ceras naturais, subclassificadas como ceras de origem animal, vegetal e mineral, dividem o mercado com ceras sintéticas derivadas do petróleo, mas a qualidade das ceras naturais ainda é considerada insuperável. Tais ceras, devido as suas propriedades ímpares, apresentam várias aplicações. São utilizadas na indústria têxtil, alimentícia (chicletes, chocolates, frutas), química, farmacêutica, na medicina e na fabricação de diversos tipos de cosméticos (emulsões, cremes,

batons). São componentes de produtos para polimento, produtos para proteção de couro, lubrificantes, vernizes, tintas, proteção para papel, material de revestimento para alimentos e produtos farmacêuticos (AGROFOLHA, 2012; WANG et al., 2001).

De acordo com O'Brien (2004), a quantidade de ceras em óleos vegetais brutos é variável, podendo chegar a 3% no óleo de girassol e até 6,2 % no óleo de farelo de arroz (ORTHOEFER, 2005). Industrialmente, este valor deve ser reduzido a menos de 10 mg/kg para garantir a ausência de turbidez no óleo refinado. Portanto, a quantidade de ceras produzidas como subproduto na etapa de deceragem é significativa.

2.3.1. Deceragem

Deceragem é o processo utilizado na indústria de óleos vegetais para eliminar as ceras. A deceragem pode acontecer de forma gravitacional, acompanhada de resfriamento gradual do óleo para a cristalização das ceras, seguido de filtração ou centrifugação para recuperação do material sólido. Boensch et. al. (2011) utilizaram o processo também conhecido como winterização, que consiste na remoção das ceras e estearinas, substâncias de alto ponto de fusão, que se cristalizam em baixas temperaturas. O resíduo da filtração/centrifugação pode ser adicionado ao farelo desengordurado, vendido como óleo de ração animal, ou tratado posteriormente para recuperação de óleo e purificação da cera. A recuperação da cera envolve lavagem com acetona e fracionamento com isopropanol (ORTHOEFER, 2005 *apud* CUEVAS, 2010). Nem todos os ésteres de cera são cristalizados, e um pouco de cera permanece no óleo, mesmo após a deceragem (BOENSCH et. al., 2011).

As ceras podem conter de 2,1% a 7,3% de acidez livre, além de 0,01% a 0,15% de fósforos, sendo que seu ponto de fusão varia entre 75,3 e 79,9 °C (ORTHOEFER, 2005).

Kanya et al. (2007) estudaram a caracterização de ésteres de cera, álcoois e ácidos graxos da cera bruta das refinarias de óleo de girassol. As ceras foram purificadas através de duas etapas, sendo extração com solventes e precipitação com acetona a baixa temperatura. Ésteres graxos, álcoois graxos e ácidos graxos foram separados por cromatografia em camada fina (TLC).

Krishna (1993) observou um efeito sinérgico entre γ -orizanol, monoacilgliceróis e ceras no incremento da viscosidade do óleo de farelo de arroz bruto e, conseqüentemente, um incremento das perdas de óleo neutro no refino. O autor sugere a eliminação dos monoacilgliceróis e γ -orizanol antes da etapa de deceragem, minimizando, assim, a perda de óleo neutro na etapa de

desacidificação. Os monoacilgliceróis e o γ -orizanól dificultam a sedimentação das ceras na etapa de deceragem e as ceras, por sua vez, ocluem óleo neutro.

2.3.2. Cera de óleo de farelo de arroz (OFA)

A concentração de ceras no óleo de farelo de arroz bruto varia entre 5,3 % e 6,2 % (ORTHOEFER, 2005), sendo dependente da variedade do arroz e sazonalidade, das etapas de preparação do grão, do método e da temperatura de extração. Na etapa de deceragem, a eficiência na remoção das ceras está diretamente relacionada à temperatura empregada para esta extração, que afeta tanto a composição da cera extraída como sua quantidade (ORTHOEFER, 2005).

A composição exata das ceras de óleo de farelo de arroz, em termos de seus compostos mais significativos (ésteres, álcoois e ácidos graxos), não está totalmente elucidada na literatura e muitas divergências podem ser encontradas (VALI et al., 2005). Yoon e Rhee (1982) quantificaram hidrocarbonetos, álcoois graxos e ácidos graxos nas ceras brutas precipitadas em tanques de armazenamento de óleo de farelo de arroz. Ceras com ponto de fusão de 79,5 °C (“duras”) continham, respectivamente, 5,6%, 3,9% e 0,6%, enquanto ceras com ponto de fusão mais baixo, 74,0 °C (“moles”) apresentaram teores de 1,2%, 4,0% e 1,0%, respectivamente. De acordo com os autores, as ceras duras eram compostas por álcoois graxos saturados de 24, 26 e 30 carbonos, ácidos graxos saturados de 22, 24 e 26 carbonos e n-alcenos de 29 e 30 carbonos, enquanto que as ceras moles apresentaram concentrações mais elevadas para álcoois graxos saturados de 24 e 30 carbonos, ácidos graxos saturados de 16 e 26 carbonos e hidrocarbonetos de 21 e 29 carbonos.

Em trabalho mais recente, Vali et al. (2005) caracterizaram ceras de óleo de farelo de arroz nas suas formas bruta, livre de óleo (*deffated wax*) e branqueada (*bleached wax*). De acordo com os autores, o teor de óleo na cera bruta pode variar de 20 a 80% em massa, o que afeta de forma significativa suas propriedades físico-químicas, como teor de acidez, índice de saponificação, teor de fósforos, índice de iodo e ponto de fusão. Além disso, a presença de compostos de cor escura e de forte odor dificulta a utilização da cera de óleo de farelo de arroz como matéria-prima nas diferentes indústrias de cosméticos, farmacêutica e química. Nas ceras branqueadas (livre de óleo e de material muscilaginoso), foram encontrados de 93 a 94% de ésteres de cadeia carbônica par entre 44 e 62 carbonos. A saponificação destes ésteres resultou na formação de álcoois graxos de 24 a 40 carbonos e ácidos graxos de 16 a 24 carbonos.

2.3.3. Ácidos graxos e álcoois graxos a partir de ceras

Tubaileh et al. (2002a, 2002b) estudaram a cinética da reação de degradação de ceras durante a desacidificação por via física de azeite de oliva de elevada acidez e a volatilização dos álcoois graxos e ácidos graxos formados nas condições de processamento. O objetivo dos trabalhos desenvolvidos por Tubaileh et al. (2002a, 2002b) era mostrar a viabilidade de utilização da desacidificação por via física na remoção das ceras e dos álcoois graxos formados pela reação de desesterificação, sem que houvesse a necessidade de aplicar posteriormente a cristalização. Ceriani e Meirelles (2006) investigaram esta alternativa via simulação computacional, analisando as condições de processamento, em termos de temperatura e pressão, que satisfizessem os limites estabelecidos (50 mg/kg), tanto em termos da acidez final como da concentração de ceras e álcoois graxos no óleo refinado.

De acordo com Tubaileh et al. (2002a, 2002b), a reação de degradação das ceras, ou de desesterificação, dá origem a ácidos graxos e álcoois graxos de cadeia longa (mais de 18 carbonos), sem que para isso necessite da presença de catalisadores no meio graxo. É uma reação reversível, sendo importante a remoção contínua dos produtos (por volatilização) para que o deslocamento da reação seja sempre no sentido da produção de ácidos graxos e álcoois graxos. Assim, a reação de desesterificação pode ser descrita como:

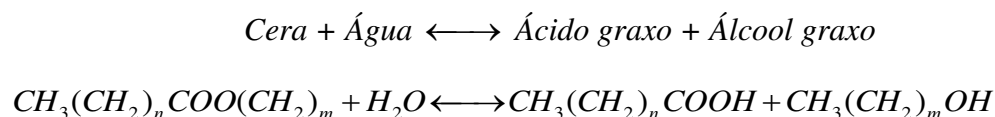


Figura 2.2. Reação de degradação de ceras graxas.

Tubaileh et al. (2002a, 2002b) evidenciaram que durante a desacidificação há uma diminuição no índice de ceras, devido a decomposição das ceras e a destilação dos álcoois e ácidos graxos formados. Os autores verificaram que a cinética da reação de degradação de ceras pode ser descrita como uma reação de ordem zero, de acordo com a equação a seguir:

$$\frac{dc_{ri}}{dt} = k \tag{1}$$

onde $dc_{r,i}/dt$ é a derivada da concentração das ceras por tempo de *stripping* (mols_{r,i}/L.s) e k é a constante da taxa de reação (mol/L.s).

A equação de Arrhenius estabelece a interdependência da constante da taxa de reação com a temperatura:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E^\#}{RT}\right) \quad (2)$$

onde A é o fator de frequência (mol/L.s), $E^\#$ energia de ativação (cal), R é a constante universal dos gases (1,987 cal/mol.k) e T é a temperatura absoluta (K). Para as ceras totais, Tubaileh et al. (2002b) ajustaram os seguintes valores para A e $E^\#$, respectivamente: $2,97 \cdot 10^{-9}$ (mol/L.s) e -2,709 (kcal).

Noweck e Ridder (1987) destacam alguns processos tradicionais para a produção de álcoois graxos a partir de fontes naturais: (1) hidrólise de ésteres graxos (R_1COOR_2) com hidróxido de sódio a 300 °C, com a formação de sais de sódio de ácido graxo (R_1COONa) e de álcoois graxos (R_2OH), que são então separados por destilação; (2) hidrogenação de ácidos e ésteres graxos formados a partir de óleos e gorduras. Neste processo, os triacilgliceróis são hidrolisados a ácidos graxos ou transesterificados com álcoois de cadeia curta. Tanto os ácidos graxos quanto os ésteres graxos obtidos passam por uma etapa de hidrogenação na presença de catalizadores a 200 – 300 °C e 20 – 30 MPa para a produção dos álcoois graxos.

Paixão (2007) estudou a obtenção de álcoois graxos a partir de ceras de cana de açúcar, após saponificação, acidulação e purificação pela lavagem do produto com etanol e acetona. Neste processo, as ceras são hidrolisadas e convertidas a sais de sódio de ácidos graxos (sabões), que posteriormente são acidulados, formando uma mistura de ácidos e álcoois graxos (precipitado). A fase graxa é lavada com água quente, etanol a quente e acetona, para a purificação final.

2.3.4. O processo de desacidificação por via física e/ou desodorização

As etapas de desacidificação/desodorização são responsáveis pela remoção de ácidos graxos livres e de odores indesejados, e podem ser vistas como processos de esgotamento (ou *stripping*),

onde se utiliza o vapor como agente de arraste, devido a sua habilidade de se condensar em condições moderadas, diminuindo desta forma o custo do sistema de vácuo. Os projetos de desodorizadores comerciais podem ser divididos em três grupos distintos: desodorizadores em batelada, desodorizadores contínuos de estágios em corrente cruzada, e desodorizadores contínuos contracorrente de contato diferencial (BALCHEN et al., 1999). Nos três casos, duas correntes de produto são obtidas: óleo ou gordura refinado de sabor adequado para o consumo e um resíduo conhecido como desodorizado (destilado). No processo em batelada, o óleo bruto é lentamente aquecido sob vácuo até atingir a temperatura adequada para a volatilização e especificações do produto final. Então, o óleo é resfriado sob vácuo e destinado ao estoque (ANDERSON, 2005). De uma forma geral, os principais fatores que afetam a composição dos produtos (óleo ou gordura refinado e destilado) são aqueles que influenciam diretamente a volatilidade dos compostos, ou seja, a temperatura, a intensidade do vácuo e a quantidade de vapor de arraste injetada (DE GREYT e KELLENS, 2005). Estas variáveis são ajustadas de acordo com o interesse da indústria e o mercado consumidor ao qual o produto final se destina (CERIANI, 2005).

Na prática, para que a diferença entre a pressão de vapor dos triacilgliceróis e dos componentes indesejáveis (ácidos graxos livres e odores) seja suficientemente grande, a temperatura do óleo deve chegar a valores entre 200 °C e 265 °C, e a pressão entre 4 a 6 mmHg (CERIANI, 2005).

A etapa de desacidificação por via física deve reduzir o teor de ácidos graxos livres do óleo/gordura a 0,3%, limite máximo de acidez, em massa, expresso em ácido oléico, permitido pela Legislação Brasileira (ANVISA, 2005). No entanto, a maior parte dos compostos odoríferos é eliminada somente quando o teor de ácidos graxos livres é reduzido abaixo de 0,03% (CARLSON, 1996), e o processo é delineado de forma a atingir este objetivo.

No Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio (FEA/UNICAMP), uma série de trabalhos (SILVA, 2009; TAHAM, 2009; SAMPAIO, 2011; SAMPAIO et al., 2011) envolveu o estudo da desacidificação por via física de óleos e gorduras em equipamento de escala laboratorial em batelada. Para diferentes sistemas modelos, formados por óleos/gorduras refinados e ácidos graxos comerciais, e sistemas reais (óleos brutos), os efeitos das variáveis independentes: temperatura, vazão de vapor de arraste e tempo de *stripping*, nas variáveis

dependentes, acidez final do sistema graxo e perda de óleo neutro no destilado, foram investigados.

Este projeto de pesquisa propõe o estudo da viabilidade de utilização de condições similares a desacidificação por via física na produção de ácidos e álcoois graxos a partir do resíduo da etapa de deceragem do óleo de farelo de arroz. As condições necessárias para a reação de desesterificação são propiciadas pela combinação das elevadas temperaturas e da injeção de vapor de arraste, além do alto vácuo, que ajuda na remoção dos compostos formados.

2.4. Análises químicas para a caracterização dos produtos

2.4.1 Espectroscopia de Infra Vermelho

A espectroscopia no infravermelho é um método de caracterização física para análises qualitativas e determinações quantitativas que pode ser usado para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra (JAMES, 1987). É uma técnica analítica baseada na absorção de energia eletromagnética, onde a região de maior utilidade para a análise de grupos funcionais de estruturas orgânicas está situada entre 4000 e 400 cm^{-1} (ARAUJO e KAWANO, 2001). Isto é possível porque os átomos que formam as moléculas possuem frequências específicas de vibração, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de *níveis vibracionais*), que variam de acordo com a estrutura, composição e o modo de vibração da amostra. Para varrer essa gama de frequência utiliza-se o infravermelho (JAMES, 1987).

Esta técnica analítica vem sendo frequentemente aplicada na determinação de moléculas orgânicas (como por exemplo, proteínas e gorduras), pois todos os compostos orgânicos absorvem na região do infravermelho, e também em parâmetros qualitativos de produtos da agricultura e de alimentos (TREVISAN et al., 2008).

Um espectrograma no infravermelho consiste em uma apresentação bidimensional das características de uma molécula. Estas características de absorção aparecem no espectrograma como bandas ou picos, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional, e desta forma, as linhas se sobrepõem, dando origem às bandas observadas no espectro. Pode ser descrito através de três variáveis: posição, intensidade e formato. A posição é o ponto no eixo x ou abscissa, onde a banda aparece, a

intensidade é uma medida da quantidade da energia absorvida pela amostra e é determinada pelo eixo y, ou ordenada, e estas podem ser expressas em números, enquanto que o formato de banda (Figura 2.3) é usualmente expresso em palavras (FIORINI, 2000; SILVEIRA, 2010).

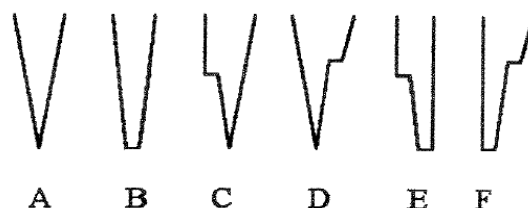


Figura 2.3. Formatos das bandas de absorção mais comumente encontrados no espectro de I.V. A) banda simples, B) base achatada, C) com sobreposição à esquerda, D) com sobreposição à direita, E) com sobreposição à esquerda e base achatada e, F) com sobreposição à direita e base achatada. Fonte: SOUZA (1994).

A possibilidade de dois compostos diferentes terem o mesmo espectro no infravermelho é improvável, e é por este motivo, que cada função orgânica apresenta no espectro a região de impressão digital (SILVEIRA, 2010). A Figura 2.4 mostra o espectro do ácido octadecanóico, onde a intensidade da banda esta vinculada à transmitância (eixo das ordenadas) enquanto que a localização da banda é percebida no eixo das abscissas e é apresentada em número de onda.

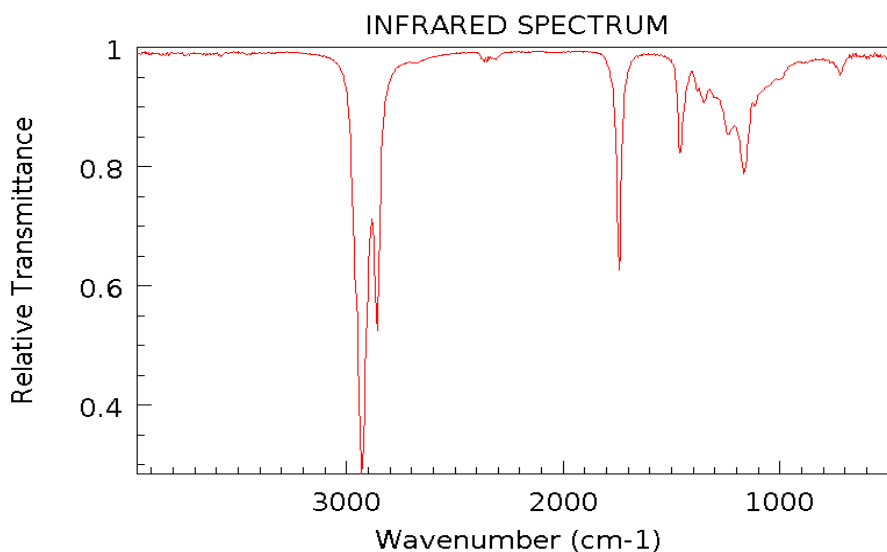


Figura 2.4. Espectro do Ácido Octadecanóico (Fonte: <http://webbook.nist.gov/chemistry>, 2012).

A Tabela 2.1 a seguir demonstra o sumário das absorções em algumas moléculas orgânicas de interesse neste trabalho segundo SOUZA (1994).

Tabela 2.1. Frequência de absorção de alguns grupos funcionais de interesse deste trabalho. ν = vibração de estiramento e δ = vibração de deformação (Fonte: SOUZA, 1994).

Grupos Funcionais	Faixa de absorção (cm ⁻¹)	Vibrações Características
Ác. carboxílico (-COOH)	1770-1700, 3550-2500, 1440-1200	ν C=O, ν O-H, ν C-O
Éster (-CO-O-)	1745-1725, 1300-1050	ν C=O, ν C-O
Álcool (-R-OH)	3640-2500, 1280-1000, 720-590	ν O-H, ν C-O, δ O-H
Alcano (-C _n H _{2n+2})	2970-2850, 1460-1355	ν C-H assimétrico e ν C-H simétrico
Hidrocarbonetos (CH ₂)	3035-2989, 1215-1147, 1486-1446, 2881-2780, 2949-2881, 802-630	ν C-H, δ C-H, C-H, ν C-H, ν C-H, C-H

2.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Além das características químicas, as propriedades térmicas também são importantes parâmetros a serem considerados na avaliação de diferentes ceras. As diferenças na transição de fases durante a fusão e a cristalização de amostras de cera estão relacionadas a diferenças na sua composição (VIEIRA, 2003). As propriedades térmicas de maior interesse para este trabalho são os fenômenos de fusão e vaporização.

A *calorimetria exploratória diferencial* (DSC) é uma técnica termoanalítica usada para monitorar mudanças nas propriedades físicas ou químicas dos materiais em função da temperatura através da detecção das alterações de calor associadas com esses processos. No DSC, o princípio de medição é o de comparar a taxa do fluxo de calor para a amostra e para um material inerte (referência), que são aquecidas ou arrefecidas à mesma taxa. As alterações na amostra que estão associadas com a absorção ou liberação de calor causa uma alteração no fluxo de calor diferencial a qual é então gravada como um pico. A área sob o pico é diretamente proporcional à mudança de entalpia e a sua direção indica se o evento térmico é endotérmico ou exotérmico. É como uma impressão digital térmica da gordura (BILIADERIS, 1983).

A avaliação do comportamento térmico de amostras por DSC mostra-se como uma ferramenta útil para a caracterização de lipídeos e ceras. A análise é simples, requer uma pequena quantidade de amostra (máximo 10 mg) e fornece indicações importantes para a comparação de amostras provenientes de diferentes fontes ou métodos de obtenção (VIEIRA, 2003).

2.4.3 Espectrometria de massa (EASI-MS)

A técnica de espectrometria de massas (MS) difere do método de espectroscopia por considerar tanto as propriedades físicas como as propriedades químicas das moléculas (PARÉ e YAYLAYAN, 1997). Provavelmente é uma das técnicas analíticas mais versáteis. Envolve 3 etapas principais: na 1ª etapa ocorre a ionização na fase gasosa das moléculas ou átomos através da adição de um elétron ou da remoção de um próton da molécula a ser analisada. O excesso de energia transferida durante a ionização pode romper a molécula em fragmentos; na 2ª etapa ocorre a separação e análise das massas dos íons ou fragmentos ionizados com base na razão massa/carga (m/z), estas duas primeiras etapas são conduzidas sob vácuo; e na 3ª etapa há a medição do sinal de cada íon, que é amplificado e transformado em um espectro de massas.

Um espectrômetro de massas é composto por uma fonte aniônica, um analisador de massas, um detector, um processador de dados, um sistema de vácuo e por unidades de controle (DASS, 2007).

Com a introdução do *electrospray ionization* (ESI), o analito pode ser ionizado fora do espectrômetro (o analito era analisado dentro do espectrômetro de massas), dando origem a várias outras técnicas que revolucionaram a MS, por permitirem a dessorção e ionização de moléculas em condições ambientes com pouco ou nenhum pré-preparo (era imprescindível o pré-preparo) das amostras (ALBERICI et al., 2010).

Segundo Haddad et al. (2008), o fluxo de gotículas carregadas positivamente e negativamente poderiam dissolver e ionizar analitos presentes em matrizes ou superfícies sob temperatura ambiente, dando origem ao EASI-MS (*Easy Ambient Sonic-spray Ionization*).

O EASI-MS tem sido utilizado para analisar perfis de triacilgliceróis e ácidos graxos de óleos vegetais visando a sua autenticidade e o controle de qualidade, colaborando para a averiguação de possíveis adulterações, oxidação e hidrólise (ALBERICI et al., 2010).

2.5. Planejamento Fatorial

A metodologia do planejamento fatorial é uma ferramenta fundamental na teoria estatística, que fornece informações seguras sobre o processo, minimizando o empirismo que envolve a técnica de tentativa e erro, e tornando possível a otimização de mais de uma resposta ao mesmo

tempo (RODRIGUES e IEMMA, 2005). Segundo Balestracci e Blue (2000), noventa por cento do sucesso da realização de experimentos está atribuído ao uso apropriado do planejamento.

Para Rodrigues e Iemma (2005), "o planejamento experimental, baseado nos fundamentos estatísticos é, sem dúvida alguma, uma ferramenta poderosa para se chegar às condições otimizadas de um processo, desenvolvimento da formulação de produtos dentro das especificações desejadas ou simplesmente para avaliar efeitos ou impactos que os fatores têm nas respostas desejadas".

A utilização de planejamentos experimentais que estejam embasados em fundamentos estatísticos proporciona aos pesquisadores a obtenção de um número máximo de informações do sistema em estudo, a partir de um número mínimo de experimentos (BARROS NETO et al., 2007).

3. OBJETIVOS

Este projeto de dissertação de mestrado tem por objetivo o estudo inédito de aplicação das condições da desacidificação por via física em batelada como rota na produção de ácidos graxos e álcoois graxos a partir do resíduo da etapa de deceragem do óleo de farelo de arroz, em equipamento de escala laboratorial.

Para isso, os objetivos específicos são:

- Caracterização da matéria prima (resíduo da etapa de deceragem);
- Investigação experimental da desacidificação por via física em batelada, utilizando o planejamento fatorial, considerando como variáveis independentes a temperatura da camisa de aquecimento do vaso do desodorizador, a vazão de vapor de arraste e o tempo de *stripping* e, como variáveis dependentes, a acidez gerada (massa em gramas e porcentagem em relação à massa inicial);
- Caracterização dos produtos obtidos;
- Correlação entre os resultados das análises físico-químicas e as variáveis investigadas no planejamento fatorial.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

4.1.1. *Matéria-prima*

Resíduo da deceragem do óleo de farelo de arroz, cedido pela empresa IRGOVEL-Indústria Riograndense de Óleos Vegetais Ltda. Ao todo, foram recebidas três amostras de resíduo distintas (agosto/2010, julho/2011 e fevereiro/2012).

4.1.2. *Reagentes*

- Hidróxido de Sódio (NaOH) P.A.
- Hidróxido de Potássio (KOH) P.A.
- Toluol (Tolueno) P.A.
- Etanol 99,5%.
- Hexano.
- Índio (99% de pureza).
- Zinco (99% de pureza).
- Tetradecano (99% de pureza).

4.1.3. *Vidrarias*

- Béqueres de 50, 100, 500 e 1000 mL.
- Pipetas Graduadas de 5, 10 e 25 mL.
- Provetas Graduadas de 10, 25, 50 e 100 mL.
- Recipiente Plástico 80 mL.
- Funil de Buchner.
- Kitassato.
- Pipetas descartáveis.
- Cadinhos do DSC (panelas + tampas) da TA Instruments Company.
- Esfera de tungstênio de 1,0 mm de diâmetro (obtido a partir da desmontagem de uma caneta esferográfica).

4.1.4. Equipamentos

- Balança analítica Eletrônica (ADAM, modelo AAA 200) (precisão 0,0001 g).
- Balança Semianalítica Eletrônica (Marte, modelo AS5500C) (precisão 0,1 g).
- Estufa a vácuo (NAPCO, modelo 5831).
- Desodorizador em batelada de escala laboratorial – EXTRAE/FEA/UNICAMP.
- Agitador magnético com aquecimento (FISATOM, modelo 752 A).
- Bomba de vácuo.
- Calorímetro Exploratório Diferencial (DSC) (Modelo: Q20P; Fabricante: T.A Instruments).
- Balança microanalítica (Modelo: AD6; Fabricante: Perkin-Elmer Inc.) com uma precisão de $\pm 0,01$ mg.
- Sistema constituído de um conjunto de fixação, mandril e brocas (para furar as tampas dos cadinhos).
- Espectrômetro de massas quadrupolo (Shimadzu, LC/MS 2010) equipado com uma fonte EASI.
- Espectrofotômetro Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) Bruker, Modelo Vector 22, utilizando o acessório de reflectância total atenuada (ATR).
- Placa de aquecimento (Ika, RH basic 1).
- Secador portátil de ar quente.

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Caracterização da matéria-prima

No primeiro momento, foi solicitada uma amostra de ceras de óleo de semente de girassol da Indústria Cargill Agrícola. Porém, a amostra enviada continha as ceras impregnadas em perlita (Figura 4.1), um agente de separação empregado na etapa de filtração.



Figura 4.1. Ceras de óleo de semente de girassol com perlita.

Por essa razão foi feito novo contato com outra indústria, a Indústria Irgovel, a qual enviou três lotes de 20 kg cada de cera de farelo de arroz, sem a presença do agente de separação. As amostras foram acondicionadas em bombonas, rotuladas e armazenadas em uma sala refrigerada. É importante ressaltar que a proposta deste projeto foi avaliar a obtenção de ácidos e álcoois graxos a partir deste resíduo da indústria, da forma como foi produzido, sem qualquer tratamento prévio.

Dos três lotes recebidos, dois deles foram utilizados neste projeto. Um *blend* dos mesmos foi preparado, misturando-os em bombona de 20 litros, que foi então armazenada em sala refrigerada. O critério para seleção dos lotes foi a porcentagem de cera bruta, determinada de acordo com o item 4.2.1.1, descrito abaixo.

4.2.1.1. Porcentagem de ceras no resíduo da etapa de deceragem

A determinação da porcentagem de cera bruta das três amostras do resíduo da deceragem do óleo de farelo de arroz foi realizada por filtração a vácuo sobre papel filtro em um funil de Buchner conectado a um kitassato e à bomba de vácuo. Cerca de 5,0 g do resíduo da deceragem do óleo de farelo de arroz foram utilizados. A porcentagem de cera bruta foi determinada de acordo com a equação seguinte:

$$C_b = 100 \cdot \frac{m_s}{m_i} \quad (3)$$

onde C_b é a cera bruta (%), m_s é a massa de sólidos retidas no papel filtro (g) e m_i é a massa inicial do resíduo da deceragem do óleo de farelo de arroz (g).

4.2.2. Porcentagem de acidez

A porcentagem de acidez foi determinada por titulação com hidróxido de sódio (NaOH) pelo método a frio 2201 da IUPAC, adaptado de acordo com Gandra (2006). Para as amostras de resíduo da deceragem do óleo de farelo de arroz inicial, destilado aquoso e resíduo da deceragem do óleo de farelo de arroz final, pesou-se aproximadamente 1,0 g de amostra, e as análises foram realizadas em triplicata. Já para o destilado graxo, utilizou-se aproximadamente 0,5 g de amostra, e as análises foram realizadas em duplicata.

As amostras foram transferidas em conjunto com 10 mL de toluol para um erlenmeyer de 250 mL. A mistura foi aquecida até completa dissolução da amostra e, em seguida, foram adicionados 20 mL de álcool etílico. A mistura foi novamente aquecida e titulada com solução padronizada de NaOH 0,05 N, utilizando fenolftaleína 1% (em álcool) como indicador. A fração mássica de acidez na amostra foi calculada a partir da seguinte fórmula:

$$\%acidez = \frac{(V_{g\ NaOH} - V_b)N_{NaOH} \cdot M_{ácido}}{m_{amostra} \cdot 10} \quad (4)$$

onde V_{gNaOH} é o volume gasto da solução de NaOH na titulação da amostra (mL), V_b é o volume do branco gasto na titulação, N_{NaOH} é a normalidade corrigida da solução de NaOH, $M_{ácido}$ é a massa molar do ácido graxo de maior concentração (ácido oleico = 282, 4 g/mol) e $m_{amostra}$ é a massa da amostra utilizada na análise (g).

Antes de uma batelada de análises de acidez, era feito a padronização da solução de hidróxido de sódio e um branco com os solventes. A padronização foi feita através da titulação, em triplicata, de uma solução aquosa de biftalato de potássio, com concentração conhecida. Dessa forma, obtinha-se a normalidade corrigida da solução de NaOH. Foi feita também a titulação da amostra “branco” com os solventes 1:2 (toluol + etanol). Com esse valor pré-estabelecido, a acidez das amostras foi calculada sem a contribuição da acidez dos solventes. A fração mássica de acidez foi calculada em relação à massa molar do principal ácido graxo presente na amostra (ácido oléico, 282 g/gmol), de acordo com Gunstone (2005) e Zambiasi (1997).

4.2.3. Experimentos para obtenção de ácidos graxos e álcoois graxos a partir do resíduo da deceragem do óleo de farelo de arroz

4.2.3.1. Planejamento Fatorial

A proposta deste trabalho é totalmente investigativa e, por este motivo, optou-se por utilizar um planejamento fatorial simples, sem a inclusão dos pontos axiais, uma vez que o objetivo foi obter apenas o efeito das variáveis independentes nas repostas de interesse.

O *blend* do resíduo da deceragem do óleo de farelo de arroz foi utilizado em onze experimentos delineados segundo planejamento fatorial. As variáveis independentes consideradas foram temperatura da camisa de aquecimento T em °C (X_1), vazão de vapor de arraste (X_2), expressa em mL/min de água a 25°C, e tempo de *stripping* (período de injeção de vapor de arraste sob vácuo) em min (X_3). As respostas de interesse foram acidez gerada (em gramas) e porcentagem de acidez gerada em relação à carga inicial. Este delineamento foi realizado a fim de avaliar o efeito das variáveis independentes nas repostas de interesse. Por este motivo, foi considerado um planejamento fatorial simples $2^3 + 3$ pontos centrais (RODRIGUES e IEMMA, 2005), conforme a Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Planejamento fatorial completo.

Ensaio	Variáveis Codificadas			Variáveis Reais		
	X ₁	X ₂	X ₃	T (°C)	Vazão de vapor de arraste (mL/min de água a 25 °C)	Tempo de <i>stripping</i> (min)
1	-1	-1	-1	260	2,25	120
2	+1	-1	-1	286	2,25	120
3	-1	+1	-1	260	6,75	120
4	+1	+1	-1	286	6,75	120
5	-1	-1	+1	260	2,25	180
6	+1	-1	+1	286	2,25	180
7	-1	+1	+1	260	6,75	180
8	+1	+1	+1	286	6,75	180
9	0	0	0	273	4,5	150
10	0	0	0	273	4,5	150
11	0	0	0	273	4,5	150

Amostras do resíduo final e do destilado foram recolhidas somente ao final de cada experimento e então foram pesadas, amostradas e armazenadas sob refrigeração.

4.2.3.2. Operação do desodorizador

O desodorizador em escala laboratorial foi projetado seguindo o detalhamento do equipamento utilizado por Decap et al. (2004) e foi desenvolvido em parceria com a empresa MARCONI. Este equipamento inclui uma bomba de alto vácuo (modelo 56, Kohl Bach, Brasil), geração de vapor de arraste, vacuômetro, termopares e controladores de temperatura, condensador e recipiente para coleta de destilado (Figura 4.2).

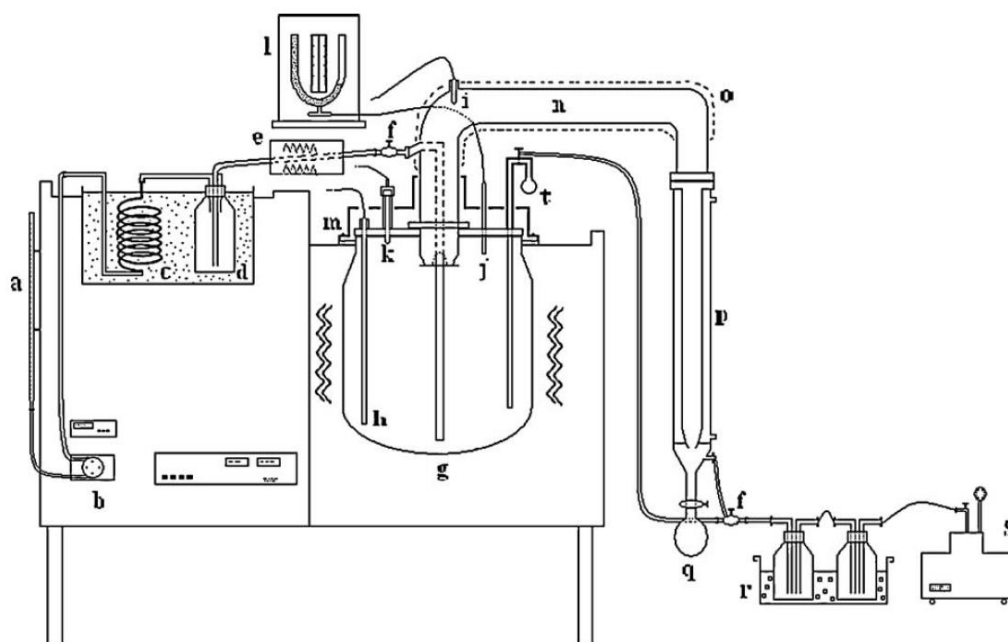


Figura 4.2. Esquema do desodorizador em escala laboratorial (SAMPAIO et al., 2011): (a) bureta, (b) bomba microperistáltica, (c), serpentina de aquecimento, (d) armadilha de vapor, (e) camisa cerâmica de aquecimento, (f) válvula de três vias, (g) vaso do desodorizador, (h, i e j) termopares, (k) vacuômetro digital, (l) manômetro em U, (m) camisa de aquecimento, (n) saída de vapores, (o) isolamento Kevlar, (p) condensador, (q) coletor de destilado, (r) armadilha de vapor da bomba, (s) bomba de vácuo, (t) amostrador.

Constitui-se de um vaso em vidro temperado com capacidade para 3 litros (Figura 4.3) podendo ser aquecido sob altas temperaturas (até 400 °C).



Figura 4.3. Vaso de aquecimento (sigla (g) na Figura 4.2).

O aquecimento do vaso do desodorizador é feito por meio de uma camisa de alumínio (Figura 4.4), através de resistências elétricas.



Figura 4.4. Camisa de aquecimento (sigla (m) na Figura 4.2).

É possível controlar a temperatura da camisa de aquecimento e monitorar as medições de termopares (h), (i) e (j) (Figura 4.5) inseridos no vaso sendo um no líquido (h) e outro 26,5 cm acima do fundo do vaso (j), além de um termopar localizado na saída de voláteis (i).



Figura 4.5. Termopares (siglas (h, i e j) na Figura 4.2).

Monitora-se também a pressão no interior do vaso através de um manômetro digital (Figura 4.6). Quando a temperatura da camisa de aquecimento atinge um valor pré-estabelecido, inicia-se a injeção de vapor d'água (agente de arraste).



Figura 4.6. Medidor de pressão através de um manômetro.

Na parte superior do vaso encontra-se uma tampa de aço inox com fechamento através de uma cinta. Nesta tampa foram adaptados os termopares, o manômetro digital e também uma peça de conexão com o condensador (em aço inoxidável AISI 316-L) (Figura 4.7).



Figura 4.7. Peça de inox de conexão com o condensador (sigla (n) na Figura 4.2).

O condensador (Figura 4.8) é totalmente construído em vidro e tem sua superfície encamisada, permitindo fluxo de água fria, provocando queda de temperatura e condensação dos voláteis.



Figura 4.8. Condensador (sigla (p) na Figura 4.2).

O sistema de alimentação de vapor é formado por uma bureta de 50 mL conectada a uma bomba peristáltica (Figura 4.9), cuja vazão (em mL/min) é controlada e monitorada, permitindo a quantificação precisa da água adicionada ao sistema.

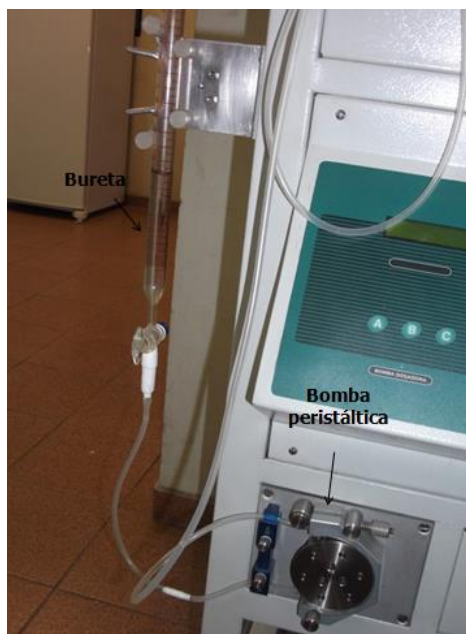


Figura 4.9. Bureta e Bomba peristáltica (siglas (a,b) na Figura 4.2).

A água é aquecida em um banho de óleo mineral (Fluido Térmico PARATHERM NF, distribuído pela empresa DANVIC Ltda) constantemente agitado e aquecido (90 °C) por resistências elétricas. Imerso neste banho, estão uma espiral de vidro e uma armadilha de vapor para evitar o arraste de líquido para o vaso do desodorizador (Figura 4.10).



Figura 4.10. Espiral de vidro e Armadilha de vapor (siglas (c,g) na Figura 4.2).

O vapor d'água segue então para o vaso do desodorizador passando por um forno tipo túnel (Figura 4.11), onde é aquecido até uma temperatura pré-estabelecida.

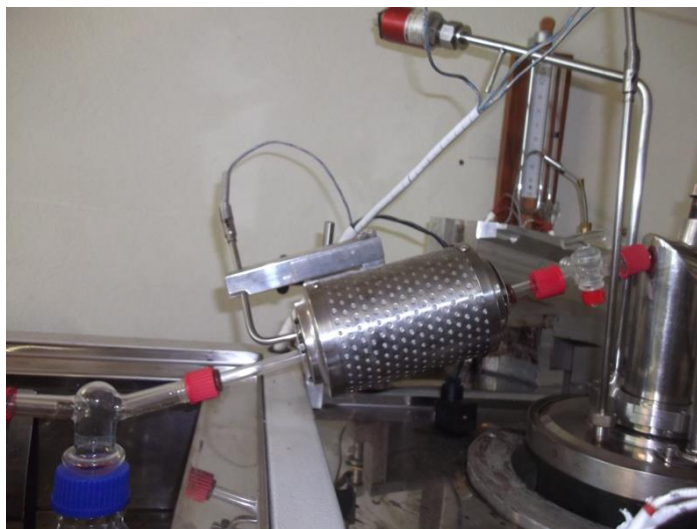


Figura 4.11. Forno tipo túnel (sigla (e) na Figura 4.2).

A combinação do alto vácuo, das elevadas temperaturas e da injeção de vapor de arraste promove a reação de desesterificação, e os voláteis formados (ácidos graxos e álcoois graxos) são coletados na porção superior do equipamento, condensados, pelo contato indireto com água a 2°C, e coletados em um balão (Figura 4.12).



Figura 4.12. Balão Coletor de destilados (sigla (q) na Figura 4.2).

Acoplado ao sistema após o condensador, encontra-se uma bomba de vácuo (Figura 4.13). Para garantir a eficiência da bomba de vácuo, utiliza-se graxa de silicone (SYNTH) em todas as conexões e anéis de vedação de *viton* (MARCONI).



Figura 4.13. Bomba de vácuo (sigla (s) na Figura 4.2).

A Figura 4.14 traz uma visão geral do equipamento desodorizador do Laboratório EXTRAE/FEA/UNICAMP.



Figura 4.14. Visão geral do equipamento desodorizador.

Ao final de cada experimento, o equipamento é desligado e permanece parado até o dia seguinte, para o resfriamento das peças.

4.2.3.3. Realização dos experimentos

Os experimentos foram realizados segundo metodologia desenvolvida anteriormente por outros pesquisadores (TAHAM, 2009 e SILVA, 2009). A realização de pesquisas anteriores foi de vital importância para o manuseio correto do equipamento.

Cerca de 900 g de resíduo da deceragem do óleo de farelo de arroz foram colocados dentro do vaso do desodorizador. A carga inicial foi aquecida sob pressão atmosférica. Os três termopares foram utilizados e registravam as temperaturas da fase vapor formada ou voláteis (Figura 4.2 sigla (i)), da carga dentro do vaso do desodorizador (Figura 4.2 sigla (h)) e da temperatura a 26,5 cm do fundo do vaso (Figura 4.2 sigla (j)). A injeção de vapor de arraste iniciou-se quando a temperatura do termopar (h) atingiu 70% da temperatura da camisa estabelecida no planejamento fatorial. Por exemplo, no caso de ensaio 1 ($T = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$), a injeção de vapor de arraste foi iniciada quando o termopar (h) registrava $182\text{ }^{\circ}\text{C}$. O aquecimento do sistema foi feito sempre sob pressão atmosférica, sendo a bomba de vácuo ligada somente quando o termopar (h) registrava $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ em todos os experimentos.

Os experimentos foram executados segundo um procedimento padrão, estabelecido nos trabalhos de Taham (2009), Silva (2009) e Sampaio (2011).

Pesagem das amostras:

- Tarar a balança analítica (precisão de 0,1 g).
- Pesar o vaso do desodorizador e anotar a massa.
- Tarar a balança novamente.
- Homogeneizar a cera no recipiente plástico antes da retirada da amostra.
- Pesar a quantidade desejada.

Montagem do equipamento:

- Certificar que todas as peças estão limpas.
- Colocar o vaso com a cera no interior do desodorizador.
- Espalhar graxa de silicone na flange superior do vaso e no anel de vedação.
- Colocar a tampa do vaso do desodorizador e ajustar a cinta de vedação.
- Passar graxa de silicone nas extremidades da peça de inox.
- Colocar a peça de inox sobre a tampa e apertar os parafusos em pares diagonalmente opostos.
- Colocar o condensador e fixá-lo com as abraçadeiras.
- Espalhar graxa de silicone na extremidade superior e no anel de vedação.
- Apertar os parafusos para vedação da região de contato entre a peça de inox e o condensador (também em forma de cruz), cuidadosamente.
- Conectar as mangueiras do banho do condensador, cuja temperatura deve ser de 2 °C.
- Colocar os termopares e os termopares de pressão.
- Encaixar a válvula que liga a tubulação injeção de vapor à peça de inox.
- Conectar as mangueiras de malha de aço, respectivamente, nas armadilhas de vapor na entrada da bomba de vácuo, na saída do condensador e ao amostrador.
- Ligar a bomba para teste da pressão absoluta.
- Ajustar as temperaturas do banho de óleo, do túnel de aquecimento e da camisa do vaso do desodorizador, conforme delineamento experimental.
- Iniciar a coleta de dados do experimento. A cada 10 minutos devem ser anotadas a pressão total do sistema (indicada pelo manômetro de mercúrio), a intensidade do vácuo (vacuômetro digital) e as temperaturas dos termopares (h) (i) e (j).

- Iniciar a injeção de vapor quando a temperatura do termopar (h) (líquido no vaso do desodorizador) atingir 70% da temperatura estabelecida pelo planejamento.
- Através da válvula de três vias, estabelecer o vácuo em todo o sistema, iniciando pelo sistema de injeção de vapor, seguido do vaso do desodorizador.
- Continuar a coleta de dados experimentais até tempo de *stripping* estabelecido no o planejamento.

Recuperação das amostras:

- No dia seguinte retirar o balão contendo o destilado.
- Fazer a separação do destilado graxo e aquoso. Anotar massa e volume (balança analítica de precisão de 0,0001 g).
- Recuperar o destilado graxo aderido às paredes do condensador através de aquecimento direto.
- Anotar massa e volume.
- Pesquisar o resíduo obtido ao final do experimento no vaso do desodorizador e amostrá-lo (balança semianalítica de precisão de 0,1 g).
- Armazenar as amostras recolhidas em frascos de plástico sob refrigeração.

Limpeza das peças

- Desmontar o desodorizador.
- Pesquisar todas as peças ainda “sujeiras”.
- Imersão das peças na solução de limpeza (5% de hidróxido de potássio – KOH em água + detergente).
- Após 24 horas lavar as peças.
- Pesquisar as peças já “limpas”.
- A diferença entre a massa das peças “sujeiras” e “limpas” foi considerada nos cálculos subsequentes.

Os onze experimentos de desacidificação por via física em batelada foram realizados entre agosto e dezembro de 2012. Foram realizados ensaios prévios em abril de 2011 e junho de 2012. Esses ensaios prévios serviram para fazer vários aprimoramentos no equipamento (troca de

mangueiras de borracha por mangueiras de malha de aço e armadilhas de vapor nas conexões da bomba de vácuo) como também para constatar a fragilidade do desodorizador, que, de fato, necessita extremo cuidado durante sua montagem, operação e limpeza. Taham (2009) reporta esta mesma dificuldade durante a execução dos seus experimentos. Mesmo com todo o cuidado, ocorreram diversas quebras de peças (vaso do desodorizador, condensador, serpentina, dentre outras) durante os experimentos, o que atrasou bastante o cronograma inicialmente previsto, devido as idas e vindas das peças de vidro. Além disso, houve a necessidade de manutenção contínua da bomba de vácuo. A duração total de cada experimento foi de, aproximadamente, 6 horas entre montagem e execução. Após 24 horas, a coleta de resultados levou aproximadamente mais 2 horas. As peças foram deixadas de molho na solução de limpeza por mais 24 horas, sendo que os procedimentos de limpeza, após o período de molho, duraram aproximadamente mais 3 horas. O tempo total entre montagem do equipamento, execução do experimento, desmontagem e limpeza do equipamento foi de aproximadamente 60 horas.

4.2.4. Cinética de degradação das ceras

A partir dos valores das constantes da reação encontrados por Tubaileh et al. (2002b), foi possível obter a taxa da reação de degradação das ceras (calculado) usando a Equação de Arrhenius (Eq. 2.2). Também foi estimada a taxa da reação de degradação das ceras experimental usando a Equação 2.1 (vide item 2.3.3). Para obter a taxa da reação experimental foram realizados os seguintes cálculos:

$$m_{eci} = m_{ci} \cdot c_b \quad (5)$$

onde m_{eci} é a massa de ésteres de cera na carga inicial (g), m_{ci} é a massa da carga inicial (g) e c_b é a porcentagem de cera bruta.

$$m_{oci} = m_{ci} - m_{eci} \quad (6)$$

onde m_{oci} é a massa de óleo na carga inicial (g).

$$AG_{ci} = (A_c \cdot m_c + A_a \cdot m_a + m_g) - A_{ci} \cdot m_{ci} \quad (7)$$

onde AG_{ci} é a acidez gerada na carga inicial + álcool (g), A_c é a acidez do resíduo final (g), m_c é a massa do resíduo final (g), A_a acidez do destilado aquoso (g), m_a é a massa do destilado aquoso (g), m_g é a massa do destilado graxo (g), A_{ci} acidez da carga inicial (g) e m_{ci} é massa da carga inicial (g).

$$m_{ec} = m_{ci} - AG_{ci} - m_{oci} \quad (8)$$

onde m_{ec} é a massa da ésteres de cera no resíduo final (g).

$$mol_{eci} = \frac{m_{eci}}{MM_e} \quad (9)$$

onde mol_{eci} é g/mol de ésteres de cera na carga inicial, MM_e é a massa molecular média dos ésteres de cera (602 g/mol) de acordo com Tubaileh et al. (2002b).

$$mol_{ec} = \frac{m_{ec}}{MM_e} \quad (10)$$

onde mol_{ec} é g/mol de ésteres de cera no resíduo final.

$$V_{ci} = \frac{0,001 \cdot m_{ci}}{\rho_{cera+\acute{o}leo}} \quad (11)$$

onde V_{ci} é o volume da carga inicial (L), $\rho_{cera+\acute{o}leo}$ é a densidade da cera + óleo (0,8 kg/L), de acordo com Tubaileh et al. (2002b).

$$V_c = \frac{0,001 \cdot (m_{ec} + m_{oci})}{\rho_{cera+\acute{o}leo}} \quad (12)$$

onde V_c é o volume do resíduo final (L).

$$c_{ei} = \frac{mol_{eci}}{V_{ci}} \quad (13)$$

onde c_{ei} é a concentração de ésteres de cera na carga inicial (mol/L).

$$c_{ef} = \frac{mol_{ec}}{V_c} \quad (14)$$

onde c_{ef} é a concentração de ésteres de cera no resíduo final (mol/L).

Assim, a constante da taxa de reação experimental k (mol/L.s), pode ser calculada por:

$$k = \frac{(c_{ei} - c_{ef})}{t} \quad (15)$$

onde t é o tempo de *stripping* (s).

4.2.5. Caracterização das correntes de saída

4.2.5.1. Análises físico-químicas dos produtos

As amostras dos resíduos remanescentes no vaso do desodorizador e dos destilados graxos foram submetidas à análise de acidez descrita no item 4.2.2. Além disso, foram feitas em algumas amostras as análises de FTIR, DSC e EASI-MS.

4.2.5.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de transmitância das amostras foram obtidos em um espectrofotômetro infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) Bruker, Modelo Vector 22, utilizando o acessório de refletância total atenuada (ATR) do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da FEQ/UNICAMP. Para realizar as determinações espectroscópicas, uma pequena quantidade de amostra foi transferida e espalhada por toda a superfície do cristal de ATR

e, em seguida, coberta e pressionada para garantir um melhor empacotamento e maior reprodutibilidade. Os espectros são registrados na faixa espectral de 4000 a 600 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 16 scans de varredura.

4.2.5.1.2 DSC

Os eventos térmicos foram obtidos pela técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC), através do calorímetro (TA Instruments, Q20P) do Laboratório de Propriedades Termodinâmicas da FEQ/UNICAMP, seguindo o método ASTM (American Society for Testing and Materials) e 1782-03 “Método de teste padrão para determinar a pressão de vapor por análise térmica” modificado de acordo com Matricarde Falleiro (2012). Assim, uma pequena esfera (carboneto de tungstênio) foi colocada sobre o orifício do cadinho (diâmetro de 0,8 mm). A calibração de temperatura da célula foi realizada com índio (ponto de fusão = 155,75°C) e zinco (417,15°C). As condições de análise foram: de 25°C a 400°C, numa taxa de aquecimento de 25 K/min^{-1} para obtenção dos picos de fusão e ebulição. A massa da amostra foi de aproximadamente 4 mg. Através do aplicativo Universal Analysis 2000 (TA Instruments), foram determinadas as temperaturas de pico (T_{pc} , °C) de cada evento térmico. As análises foram conduzidas em duplicata, por se tratar de uma análise qualitativa.

Antes de uma batelada de análises no equipamento, a pressão do sistema (0,03 bar) era aferida com o padrão tetradecano.

4.2.5.1.3. Técnica EASI-MS

Os espectros foram obtidos no modo de íon negativo utilizando um espectrômetro de massa monoquadrupolo (Shimadzu LCMS 2010) equipado com uma fonte de EASI caseira do Laboratório Thompson do IQ/UNICAMP de Espectrometria de Massas, que gentilmente realizou as análises. As condições típicas do EASI-MS foram as seguintes: pressão do gás de nebulização (N_2) de 3L/ min, ângulo de ca. 30°, fluxo de metanol de 20 $\mu\text{L}/\text{min}^{-1}$. Hidróxido de amônio (0,1% v/v) foi adicionado ao metanol para ajudar a induzir a ionização por EASI-MS. Uma pequena gota de amostra (2 μL) foi colocada diretamente sobre uma superfície de papel (envelope de papel castanho Kraft). Os espectros de massa foram acumulados por 60 s e no intervalo de massas de 50-1000 m/z .

4.2.5.2. Qualidade dos experimentos e cálculo das respostas de interesse

Cada experimento de desacidificação foi conduzido cuidadosamente, de acordo com o procedimento descrito no item 4.2.3.3. Após cada experimento, as peças do desodorizador foram pesadas e todo o material aderido foi quantificado, a fim de se testar a qualidade dos experimentos através do balanço de massa global e do balanço de massa graxo.

Foram calculadas as diferenças de massa em gramas entre o início e o final de cada experimento e também o desvio relativo entre eles:

Balanço de massa global:

$$DIF = (m_{ci} + m_{ai}) - (m_c + m_a + m_g) \quad (16)$$

onde DIF é diferença total em gramas entre as massas no início e no final do experimento, m_{ci} é massa da carga inicial, m_{ai} é a massa de água injetada na forma de vapor, m_c é a massa do resíduo do vaso do desodorizador após o processo, m_a é a massa do destilado aquoso e m_g é a massa do destilado graxo.

$$DR = 100 * DIF / (m_{ci} + m_{ai}) \quad (17)$$

onde DR é o desvio relativo global.

Balanço graxo:

$$DIFG = m_{ci} - (m_c + m_g) \quad (18)$$

onde $DIFG$ é diferença total em gramas entre as massas graxas no início e no final do experimento.

$$DRG = 100 * DIFG / (m_{ci}) \quad (19)$$

onde DRG é o desvio relativo graxo.

De acordo com a Equação 4 do item 4.2.2., foram calculadas a acidez da carga inicial (A_{ci}), a acidez do resíduo final (A_c), a acidez do destilado graxo (A_g) e a acidez do destilado aquoso (A_a).

Os cálculos das respostas de interesse Y_1 , MAG (massa de acidez gerada, em gramas) e Y_2 , PAG (porcentagem de acidez gerada em relação à carga inicial) foram obtidos pelas equações abaixo:

$$MAG = (m_c \cdot A_c + m_g \cdot A_g + m_a \cdot A_a) - m_{ci} \cdot A_{ci} \quad (20)$$

onde, MAG é a acidez gerada (g).

$$PAG = 100 \cdot \frac{MAG}{m_{ci}} \quad (21)$$

onde, PAG é a porcentagem de acidez gerada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Matéria-prima

As três amostras de resíduo da deceragem de óleo de farelo de arroz recebidas apresentaram 45,4% (amostra 1), 19,2% (amostra 2) e 39,8% (amostra 3) de cera bruta de acordo com a equação 3 do item 4.2.1.1. Em vista do objetivo deste projeto, a amostra 2 foi descartada e um *blend* das amostras 1 e 3 foi obtido. Após um longo período de armazenamento em bombona sob refrigeração, foi feita a separação de parte do sobrenadante (óleo vegetal líquido). Assim, a amostra de resíduo da etapa de deceragem de óleo de farelo de arroz utilizada como matéria-prima nos experimentos (Figura 5.1) apresentou 55,7% de cera bruta.



Figura 5.1. Aspecto do resíduo da deceragem do OFA – matéria-prima deste trabalho.

O resíduo da deceragem do óleo de farelo de arroz apresentou acidez (A_{ci}) de $(0,43 \pm 0,01)$, expressa em porcentagem de ácido oléico.

5.2. Realização dos experimentos segundo planejamento fatorial

5.2.1. Experimentos

Durante os onze experimentos do planejamento fatorial (Tabela 4.1) foram monitoradas as temperaturas do líquido no interior do vaso do desodorizador (termopar (h)), da saída de voláteis (termopar (i)), da fase vapor no interior do vaso do desodorizador (termopar (j)) e da camisa de aquecimento. Os valores eram anotados a cada 10 minutos. A Figura 5.2 apresenta os perfis de temperatura obtidos para o ensaio 3, no qual foram estabelecidos a menor temperatura na camisa

de aquecimento (260 °C), a maior vazão de vapor de arraste (6,75 mL/min) e o menor tempo de *stripping* (120 min).

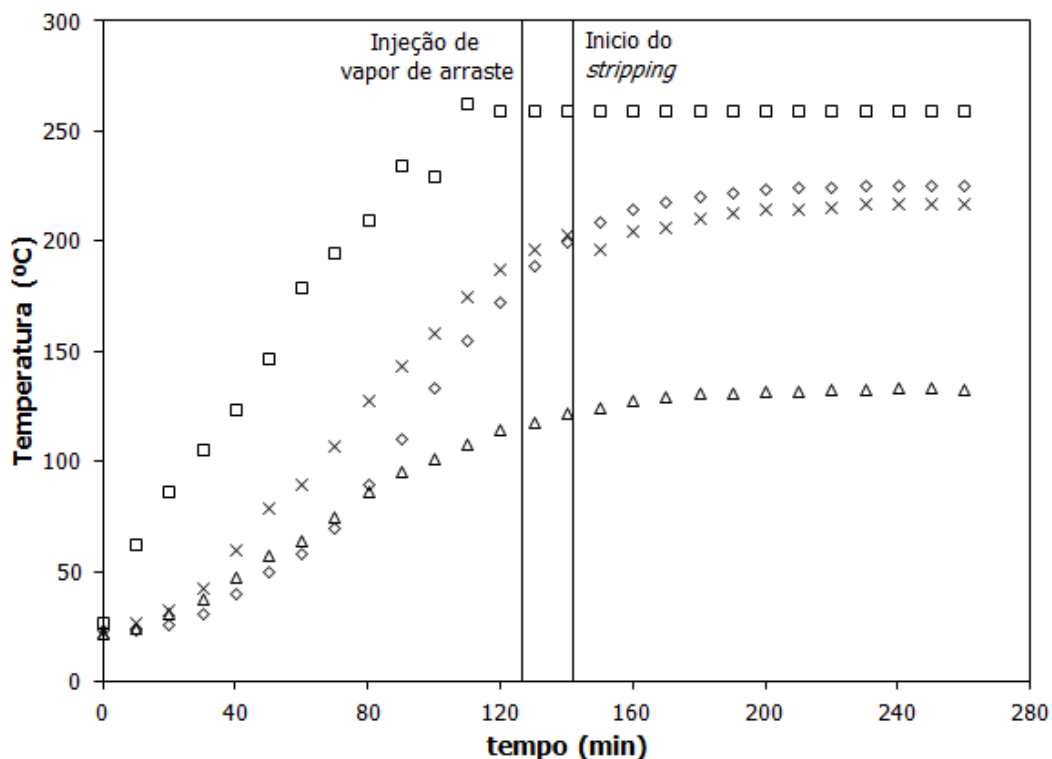


Figura 5.2. Perfis de temperatura do ensaio 3: □ camisa, Δ termopar (i), x termopar (j) e ◇ termopar (h).

Pode-se observar que a camisa de aquecimento atingiu a temperatura pré estabelecida no planejamento após 120 minutos. O líquido no interior do vaso do desodorizador (termopar h) atingiu 70% deste valor (182 °C) após 125 minutos do início do experimento, quando se iniciou a injeção de vapor de arraste. A partir deste momento, observa-se um retardo na taxa de aquecimento do líquido e, após a bomba de vácuo ter sido ligada (quando a temperatura do termopar (h) atingiu 200 °C, em 140 minutos, aproximadamente), a temperatura registrada pelo termopar (h) praticamente não variou mais. Este resultado corrobora com os achados de Taham (2009), Sampaio (2009) e Silva (2011) e está relacionado ao início da volatilização da matéria graxa leve (ácidos graxos e álcoois graxos).

A temperatura do termopar (j) está relacionada ao “espaço vazio” no interior do vaso do desodorizador e aumenta com uma inércia menor que a temperatura do líquido (termopar h). É interessante notar que no início do *stripping* (140 min), as temperaturas registradas pelos

termopares (j e h) são iguais (200 °C). Vale lembrar que o vapor de arraste é injetado no sistema na mesma temperatura da camisa de aquecimento (260 °C, neste ensaio), causando uma diminuição na diferença das temperaturas registradas por estes dois termopares até o final do experimento. É possível observar ainda uma grande diferença nas temperaturas registradas pelos termopares (i e j), ou seja, a fase vapor na saída de voláteis e a fase vapor ainda no interior do vaso do desodorizador. Essa diferença, segundo Decap et al. (2004), pode causar refluxo dos voláteis, ou seja, o retorno da fase vapor para o vaso do desodorizador, o que certamente prejudica a eficiência do processo. Em relação aos trabalhos anteriores (SILVA, 2009; TAHAM, 2009), a versão atual do equipamento possui uma manta de aquecimento em alumínio (Figura 5.3) que fornece calor para a porção superior do equipamento e diminui as perdas de calor para o ambiente. Silva (2009) e Taham (2009) reportam temperaturas registradas pelo termopar (i) inferiores a 60 °C durante o período de *stripping*. Mesmo assim, as perdas de calor existem e, de certa forma, prejudicam os resultados obtidos.

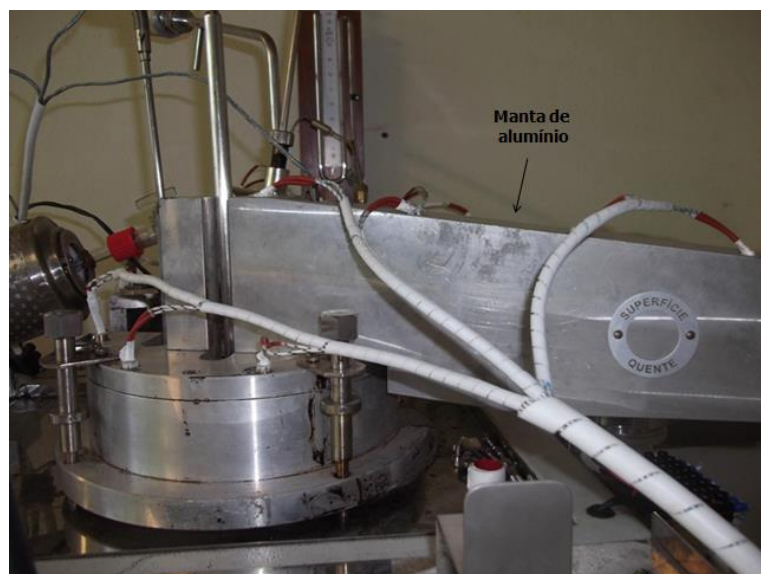


Figura 5.3. Manta de aquecimento em alumínio.

Gráficos similares à Figura 5.2 foram obtidos para os demais experimentos do planejamento.

Na Tabela 5.1 são apresentados os valores experimentais médios para a temperatura dos termopares (i, j e h), da camisa de aquecimento e da pressão absoluta dentro do vaso do desodorizador para todos os ensaios do planejamento fatorial.

Tabela 5.1. Valores experimentais médios e desvios relativos da temperatura e pressão durante o período de *stripping*.

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis reais		Temperaturas (°C)					
	X ₁	X ₂	X ₃	T(°C)	Vazão de vapor de arraste (ml/min)	Tempo de <i>stripping</i> (min)	^a Termopar (i)	^a Termopar (j)	^a Termopar (h)	^a Camisa de aquecimento	^b Pressão (mmHg)
1	-1	-1	-1	260	2,25	120	161,0 ± 2,4	228,0 ± 14	231,6 ± 18,0	260 ± 0	72,0 ± 0,3
2	+1	-1	-1	286	2,25	120	150,0 ± 6,6	236,3 ± 11,8	246,1 ± 18,5	286 ± 0	88,0 ± 38,5
3	-1	+1	-1	260	6,75	120	130,6 ± 3,6	211,5 ± 6,54	220,2 ± 7,9	260 ± 0	55,6 ± 7,7
4	+1	+1	-1	286	6,75	120	137,0 ± 5,3	226,6 ± 10	232,6 ± 9,9	285,9 ± 0,3	46,6 ± 8,4
5	-1	-1	+1	260	2,25	180	143,0 ± 5,1	223,1 ± 11,9	224,8 ± 12,7	260 ± 0	25,0 ± 5,7
6	+1	-1	+1	286	2,25	180	158,6 ± 2,9	249,1 ± 8	256,0 ± 8,4	286 ± 0	64,5 ± 16,7
7	-1	+1	+1	260	6,75	180	152,0 ± 9,5	216,8 ± 24,4	214,0 ± 31,7	260 ± 0	45,2 ± 19,0
8	+1	+1	+1	286	6,75	180	153,0 ± 2,3	244,8 ± 8,8	250,1 ± 9,7	284 ± 4,9	36,1 ± 10,5
9	0	0	0	273	4,5	150	150,2 ± 4,9	232,5 ± 8,5	235,5 ± 10,5	273 ± 0	52,7 ± 19,4
10	0	0	0	273	4,5	150	135,0 ± 4,2	231,0 ± 7,4	235,4 ± 11,4	273 ± 0	76,1 ± 23,2
11	0	0	0	273	4,5	150	70,4 ± 9,3	203,2 ± 7,4	221,2 ± 8,54	273 ± 0	36,8 ± 7,67

^a Média e desvio das temperaturas obtidas pelos sensores ao longo do experimento; ^b Média e desvio da pressão obtida pelo manômetro digital ao longo do experimento.

Os valores experimentais de temperatura e pressão apresentados na Tabela 5.1 foram obtidos após o início da injeção de vapor de arraste, ou seja, no momento que a temperatura do termopar (h) atingia 200 °C (período de *stripping*). Pode-se observar que as temperaturas do termopar (h) registraram aproximadamente 40 °C a menos da temperatura da camisa. É possível observar também que os termopares (j e h) registram temperaturas com uma diferença inferior a 6 °C, ou seja, as temperaturas do vapor no interior do vaso do desodorizador e do líquido ficaram muito próximas. Já o termopar (i) não chegou a 162 °C, evidenciando a perda de calor que ainda ocorre na parte superior do equipamento, comprometendo a eficiência do processo com o retorno de voláteis.

5.2.2. Acidez

A Tabela 5.2 traz os valores de acidez (expressa em % de ácido oléico) das amostras de destilado graxo (A_g), destilado aquoso (A_a) e do resíduo remanescente no vaso do desodorizador (resíduo final) (A_c) obtidas para cada ensaio do planejamento fatorial (vide item 4.2.2).

Tabela 5.2. Acidez (expressa em % de ácido oleico).

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis reais			Acidez (expressa em % ácido oleico)		
	X ₁	X ₂	X ₃	T (°C)	Vazão de vapor de arraste (mL/min)	Tempo de <i>stripping</i> (min)	Destilado graxo (A _g)	Destilado aquoso (A _a)	Resíduo final (A _c)
1	-1	-1	-1	260	2,25	120	49,11 ± 0,556	0,15 ± 0,001	0,38 ± 0,007
2	+1	-1	-1	286	2,25	120	60,55 ± 1,303	0,19 ± 0,003	0,24 ± 0,007
3	-1	+1	-1	260	6,75	120	46,29 ± 0,720	0,06 ± 0,001	0,52 ± 0,011
4	+1	+1	-1	286	6,75	120	32,28 ± 0,235	0,0 ± 0,000	0,14 ± 0,001
5	-1	-1	+1	260	2,25	180	27,30 ± 0,085	0,05 ± 0,001	0,10 ± 0,004
6	+1	-1	+1	286	2,25	180	48,89 ± 1,022	0,10 ± 0,000	0,38 ± 0,012
7	-1	+1	+1	260	6,75	180	27,37 ± 0,207	0,19 ± 0,008	0,45 ± 0,019
8	+1	+1	+1	286	6,75	180	30,31 ± 0,002	0,10 ± 0,001	0,35 ± 0,008
9	0	0	0	273	4,5	150	30,80 ± 0,095	0,18 ± 0,001	0,36 ± 0,006
10	0	0	0	273	4,5	150	43,81 ± 0,081	0,06 ± 0,000	0,58 ± 0,023
11	0	0	0	273	4,5	150	41,46 ± 0,219	0,12 ± 0,002	0,33 ± 0,007

Os valores de acidez do resíduo final, exceto para os experimentos, 3, 7 e 10, foram sempre menores que a acidez da carga inicial (A_{ci} , $0,43 \pm 0,01$, expressa em % de ácido oléico). Este fato releva que, nestes ensaios, parte da acidez inicial não foi volatilizada.

Analisando-se apenas os valores de acidez (A_c , A_a e A_g) do ponto central (ensaios 9, 10 e 11), observa-se uma variação importante. E esta variação tem que ser correlacionada aos valores das massas dos produtos obtidos (Tabela 5.3) para que os resultados sejam coerentes e para que os efeitos das variáveis independentes possam ser analisados. É importante levar em consideração, ao se analisar a massa dos destilados aquoso e graxo obtidas, a variação da pressão do sistema entre os experimentos (vide Tabela 5.1), que tem um efeito importante no fenômeno da volatilização.

Tabela 5.3. Massas da carga inicial e dos produtos.

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis reais						
	X ₁	X ₂	X ₃	T(°C)	Vazão de vapor de arraste (ml/min)	Tempo de <i>stripping</i> (min)	^a Massa da carga inicial (g) (<i>m_{ci}</i>)	^b Massa do destilado graxo (g) (<i>m_g</i>)	^b Massa do destilado aquoso (g) (<i>m_a</i>)	^a Massa do resíduo final (g) (<i>m_c</i>)
1	-1	-1	-1	260	2,25	120	903,4	9,357	204,79	912,70
2	+1	-1	-1	286	2,25	120	901,9	19,320	240,92	890,50
3	-1	+1	-1	260	6,75	120	901,6	10,864	567,60	850,36
4	+1	+1	-1	286	6,75	120	905,8	23,028	554,10	887,83
5	-1	-1	+1	260	2,25	180	924,3	20,280	261,56	905,90
6	+1	-1	+1	286	2,25	180	893,3	27,172	270,22	881,84
7	-1	+1	+1	260	6,75	180	900,0	26,273	715,59	872,95
8	+1	+1	+1	286	6,75	180	909,9	36,387	499,30	885,96
9	0	0	0	273	4,5	150	906,6	26,123	419,60	888,53
10	0	0	0	273	4,5	150	902,6	13,842	483,95	890,66
11	0	0	0	273	4,5	150	902,6	18,697	459,87	890,94

^a Balança analítica de precisão 0,1 g. ^b Balança analítica de precisão 0,0001 g.

Analisando os valores da Tabela 5.3, é possível observar que os efeitos de todas as variáveis independentes foram positivos na volatilização dos compostos graxos leves formados (ácidos e álcoois graxos), uma vez que a massa de destilado graxo sempre aumentou na comparação, dois a dois, dos experimentos nos quais as variáveis codificadas mudaram de -1 para +1, ou seja, ensaios 1 e 2, ensaios 3 e 4, ensaios 5 e 6, ensaios 7 e 8. Vale notar também que as massas de destilados aquosos obtidas apresentaram certa relação com o aumento da vazão de vapor. Isso porque uma parcela da massa de água não condensada é succionada pela bomba de vácuo, comprometendo o balanço de massa, fato que corrobora os achados de Taham (2009) e Silva (2009).

Assim, foi necessário quantificar a massa de acidez gerada (Y_1 , MAG) e a relação entre este valor e a carga inicial (porcentagem de acidez gerada, Y_2 , PAG), calculadas pelas equações 20 e 21, a partir das massas (em gramas) da carga inicial (m_{ci}), do destilado graxo (m_g), do destilado aquoso (m_a) e do resíduo final (m_c) (Tabela 5.3) e dos valores de acidez destas frações apresentados na Tabela 5.2. Na Tabela 5.4, pode-se observar os valores de MAG e PAG calculados.

Considerando que a carga inicial (cerca de 900 g de resíduo da deceragem de óleo de farelo de arroz) continha 0,43% de acidez (expressa em ácido oleico), no cálculo da massa de acidez gerada (MAG , em gramas) (Eq. 20), o valor da massa da acidez inicial ($m_{ci} \cdot A_{ci}$) foi descontado do total da massa de acidez gerada obtida em cada experimento, que é a soma das massas da acidez do destilado graxo ($m_g \cdot A_g$), da acidez do destilado aquoso ($m_a \cdot A_a$) e da acidez no resíduo final ($m_c \cdot A_c$) (vide Tabela 5.2).

Em todos os ensaios realizados, o valor de MAG e PAG foram positivos, ou seja, constatou-se a ocorrência da reação de desesterificação e a conseqüente geração de acidez. No entanto, os valores foram baixos em todos os ensaios, sendo o mais baixo ($MAG = 2,57$ g e $PAG = 0,28$ %) para o ensaio 5 e o mais alto ($MAG = 13,09$ g e $PAG = 1,47$ %) para o ensaio 6. A diferença nestes dois ensaios está na variável codificada da temperatura (X_1), que passou do nível -1 para o nível +1 (mantendo X_2 e X_3 nos níveis -1 e +1, respectivamente). De fato, a análise estatística dos dados (discutida a seguir) revela que a temperatura teve o maior efeito (positivo) nas variáveis dependentes MAG e PAG .

Acredita-se que a distribuição do vapor de arraste na carga dentro do vaso do desodorizador pode ser melhorada. De fato, a injeção de vapor de arraste é feita por

intermédio de um tubo de 27 cm de diâmetro, cuja extremidade está imersa na carga inicial, e provoca certa movimentação da carga dentro do vaso do desodorizador (aparentemente, uma ebulição com formação de grandes bolhas). Desta forma, a distribuição do vapor de arraste na massa reacional pode ter sido inadequada e insuficiente, para que a água, um reagente da reação de desesterificação, estivesse disponível para a reação. Para melhorar essa distribuição do vapor de arraste, poderiam ser realizadas algumas mudanças no equipamento como, por exemplo, utilizar diferentes configurações de injetores de vapor de arraste como escama de peixe para melhorar o contato entre a água e a cera. Por outro lado, as baixas pressões, que favorecem a volatilização dos compostos graxos formados para o destilado, também tornam a água altamente volátil, efeito que pode ser acrescido ao anteriormente discutido.

Comparando os ensaios 1 e 2 da Tabela 5.4 (X_1 variando de -1 para +1, mantendo X_2 e X_3 no nível -1), é possível notar o efeito positivo do aumento da temperatura da camisa (T) de 260 °C para 286°C nas variáveis *MAG* e *PAG*, devido a maior produção de ácidos graxos (e, conseqüentemente, de álcoois graxos) a temperaturas mais elevadas. No entanto, este efeito não foi observado na comparação dos ensaios 3 e 4, nos quais a variável X_2 (vazão de vapor de arraste) estava no nível +1. De fato, a análise estatística revelou um efeito sinérgico negativo para o par X_1 - X_2 .

Tabela 5.4. Acidez gerada.

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis codificadas			Acidez gerada	
	X_1	X_2	X_3	T(°C)	Vazão de vapor de arraste (ml/min)	Tempo de <i>stripping</i> (min)	^a <i>MAG</i> (g)	^b <i>PAG</i> (%)
1	-1	-1	-1	260	2,25	120	4,53	0,50
2	+1	-1	-1	286	2,25	120	11,20	1,24
3	-1	+1	-1	260	6,75	120	5,97	0,66
4	+1	+1	-1	286	6,75	120	4,83	0,53
5	-1	-1	+1	260	2,25	180	2,57	0,28
6	+1	-1	+1	286	2,25	180	13,09	1,47
7	-1	+1	+1	260	6,75	180	8,65	0,96
8	+1	+1	+1	286	6,75	180	10,74	1,18
9	0	0	0	273	4,5	150	8,07	0,89
10	0	0	0	273	4,5	150	7,66	0,85
11	0	0	0	273	4,5	150	7,33	0,81

^a Calculado pela Eq. 20. ^b Calculado pela Eq. 21.

A comparação entre os ensaios 2 e 6, 3 e 7, e 4 e 8, nos quais a variável X_3 varia do nível -1 para o nível +1 revela que o tempo tem efeito positivo nas variáveis dependentes *MAG* e *PAG*. No entanto, é possível observar sinergismos com as demais variáveis. Ressalta-se que a variação da pressão do sistema (vide Tabela 5.1) entre os experimentos não teve efeito nas respostas *MAG* e *PAG* obtidas, como será revelado pela qualidade dos dados apontada pela análise estatística (excelente valor de R^2).

5.2.3. Degradação das ceras

Na Tabela 5.5 estão apresentados os resultados para a constante da reação de degradação das ceras calculadas segundo Tubaileh et al. (2002b) e os valores experimentais obtidos conforme descrição no item 4.2.4.

Tabela 5.5. Degradação das ceras.

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis reais					
	X ₁	X ₂	X ₃	T(°C)	Vazão de vapor de arraste (ml/min)	tempo de <i>stripping</i> (min)	^a T _{ms} (C)	k calculado (mol/L.s)	k experimental (mol/Ls)
1	-1	-1	-1	260	2,25	120	231,6	4,42E-08	8,50E-07
2	1	-1	-1	286	2,25	120	246,08	4,10E-08	1,67E-06
3	-1	1	-1	260	6,75	120	220,23	4,71E-08	1,08E-06
4	1	1	-1	286	6,75	120	232,67	4,40E-08	1,89E-06
5	-1	-1	1	260	2,25	180	224,86	4,59E-08	1,04E-06
6	1	-1	1	286	2,25	180	256,00	3,91E-08	1,70E-06
7	-1	1	1	260	6,75	180	214,00	4,88E-08	1,73E-06
8	1	1	1	286	6,75	180	250,17	4,02E-08	2,25E-06
9	0	0	0	273	4,5	150	235,56	4,33E-08	1,94E-06
10	0	0	0	273	4,5	150	235,44	4,33E-08	1,14E-06
11	0	0	0	273	4,5	150	221,25	4,68E-08	1,35E-06

^a Média da temperatura da etapa de *stripping* obtida pelo termopar (h)

Como pode ser observar, os valores experimentais para a constante de taxa de reação foram bastante superiores aos valores estimados pelos parâmetros de Tubaileh et al. (2002b). No entanto, nos experimentos realizados por Tubaileh et al. (2002b), a concentração inicial de ceras no óleo vegetal não foi superior a 700 mg/kg (ou seja, 0,0007 g/g). Neste trabalho, esta concentração foi da ordem de 0,557 g/g.

5.2.4. Análise estatística dos resultados

Os resultados experimentais foram avaliados usando o *software* Statistica™ (Statsoft, V.5.5) para análise dos efeitos das variáveis independentes nas duas respostas de interesse (*MAG* e *PAG*), a 95% de confiança, ou seja, p-valor menor que 5 % ($p < 0,05$). A análise estatística está descrita nas Tabelas 5.6 e 5.7, respectivamente para as respostas *MAG* e *PAG*, nas quais os valores estatisticamente significativos estão em negrito.

Tabela 5.6. Efeito das variáveis independentes na massa de acidez gerada (*MAG*, em gramas), a 95% de confiança.

	Efeito	Erro Puro	p-valor
Média	7,695	0,086	0,000
Temperatura (°C)	4,535	0,202	0,000
Vazão de vapor de arraste (mL de água a 25 °C/min)	-0,302	0,202	0,209
Tempo de <i>stripping</i> (min)	2,133	0,202	0,000
Temperatura X vazão de vapor de arraste	-4,060	0,202	0,000
Temperatura X tempo de <i>stripping</i>	1,768	0,202	0,001
Vazão de vapor de arraste X tempo de <i>stripping</i>	2,168	0,202	0,000

$R^2 = 0,9967$

Tabela 5.7. Efeito das variáveis na % de acidez gerada em relação a carga inicial (*PAG*), a 95% de confiança.

	Efeito	Erro Puro	p-valor
Média	0,852	0,010	0,000
Temperatura (°C)	0,504	0,023	0,000
Vazão de vapor de arraste (mL de água a 25 °C/min)	-0,038	0,023	0,180
Tempo de <i>stripping</i> (min)	0,237	0,023	0,001
Temperatura X vazão de vapor de arraste	-0,460	0,023	0,000
Temperatura X tempo de <i>stripping</i>	0,199	0,023	0,001
Vazão de vapor de arraste X tempo de <i>stripping</i>	0,237	0,023	0,001

$R^2 = 0,9965$

Em ambos os casos, o único fator que não foi significativo a 95% foi a vazão de vapor de arraste. O maior efeito positivo foi da temperatura, seguido do efeito da interação das variáveis vazão de vapor de arraste e tempo de *stripping*, do efeito da variável tempo de *stripping* e, por último, efeito da interação das variáveis temperatura e tempo de *stripping*. A interação das variáveis temperatura e vazão de vapor de arraste teve um efeito negativo, quase tão importante quanto o efeito positivo da temperatura. O efeito da variável temperatura é cerca de duas vezes maior do que o efeito da variável tempo de *stripping*. A variável tempo de *stripping* e suas interações com as outras duas variáveis têm efeitos comparáveis. A Figura 5.4 apresenta esses resultados através do gráfico de Pareto, onde se pode afirmar, com 95 % de confiança, que o único fator não significativo é a porcentagem de vapor de arraste analisada independentemente.

A análise estatística apresentada nas Tabelas 5.6 e 5.7 mostra ainda valores muito bons para o coeficiente de determinação R^2 , atestando a qualidade dos experimentos realizados. Estes valores ainda relevam que modelos lineares se ajustariam bem aos dados experimentais, sem a necessidade da inclusão de pontos axiais.

É interessante ainda entender o efeito negativo da interação das variáveis temperatura e vazão de vapor de arraste nas variáveis MAG e PAG. Isoladamente, o efeito da variável temperatura foi positivo (principal efeito) e o efeito da variável vazão de vapor de arraste foi não significativo a 95% de confiança. Levando-se em consideração que a reação de desesterificação é uma reação de hidrólise (Figura 2.2), ou seja, a água é um reagente, a sua disponibilidade no meio reacional deve ser levada em consideração. A água, nas condições de alto vácuo e elevadas temperaturas, torna-se vapor superaquecido e sua solubilidade no líquido limitada. Acredita-se, portanto, que para as temperaturas mais elevadas do planejamento e para vazões de vapor maiores, a água fique ainda menos disponível, diminuindo assim a formação dos ácidos e álcoois graxos. Vale lembrar que Ceriani e Meirelles (2004) evidenciaram via simulação computacional que, mesmo nas condições de temperatura e pressão da desacidificação por via física, uma pequena fração de água satura o óleo vegetal (permanece em fase líquida), aumentando a volatilidade dos compostos graxos e mantendo a temperatura de ebulição da mistura ao longo de todo o período de *stripping*.

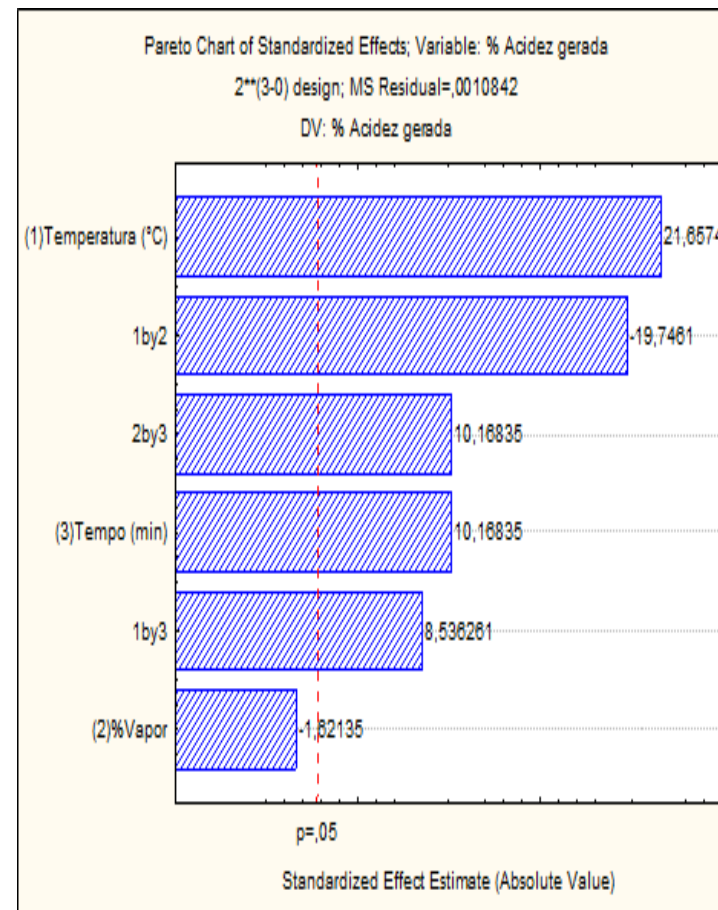
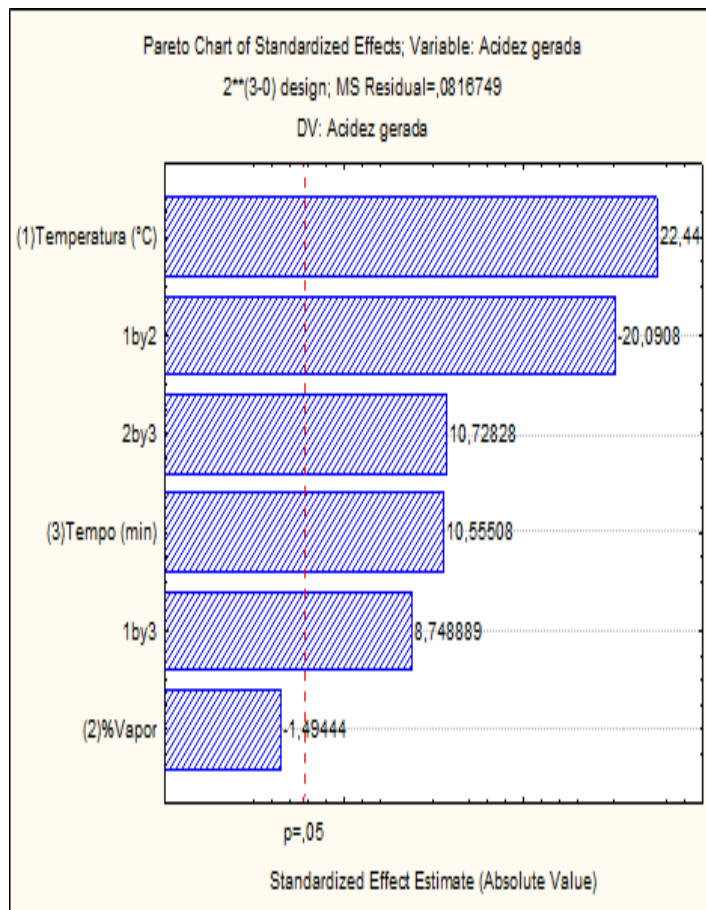


Figura 5.4. Gráfico Pareto: Acidez gerada e % de Acidez gerada.

5.2.5. Balanço de massa dos ensaios.

A qualidade dos ensaios realizados neste projeto foi avaliada através da realização de balanços de massa global e graxo, calculados de acordo com as Equações 16 a 19. A partir das massas e valores de acidez (expressa em % de ácido oléico) das amostras de cera inicial e ao final do processo, e das fases aquosa e oleosa dos destilados, foi possível a realização dos balanços de massa (Tabela 5.8). O cálculo dos desvios foi realizado considerando-se os valores do balanço de massa global e do balanço graxo (ou seja, em base livre de água). Todas as equações utilizadas estão apresentadas no item 4.2.5.2.

Tabela 5.8. Balanços de massa global e graxo.

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis codificadas			Desvios relativos	
	X ₁	X ₂	X ₃	T(°C)	Vazão de vapor de arraste (ml/min)	Tempo de <i>stripping</i> (min)	^a Global	^b Graxo
1	-1	-1	-1	260	2,25	120	-1,5	-2,1
2	+1	-1	-1	286	2,25	120	-4,6	-0,03
3	-1	+1	-1	260	6,75	120	10,5	4,4
4	+1	+1	-1	286	6,75	120	6,9	-0,6
5	-1	-1	+1	260	2,25	180	1,7	-0,2
6	+1	-1	+1	286	2,25	180	2,3	-1,8
7	-1	+1	+1	260	6,75	180	13,0	-0,06
8	+1	+1	+1	286	6,75	180	15,6	-1,4
9	0	0	0	273	4,5	150	0,1	-1
10	0	0	0	273	4,5	150	-3,1	-0,2
11	0	0	0	273	4,5	150	7,3	-0,8

^a Balanço de massa global – resultados expressos em termos do desvio relativo global (DR), calculado pela Eq. 17, ^b Balanço de massa graxo – resultados expressos em termos do desvio relativo graxo (DGR), calculado pela Eq. 19.

Os balanços de massa global podem ser considerados satisfatórios, sendo que os valores calculados foram maiores que 10% apenas em 3 ensaios (3, 7 e 8). Em todos estes ensaios, a variável vazão de vapor de arraste estava no nível +1. De fato, essa diferença pode ser explicada principalmente pela perda de água causada pelo sistema de vácuo, uma vez que o balanço graxo apresentou desvios inferiores a 5%. Além disso, os ensaios que apresentaram os maiores desvios no balanço de massa global (ensaios 3 e 8), estão entre aqueles nos quais foram injetados os maiores volumes de água e coletadas as maiores

massas de destilado aquoso (vide Tabela 5.3). Por outro lado, os ensaios que apresentaram os maiores desvios no balanço de massa graxo (ensaios 1 e 3) são aqueles nos quais as menores massas de destilado graxo foram coletadas (vide Tabela 5.3). Nestes dois casos, pequenas perdas de destilado graxo aderida às paredes do equipamento tornam-se mais importantes. Taham (2009) e Silva (2009) obtiveram constatações semelhantes.

De uma forma geral, os baixos valores encontrados no balanço de massa graxo revelam o cuidado com que todos os experimentos foram conduzidos e a preocupação no recolhimento das amostras após o experimento e na quantificação de pequenas quantidades aderidas às paredes dos recipientes.

5.2.6. *Espectroscopia de Infra Vermelho*

A análise de acidez permitiu a quantificação apenas dos ácidos graxos gerados pela reação de desesterificação. Por este motivo, optou-se por aplicar a técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho para se analisar as classes dos compostos presentes (ésteres graxos, ácidos graxos e álcoois graxos) nas amostras dos produtos graxos obtidos (resíduo final e destilado graxo), através das bandas características.

Na Figura 5.5 (A) estão apresentados os espectros dos destilados graxos obtidos nos onze ensaios do planejamento fatorial, sendo que os espectros do ponto central (ensaios 9, 10 e 11) estão sobrepostos. Na Figura 5.5 (B) estão apresentados os espectros dos destilados graxos e dos resíduos finais dos ensaios 1, 8 e 9, além do espectro da carga inicial. Vale mencionar que nos ensaios 1, 8 e 9, as variáveis independentes estão, respectivamente, nos níveis -1, +1 e 0. As principais bandas dos espectros foram analisadas, de acordo com Coates (2000) e Souza (1994), numa região de absorção de 600 cm^{-1} a 3600 cm^{-1} .

A banda larga e forte a cerca de 3400 cm^{-1} (banda # 1), que só aparece nos espectros de DG5 e DG8, é atribuída à vibração de alongamento O-H, e indica a presença de álcoois primários nestas amostras. Este fato confirma a ocorrência da reação de hidrólise na qual os ésteres graxos de cadeia longa são convertidos a ácidos graxos e álcoois graxos primários, sendo então volatilizados e recolhidos no destilado graxo. É interessante observar que o ensaio 5 foi aquele que apresentou o menor valor de acidez para o destilado graxo (27,3 %, expressa em ácido oleico) e, conseqüentemente, tem uma concentração maior de álcoois

graxos, evidenciada pela intensidade da banda #1. O experimento 8, por outro lado, foi aquele no qual se obteve a maior massa de destilado graxo (36,4 g) e a acidez determinada foi de 30,3 %, expressa em ácido oleico), também relevando uma concentração maior de álcoois graxos, evidenciada pela intensidade da banda #1.

Duas bandas intensas aparecem em todos os espectros a 2920 cm^{-1} (banda # 2) e 2850 cm^{-1} (banda # 3), e são devido a vibrações de alongamento CH_2 assimétrica e simétrica, respectivamente. Em 2350 cm^{-1} (banda # 4), há uma banda dupla em todas as amostras, atribuída ao estiramento assimétrico de CO_2 dissolvido.

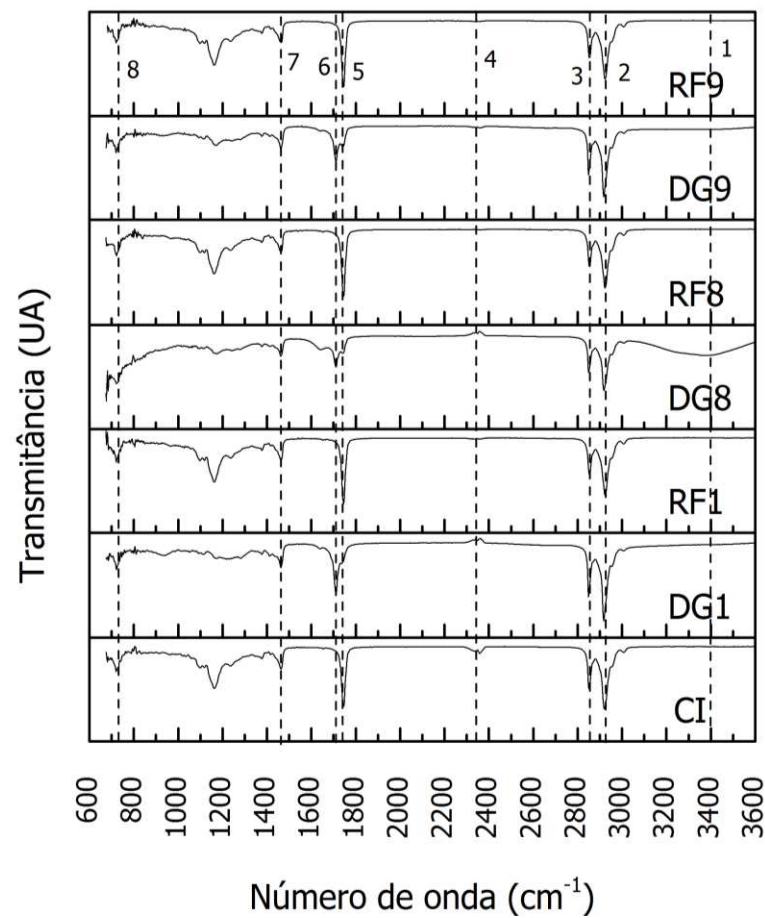
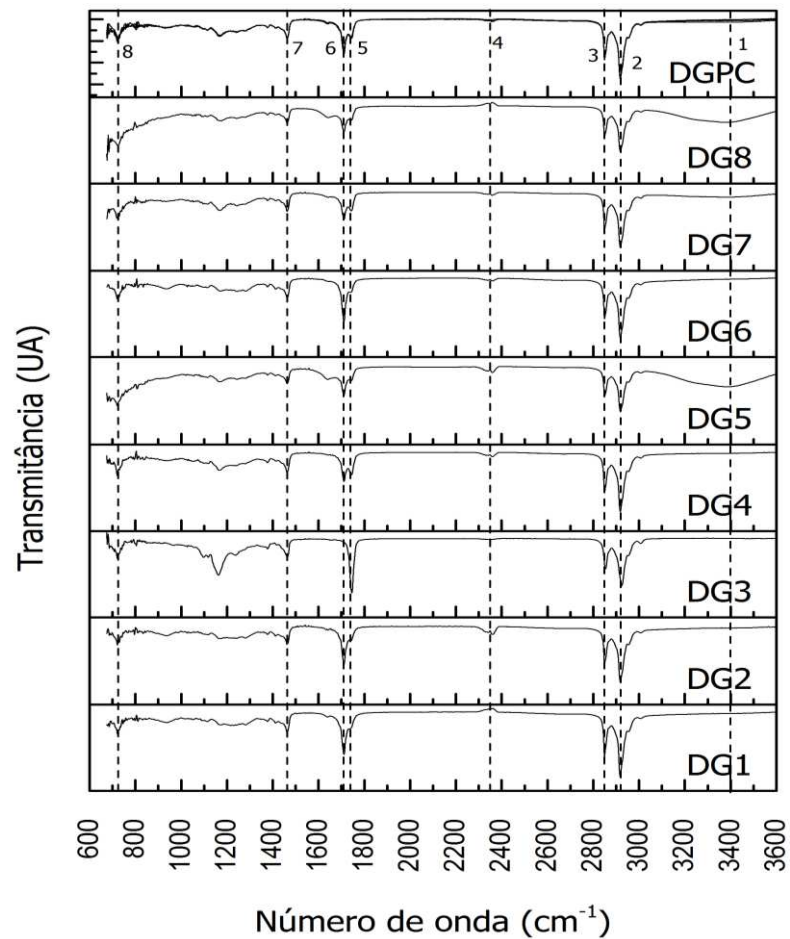


Figura 5.5. (A) Espectro de absorção na região do infravermelho dos destilados graxos (DG1 a DG8) e do destilado graxo do ponto central (DGPC) sobrepostos). (B) Espectro de absorção na região do infravermelho da carga inicial (CI), dos destilados graxos (DG 1, 8 e 9), dos resíduos finais (RF 1, 8 e 9) numerados de acordo com o ensaio.

A banda a 1744 cm^{-1} (faixa # 5), que aparece nos espectros dos resíduos finais (RF1, RF8, RF9 e também no DG3) e também da carga inicial (CI) é atribuído à vibração de alongamento C=O do grupo carboxílico em ésteres. A mesma banda aparece em cerca de 1708 cm^{-1} (faixa # 6) para os ácidos carboxílicos nos espectros de todos os destilados graxos (menos no DG3). Aliado a banda #1, este é também um resultado bastante importante, pois confirma tanto a presença de ácidos graxos nos destilados graxos quanto de ésteres graxos nas amostras dos resíduos finais e da carga inicial. Em 1462 cm^{-1} (faixa # 7), há uma banda em todas as amostras, atribuída a vibração de deformação angular (tesoura) -CH_2 . Várias bandas são observadas entre 800 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} em todas as amostras, e são atribuídas às vibrações -CH_2 . A banda a 719 cm^{-1} (faixa # 8), observada também em todos os espectros, é atribuída ao grupamento CH_2 em alcanos, sendo observado também nos espectros de ácidos graxos e triacilgliceróis (ALBUQUERQUE et al. 2003), e, quando aparece em conjunto com as outras vibrações CH_2 , é indicativo da presença de compostos de cadeia longa e estrutura alifática.

5.2.7. DSC

Seguindo a mesma metodologia de outros estudos (MATRICARDE FALLEIRO et al., 2012; SILVA et al., 2011) uma pequena esfera (carboneto de tungstênio), foi colocada sobre o orifício do cadinho (diâmetro de 0,8 mm), sendo possível a utilização de uma taxa de aquecimento mais rápido do que o método padrão, reduzindo o tempo experimental. Através da técnica da calorimetria exploratória diferencial foi possível obter as curvas térmicas diferenciais referentes às amostras dos destilados graxos (DG) dos ensaios 1, 2, 3, 5, 8, e 10, escolhidos para que pudessem ser analisados os efeitos das três variáveis independentes um a um (ensaios 1 e 2, 1 e 3, 1 e 5) e também de forma conjunta (ensaios 1, 8 e 10). Os picos de fusão e ebulição foram identificados com o auxílio do software TA Instruments Q20P. O objetivo foi comparar os valores dos picos de fusão e ebulição com as temperaturas de fusão e de ebulição na pressão do sistema (0,03 bar) de ácidos graxos e álcoois graxos comumente encontrados em ceras de óleo de farelo de arroz (ORTHOEFER, 2005; YOON e RHEE (1982) com os valores apontados pela literatura para estas duas propriedades (MARRERO e GANI, 2001; PROPED; NIST, 2012). São eles: ácidos graxos

AG (C16:0, C18:1, C22:0, C24:0, C26:0) e álcoois graxos OH (C22:0, C24:0, C26:0, C28:0, C30:0, C32:0, C34:0).

Antes de todas as análises, fez-se a calibração da temperatura da célula com índio e zinco e antes de cada batelada de análises, a pressão do sistema era aferida com o padrão tetradecano 99% (em duplicata). As medidas da temperatura de ebulição foram feitas utilizando amostras de aproximadamente 4 mg, a uma taxa de aquecimento de 25 K/min⁻¹. A pressão aferida no sistema foi de 0,03 bar. Com este valor de pressão e a metodologia preditiva de contribuição de grupos de Ceriani et al. (2013) para a pressão de vapor de compostos graxos, foram calculadas as temperaturas de ebulição dos ácidos e álcoois graxos citados por Orthofer (2005) e Yoon e Rhee (1982). Os valores experimentais da temperatura de fusão destes mesmos compostos foram obtidos no software PROPED-versão 4.1-CAPEC/DTU e no site do NIST (2012). Apenas para os álcoois graxos C24:0 e C34:0, os valores da temperatura de fusão foram preditos pela metodologia de contribuição de grupos de Marrero e Gani (2001), uma vez que dados experimentais não estão disponíveis (Tabela 5.9).

Tabela 5.9. Temperaturas de fusão e ebulição a 0,03 bar de ácidos graxos e álcoois graxos presentes na cera de OFA.

Cadeia carbônica	^a T ebulição	^b T fusão (°C)	^e MM
C16:0 AG	230,1	61,8	256,4
C18:1 AG	245,6	13,4	282,5
C22:0 AG	281,5	81,0	340,6
C24:0 AG	296,3	84,2	368,6
C26:0 AG	309,6	88,5	396,7
C22:0 OH	260,4	72,5	326,6
C24:0 OH	275,7	^c 68,8	354,7
C26:0 OH	289,5	80,0	382,7
C28:0 OH	301,9	83,3	410,8
C30:0 OH	312,8	88,0	438,8
C32:0 OH	322,6	^d 85,2	466,9
C34:0 OH	331,2	^c 103,8	494,9

^a Temperatura de ebulição calculada pela metodologia preditiva de Ceriani et al. (2013) a 0,03 bar; ^b Valores experimentais: Programa PROPED - versão 4.1 - CAPEC/DTU; ^c Temperatura de fusão calculada pela metodologia de Marrero e Gani (2001); ^d Valor experimental (NIST, 2012); ^e Massa molar em g/gmol.

Na Figura 5.6 estão apresentados os espectros de DSC do DG1 e DG2, obtidos nos ensaios 1 e 2, respectivamente, nos quais a temperatura da camisa de aquecimento variou do nível -1 para o nível +1 e as variáveis X_2 e X_3 permanecem no nível -1 (vide Tabela 5.10). Os valores apresentados na Figura 5.6 referem-se aos valores médios das duplicatas e seus desvios padrões.

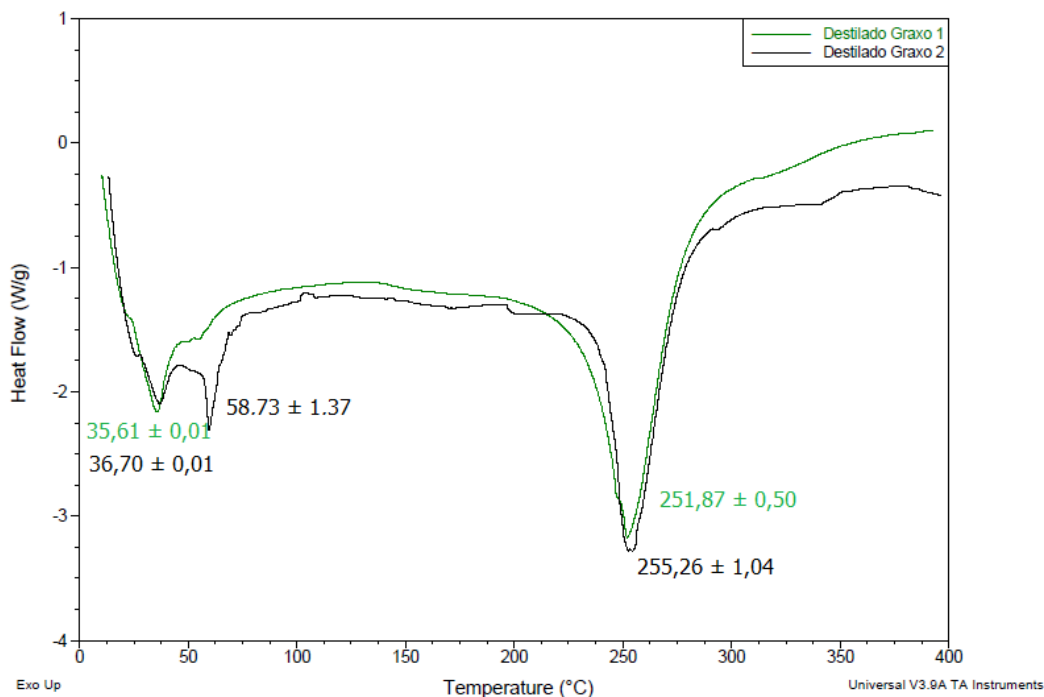


Figura 5.6. DSC dos destilados graxos do ensaio 1 (DG1) e do ensaio 2(DG2).

Ambos os espectros apresentam um pico de fusão próximo a 36 °C. Outro pico de fusão (58,7 °C) foi obtido no DG2 como resultado do aumento da temperatura. Pela comparação com os dados da Tabela 5.8, o primeiro pico é referente a mistura de ácido palmítico (C16:0) e ácido oleico (C18:1), cujas temperaturas de fusão são 61,8 °C e 13,4 °C, respectivamente. Esse segundo pico é provavelmente causado por uma maior concentração de ácido palmítico na amostra DG2. Os picos de ebulição foram de 251,9°C para DG1 e 255,3°C para DG2. Este valor é próximo as temperaturas de ebulição a 0,03 bar do ácido graxo C18:1 e do álcool graxo C22:0.

Os destilados DG1 e DG3 (Figura 5.7) são apresentados para análise do efeito do aumento da vazão de vapor de arraste (variável X_2), do nível -1 para o +1. Nestes ensaios,

as demais variáveis permaneceram no nível -1 (vide Tabela 5.10). Pode-se observar o aparecimento de um pico de fusão na temperatura de $35,6^{\circ}\text{C}$ para o destilado DG1 e na temperatura de $29,8^{\circ}\text{C}$ para o destilado DG3. Como já observado anteriormente, acredita-se que este pico seja referente à presença de uma mistura de ácido oleico e ácido palmítico.

Os picos de ebulição ocorreram em temperaturas próximas das de ebulição do ácido oleico (C18:1) e do álcool graxo C22:0.

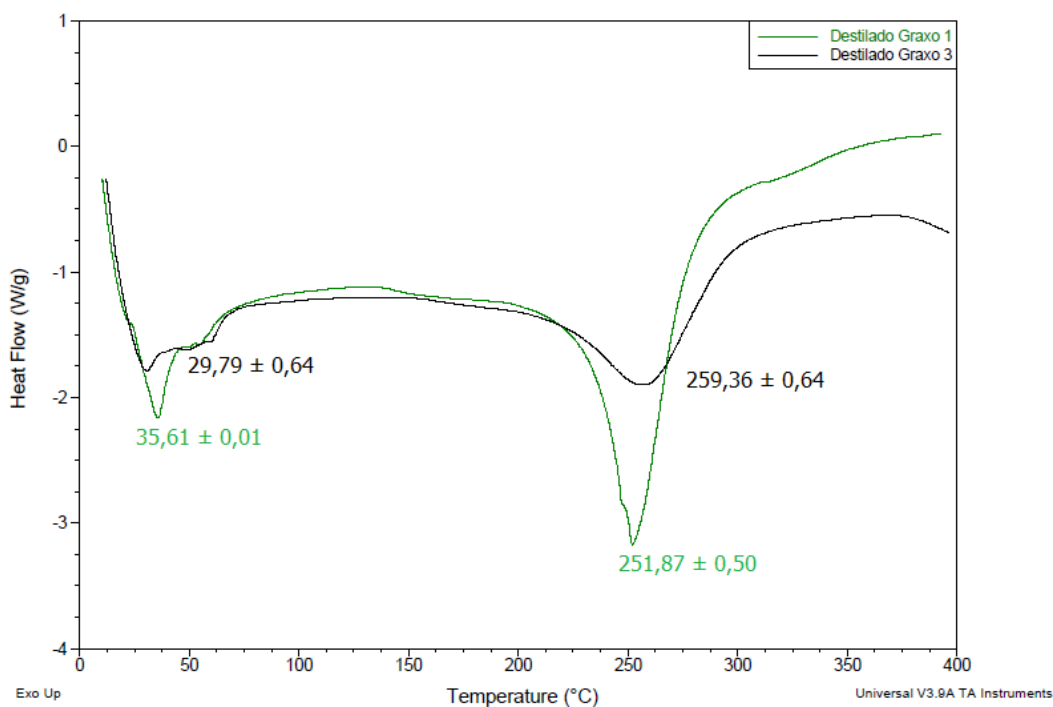


Figura 5.7. DSC dos destilados graxos do ensaio 1 (DG1) e do ensaio 3(DG3).

O efeito do aumento do tempo de *stripping* pode ser avaliado através da Figura 5.8, onde X_3 varia do nível -1 para o nível +1, mantendo X_1 e X_2 em -1 para os destilados DG1 e DG5 (vide Tabela 5.9).

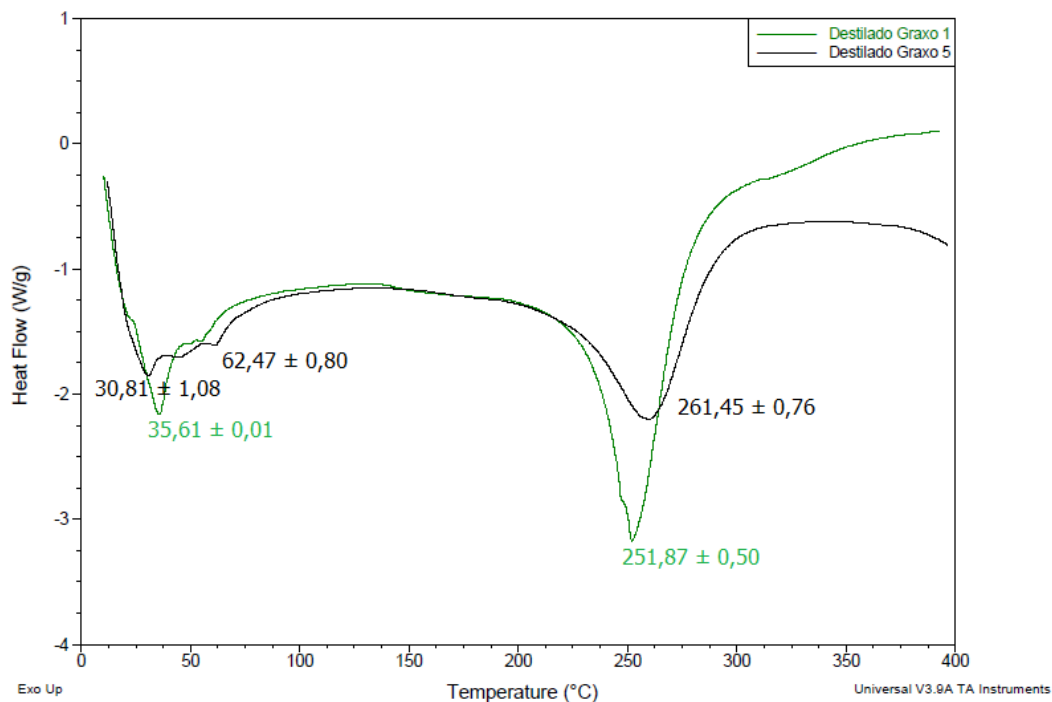


Figura 5.8. DSC dos destilados graxos do ensaio 1 (DG5) e do ensaio 3(DG5).

Esse efeito foi semelhante ao efeito da temperatura, com o aparecimento de outro pico de fusão ($62,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) em uma temperatura maior que aquela do primeiro pico. O pico de ebulição de ambas as amostras aconteceu a temperaturas próximas das temperaturas de ebulição do ácido oléico e do álcool graxo C22:0.

A Figura 5.9, traz os espectros dos destilados graxos DG1, obtido no ensaio no qual todas as variáveis estão no nível -1, DG8, obtido no ensaio no qual todas as variáveis estão no nível +1, e DG10, obtido no ensaio no qual todas as variáveis estão no nível 0 (vide Tabela 5.10).

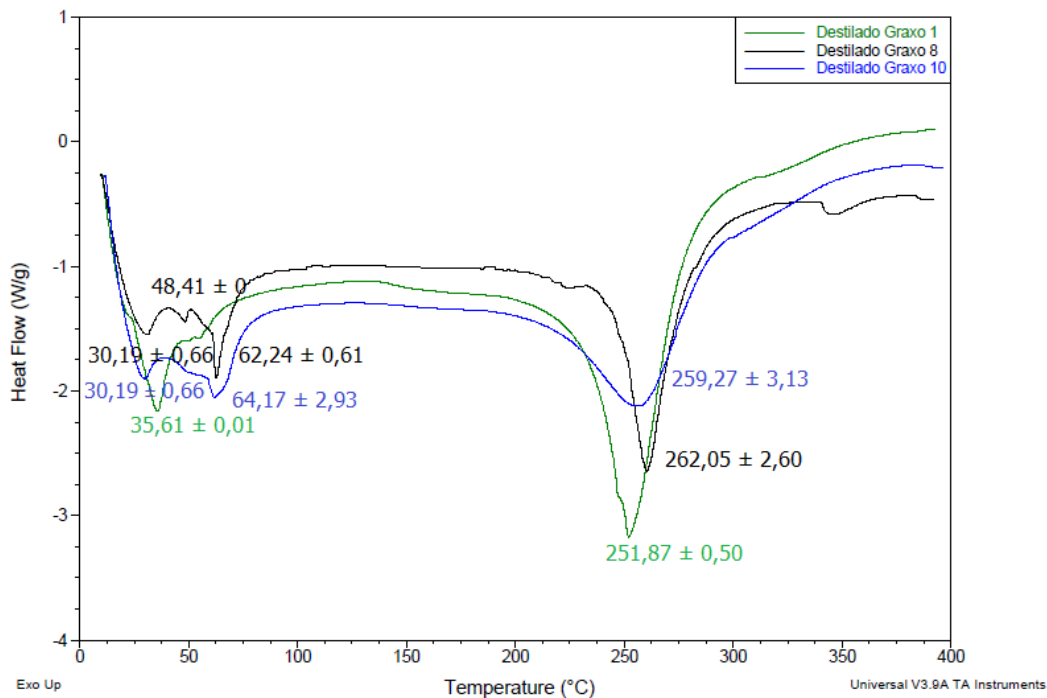


Figura 5.9. DSC dos destilados graxos do ensaio 1 (DG1), do ensaio 8(DG8) e do ensaio 10 (DG10).

Analisando os resultados, pode-se observar que o aumento concomitante dos níveis das três variáveis independentes gerou o aparecimento de mais picos de fusão, sendo um pico no ensaio 1 a 35,6 °C, dois picos no ensaio 10 a 30,2 °C e 64,2 °C e três picos no ensaio 8 a 30,2 °C, 48,4 °C e 62,2 °C. Em relação ao pico de ebulição, o efeito concomitante foi de aumentar a temperatura deste pico, de 251,9 °C no ensaio 1, para 259,3 °C no ensaio 10 e, finalmente, 262,0 °C no ensaio 8, evidenciando a volatilização de compostos mais voláteis.

Para uma melhor visualização, a Tabela 5.10 traz os valores encontrados para os picos de fusão e ebulição a 0,03 bar para as amostras avaliados neste trabalho.

Tabela 5.10. Temperaturas médias dos picos de fusão e ebulição a 0,03 bar obtidas nos espectros do DSC.

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis codificadas				
	X ₁	X ₂	X ₃	T(°C)	vazão de vapor de arraste (ml/min)	Tempo de <i>stripping</i> (min)	T _{pc} (fusão) ^a (°C)	T _{pc} (ebulição) ^b (°C)
1	-1	-1	-1	260	2,25	120	35,6 ± 0,01	251,9 ± 0,5
2	+1	-1	-1	286	2,25	120	36,7 ± 0,01; 58,7 ± 1,4	255,3 ± 1,0
3	-1	+1	-1	260	6,75	120	29,8 ± 0,6	259,4 ± 0,6
5	-1	-1	+1	260	2,25	180	30,8 ± 1,1; 62,5 ± 0,8	261,4 ± 0,8
8	+1	+1	+1	286	6,75	180	30,2 ± 0,7; 48,4 ± 0; 62,2 ± 0,6	262,1 ± 2,6
10	0	0	0	273	4,5	150	30,2 ± 0,7; 64,2 ± 2,9	259,3 ± 3,1

^a Temperatura de pico associada a fusão; ^b Temperatura de pico associada a ebulição a 0,03 bar.

5.2.8. EASI-MS

A técnica de EASI-MS foi utilizada numa tentativa de identificar os possíveis ácidos graxos presentes. Os picos aparecem em sinais de maior intensidade ou de menor intensidade obtidos no espectro com a razão massa/carga através da massa molar. Sendo assim, o tamanho dos picos não está relacionado à concentração de um composto, mais sim à quantidade de íons formados durante a análise. De acordo com Fernandes et al. (2012), os ácidos graxos insaturados tem maior dificuldade de ionização da molécula e menor ou nenhum sinal é obtido pelo espectro. Mesmo assim, foi possível a identificação do ácido oléico nas amostras. Ressalta-se que esta técnica não tem se mostrado adequada para a identificação de álcoois graxos e de ésteres de ceras, de acordo com Simas et al. (2010). Ressalta-se também a dificuldade de técnicas para análises de ceras.

As Figuras 5.10 A e B mostram o perfil químico obtido para os destilados graxos que continham o maior teor de acidez (DG2) e o menor teor de acidez (DG5) (vide Tabela 5.2) usando a técnica EASI-MS (*Easy Ambient Sonic-spray Ionization*) no modo negativo, onde cada molécula perde um íon.

Nas amostras dos destilados graxos DG2 e DG5 (Figura 5.10), foi possível identificar os picos referentes aos ácidos graxos palmítico (C16:0, m/z 255), oléico (C18:1, m/z 281), linoléico (C18:2, m/z 279), araquidônico (C20:0, m/z 311), behênico (C22:0, m/z 339) e lignocérico (C24:0, m/z 367). Os picos dos ácidos palmítico, oléico e linoléico foram identificados por Simas et al. (2010), utilizando a mesma técnica EASI-MS, para caracterização instantânea dos óleos de andiroba e castanha-do-Pará.

A técnica EASI-MS permitiu a confirmação da presença dos ácidos graxos palmítico e oléico, apontados pela análise dos espectros do DSC, e dos ácidos graxos de cadeia mais longa, como o behênico e lignocérico, apontados pela literatura (ORTHOEFER, 2005; YOON e RHEE, 1982) como presentes nos ésteres de ceras do óleo de farelo de arroz.

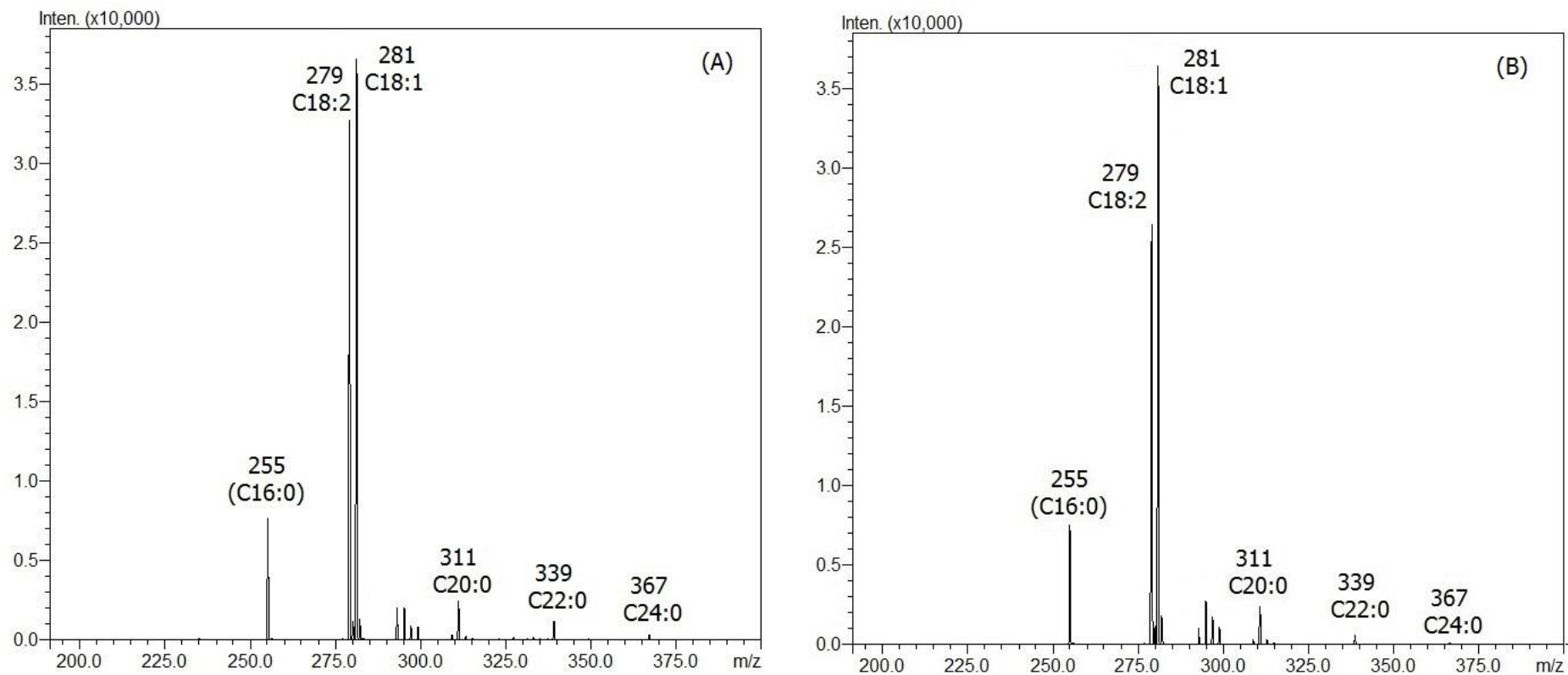


Figura 5.10. Espectros obtidos usando EASI-MS para os destilados graxos dos ensaios 2 (A) e 5 (B).

5. CONCLUSÃO

As três amostras de resíduo da deceragem do óleo de farelo de arroz cedida pela IRGOVEL apresentaram teores de cera bruta bastante distintos e foi necessária a obtenção de um blend de duas amostras, sendo uma terceira descartada.

O desenvolvimento do trabalho experimental enfrentou desafios com o manuseio do desodorizador, devido a quebra de peças de vidro, além das dificuldades na execução das análises químicas inicialmente propostas para este projeto.

De uma maneira geral, o estudo revelou a formação de ácidos e álcoois graxos a partir do resíduo da etapa de deceragem do óleo de farelo de arroz. No entanto, os valores de conversão dos ésteres de ceras em ácidos e álcoois graxos foram bastante baixos (inferiores a 1,5%). Assim, conclui-se que o uso do resíduo da etapa de deceragem processado sob condições semelhantes à desacidificação por via física gerou pouco produto final. É provável que esse resultado foi consequência da baixa solubilidade da água (reagente da reação de desesterificação) no líquido sob as condições selecionadas. Estudos subsequentes poderiam verificar a influência de diferentes injetores de vapor e da pressão do sistema. Mesmo assim, os valores das constante de reação (k) experimentais foram bem superiores aqueles estimados pela equação de Tubaileh et al. (2002b).

Os resultados experimentais e sua posterior análise estatística foram bastante satisfatórios, evidenciando os efeitos das variáveis previamente selecionadas na formação de ácidos graxos e álcoois graxos a partir do resíduo da etapa de deceragem do óleo de farelo de arroz. Foi verificado que a vazão de vapor não exerce influencia significativa quando analisada separadamente. Contudo, o efeito combinado com as outras duas variáveis independentes, temperatura da camisa de aquecimento e tempo de *stripping* foram significativos a 95 % de confiança.

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho permitiu a identificação das bandas características para ésteres graxos nas amostras de cera inicial e final, e para ácidos graxos e álcoois graxos nos destilados graxos.

A técnica de calorimetria exploratória diferencial exploratória permitiu identificar picos de fusão e ebulição nas amostras dos destilados, que variaram de acordo com as variáveis independentes.

Os perfis químicos utilizando a técnica EASI-MS em duas amostras de destilado também contribuíram para uma melhor caracterização das amostras obtidas pelo processo, uma vez que foi possível identificar os ácidos graxos presentes. Infelizmente, a técnica não é adequada para a identificação de ésteres de ceras e álcoois graxos, porém é bastante útil para a identificação de ácidos graxos.

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- ❖ Estudar a desesterificação do resíduo da etapa da deceragem do óleo de farelo de arroz a pressão atmosférica.
- ❖ Estudar a desesterificação do resíduo da etapa da deceragem do óleo de farelo de arroz utilizando diferentes configurações de injetores de vapor de arraste para melhorar o contato entre a água e a cera.
- ❖ Estudar a desesterificação do resíduo da etapa da deceragem do óleo de farelo de arroz na presença de um composto químico que diminua o coeficiente de atividade da água.
- ❖ Desenvolver metodologias analíticas para álcoois e ceras.
- ❖ Estudar a desesterificação do resíduo da etapa da deceragem de outros óleos vegetais.

6. BIBLIOGRAFIA

ABIOVE (Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais). Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível na Internet: <http://www.abiove.com.br>. Acesso em abril/2012.

ABOISSA. Empresa Aboissa de Óleos Vegetais. **Farelo e óleo de arroz**. Disponível em: <http://www.aboissa.com.br/arroz/index.htm>. Acesso em: 04 maio. de 2011.

AGROFOLHA: Carnaúba resiste ao domínio do sintético. **Folha de São Paulo**, São Paulo, 16 de maio de 2000., p. f1, f4, Disponível em: <http://www1.folha.uol.com.br>. Acesso em 2012.

ALBERICI, R.M. *et al.* Ambient mass spectrometry: bringing MS into the “real world”. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 398, n.1, p. 265-294, 2010.

ARAUJO, S. C.; KAWANO, Y. Espectro no Infravermelho Próximo de Polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 4, p. 213-221, 2001.

ALBUQUERQUE, M.L.S.; GUEDES, I.; ALCANTARA Jr., P.; MOREIRA, S.G.C. Infrared absorption spectra of Buriti (*Mauritia flexuosa L.*) oil. – **Vibrational Spectroscopy** 33 (2003) 127 – 131.

AMATO, G. W., PINKOSKI, P. I., OLIVERAS, L. Y., PFINGSTAG, A. R. & GUINDANI, A. C. Cor na Parbolização do Arroz. Editora CIENTEC, Porto Alegre, 1990.

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

ANVISA. Resolução de Diretoria Colegiada – RDC N°. 270. [Online], Disponível em <http://www.anvisa.gov.br> [Acesso em Abril 2013].

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

BALESTRACCI, D. & BLUE CROSS and BLUE SHIELD OF MINNESOTA, J. - **Quality Improvement: Data “Sanity”:** Statistical Thinking Applied to Everyday Data , *2nd Edition, 2000.*

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. - **Como fazer experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**, Unicamp, 2007.

BILIADERIS C.G. Differential scanning calorimetry in food research. **Food Chemistry**, v.10 (1983) 239–265.

BOENSCH R; NACKENHEIM (DE); NOWECK K; BRUNSBUETTEL (DE). Production of fatty alcohols from oils and fats, involves hydrolysis with steam, esterification of the fatty acid with fatty alcohol from the process and hydrogenation of the wax ester on a special solid-bed catalyst. Patente n° US 2011/0054225 A1, Mar. 3, 2011.

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

CARVALHO, J.L.V. de; VIEIRA, N.R. de A. A cultura do arroz no Brasil: usos alternativos. Santo Antônio de Goiás: **Embrapa Arroz e Feijão**, 1999. p.605-621.

CERIANI, R. ; GANI, R. ; LIU, Y.A. . Prediction of vapor pressure and heats of vaporization of edible oil/fat compounds by group contribution. **Fluid Phase Equilibria**, v. 337, p. 53-59, 2013.

CERIANI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Predicting Vapor-Liquid Equilibria of Fatty Systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 215, p. 227-236, 2004.

CERIANI, R.; MEIRELLES, A.J.A. Simulação Computacional do Refino Físico de Azeite de Oliva: Quantificação da Degradação de Ceras Naturais e Avaliação da Qualidade Final do Produto. In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Santos, 2006.

CERIANI, R. Simulação Computacional de Processos de Desodorização e Desacidificação de Óleos Vegetais. Tese de Doutorado – FEA/UNICAMP, 2005.

COATES J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. **In Encyclopedia of Analytical Chemistry** R.A. Meyers (Ed.) pp. 10815–10837 John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000.

CUEVAS, M. S. Solubilidade De Compostos Minoritários Do Óleo De Farelo De Arroz Em Solventes Orgânicos Experimentais E Modelagem De Orgânicos: Determinação De Dados Modelagem. Dissertação de mestrado – FEA/UNICAMP, 2010.

DANIELSKI, L.; ZETZL, C.; HENSE, H.; BRUNNER, G. A process line for the production of raffinated rice oil from rice bran. **J. Supercrit. Fluids**, v.34, p. 133–141, 2005.

DASS, C. Basics of Mass Spectrometry. In: DASS, C. **Fundamentals of Contemporary Mass Spectrometry**. John Wiley & Sons, 2007, p. 3-14.

DECAP, P., BRAIPSON-DANTHINE, S., VANBRABANT, B., DE GREYT, W., DEROANNE, C., 2004. Comparison of steam and nitrogen in the physical deacidification of soybean oil. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 81, 611–617.

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

DECKERE, E.A.M. & KORVER, O. Minor constituents of Rice bran oil as functional foods. **Nutrition Reviews**, v.54, n.11, p.120S-126S, 1996.

FERNANDES, A.M.A.P.; TEGA, D.U.; JARA, J.L.P.; CUNHA, I.B.S.; SÁ, G.F.; DARODA, R.J; EBERLIN, M.N.; ALBERICI, R.M. Free and Total Glycerin in Biodiesel: Accurate Quantitation by Easy Ambient Sonic-Spray Ionization Mass Spectrometry. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 5, p. 3042-3047, 2012.

FIORINI, E. J. **Fourier Transform Infrared Spectroscopy**, UEC, 2000.

GANDRA K. M. Obtenção e caracterização de cera de cana-de-açúcar e suas frações. Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Alimentos - FEA/UNICAMP, 2006.

GRAF, E. Antioxidant potencial of ferulic acid. **J. Free Radical Biol. Med.**, v.13, p.435-448, 1992.

GUNSTONE, F.D. Vegetable Oils In: SHAHIDI, F. (Org.) **Bailey's Industrial Oil & Fat Products** 6^a ed. v.1, John Wiley & Son, New York, p.213-268, 2005.

HAMILTON, R. J. Analysis of Waxes. In: HAMILTON, R. J. **Waxes: Chemistry, Molecular Biology and Functions**. Dundee: Oily Press, 1995. Chap.6, p.311- 342.

HADDAD, R.; SPARRAPAN, R.S.; KOTIAHO, T.; EBERLIN, M.N. Easy Ambient Sonic-Spray Ionization-Membrane Interface Mass Spectrometry for Direct Analysis of Solution Constituents. **Analytical Chemistry**, v. 80, n. 3, p. 898-903, 2008.

IRGA - Instituto Rio Grandense do Arroz. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: <<http://www.irga.rs.gov.br>>. Acesso em novembro/2011.

IRGOVEL. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível na Internet: <http://www.irgovel.com.br>. Acesso em junho/2012.

JAMES, W. R. **Undergraduate Instrumental Analysis**. Marcel Dekker. INC.1987 cap5.

JORNALCANA: Oxiteno vai produzir álcoois graxos. **Gazeta Mercantil**, publicado em julho de 2013. Disponível em: http://jcana.info/news_print.php?id_news=22932. Acesso em: julho de 2013.

JULIANO, B. O. Rice: Chemistry and Technology, 2nd Ed. St. Paul, Minn., USA: **American Association of Cereal Chemists**, 1985.

KANYA T. C. S., RAO L. J., SASTRY M.C. S. Characterization of wax esters, free fatty alcohols and free fatty acids of crude wax from sunflower seed oil refineries. **Food Chemistry** 101 (2007) 1552–1557.

KIM, J. Wax Extraction and Characterization from Full-Fat and Defatted Rice Bran. Tese de Doutorado, Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, 2008.

KRISHNA, A.G.G. Influence of viscosity on wax settling and refining loss in rice bran oil. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.70, n.9, p.895-898, 1993.

LI, S.; PARISH, E. J. The chemistry of waxes and sterols. In: AKOH, C.; MIN, D. B. **Food Lipids - Chemistry, Nutrition, and Biotechnology**. New York: Marcel Dekker, 1998. Chap. 4, pp. 89-114.

MARRERO, J. & GANI, R. Group-contribution based estimation of pure component properties. **Fluid Phase Equilib.**, v. 183, p.183-208, 2001.

MARTINČIČ, V.; GOLOB, J.; DE GREYT, W.; VERHÉ, R.; KNEZ, S.; VAN HOED, V.; ŽILNIK, L.F.; POTOČNIK, K.; HRAŠ, A.R.; AYALA, J.V. Optimization of industrial-scale deodorization of high-oleic sunflower oil via response surface methodology, **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 110, p. 245–253, 2008.

MATRICARDE FALLEIRO, R. M.; SILVA, L. Y. A.; MEIRELLES, A. J.A; KRÄHENBÜHL, M. A. Vapor pressure data for fatty acids obtained using an adaptation of the DSC Technique. **Thermochimica Acta** 547 (2012) 6– 12 (2012).

McCASKILL, D.R and ZHANG, F. Use of rice bran oil in foods. **Food Technology**, v. 53, n.2, p. 50-53, 1999.

MEZOUARI, S.; KOCHHAR, S. P.; SCHWARZ, K.; EICHNER, K. Effect of dewaxing pretreatment on composition and stability of rice bran oil: Potential antioxidant activity of wax fraction. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, v. 108, p. 679-686, 2006.

MICHAEL ESKIN, N.A., MCDONALD, B.E., PRZYBYLSKI, R.,MALCOLMSON, L.J., SCARTH, R., MAG. T., WARD, K., ADOLPH, D. Canola Oil. In: HUI, Y.H. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 5 ed., v.2, New York: John Wiley & Sons, p.1-95, 1996.

MISHRA, A., GOPALAKRISHNA, A.G., PRABHAKAR, J.V. Factors affecting refining losses in rice (*Oryza sativa* L.) bran oil. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.65, n.10, p.1605-1609, 1988.

NIST (2000). **NIST Standard Reference Database 69** - February 2000 (Release: NIST ChemistryWebbook) Disponível em: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>>Acesso em 2012.

NOWECK, K.; RIDDER, H. ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim: Verlag Chemie, v. A10, p.277-296, 1987.

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

O'BRIEN, R.D. **Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications**, (1ª ed.), Technomic Publishing Company book, 1998.

O'KEEFE, S. F. Nomenclature and classification of lipids. In: AKOH, C.; MIN, D. B. **Food Lipids - Chemistry, Nutrition, and Biotechnology**. New York: Marcel Dekker, 1998. Chap. 1, pp. 1-36.

ORTHOEFER, F. T. Rice Bran Oil. In: **Bailey's Industrial Oil & Fat Products** SHAHIDI, F. (6º ed.), New Jersey, John Wiley & Sons, v. 2, cap. 10, p.465-489, 2005.

ORTHOEFER, F.T. Rice bran oil: healthy lipid source. **Food Technology**, n.50, p. 62-64, 1996a.

ORTHOEFER, F.T. Vegetables Oils In: HUI, Y.H. (Org.) **Bailey's Industrial Oil & Fat Products** (5ªed.), v.1, New York, John Wiley & Son, p.19-43, 1996b.

OXITENO, Disponível em: <http://www.oxiteno.com.br/unidades-industriais.html>. Acesso em: julho de 2013.

PAIXÃO, A. L. Obtenção de Concentrado de Álcoois Graxos de Cadeia Longa a Partir de Cera de Cana de Açúcar Saponificada e Acidulada. Dissertação de Mestrado – FEA/UNICAMP, 2007.

PARÉ, J.R.J.; YAYLAYAN, V. Mass Spectrometry: and Applications Principles. In: PARÉ, J.R.J.; BÉLANGER, J.M.R. **Instrumental Methods in Food Analysis**. Elsevier Science, 1997, p. 239-266.

PARRADO, J.; MIRAMONTES, E.; JOVER, M.; GUTIERREZ, J. F.; TERÁN, L. C. DE; BAUTISTA, J. Preparation of a Rice bran enzymatic extract with potential use as functional food. **Food Chemistry**, v.98, p.742–748, 2006.

PERKINS, E. G. Nomenclature and classification of lipids. In: PERKINS, E. G. **Analysis of Fats, Oils and Lipoproteins**. Champaign: AOCS Press, 1993. Chap.1, pp.1-19.

PROPED - versão 4.1 - CAPEC/DTU

RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F. Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos: Uma estratégia Sequencial de Experimentos. Campinas: Casa do Pão Editora, 2005.

SAMPAIO, K. A., CERIANI R., SILVA S. M., TAHAM T., MEIRELLES A. J.A. Steam deacidification of palm oil. **Food and Bioproducts Processing**. n.89, p. 383-390, 2011.

SAMPAIO, K. A. Desacidificação por via física de óleo de palma: efeito da composição do óleo, das perdas de compostos nutracêuticos e cinéticas de degradação. Tese de Doutorado – FEQ/UNICAMP, 2011.

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

SHARMA, O.P., Antioxidant activity of curcumin and related compounds. **Biochem. Pharmacology**, v.25, p.1811-1812, 1976.

SILVA, L. Y. A.; MATRICARDE FALLEIRO, R. M.; MEIRELLES, A. J.A.; KRÄHENBÜHL, M. A. Determination of the vapor pressure of ethyl esters by Differential Scanning Calorimetry. **J. Chem. Thermodyn.** 43 (2011) 943–947.

SILVA, M.A.; SANCHES, C.; AMANTE, E.R. Farelo de arroz composição e propriedades. **Óleos & Grãos**, v. 10, n. 61, p. 34-42, 2001.

SILVA, S. M. Desacidificação por via física de Óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa*). Dissertação de Mestrado – FEA/UNICAMP, 2009.

SILVEIRA A. J. A. Química Organica Teórica – Universidade Federal do Paraná – ICEN (Faculdade de Química), Cap. 8, p. 136 – 149, 2010.

SIMAS, R. C.; CATHARINO R. R.; CUNHA, I. B. S.; CABRAL E. C.; BARRERA-ARELLANO D.; EBERLIN, M. N. e ALBERICI, R. M. Instantaneous characterization of vegetable oils via TAG and FFA profiles by easy ambient sonic-spray ionization mass spectrometry. **Analyst**, 2010, 135, 738–744.

SOUZA P. S. Desenvolvimento de um programa gerenciador de biblioteca de espectros e de um programa especialista para identificação de grupos funcionais de compostos orgânicos a partir de espectros de infravermelho. Tese de Doutorado – IQ/UNICAMP, 1994.

TAHAM, T. Estudo da desacidificação por via física de óleos vegetais utilizando sistemas-modelos. Dissertação de Mestrado – FEA/UNICAMP, 2009.

TERRA DE ARROZ, Disponível em:

<http://www.ufrgs.br/alimentus/terradearroz/index.htm>, acessado em 2011.

TREVISAN, M.G., GARCIA, C. M., SCHUCHARDT, U.; POPPI, R. Evolving factor analysis-based method for correcting monitoring delay in different batch runs for use with PLS: On-line monitoring of a transesterification reaction by ATR-FTIR. **Talanta**, v. 74, p. 971-976, 2008.

TUBAILEH, R.M.; GARRIDO-FERNÁNDEZ, A.; RUIZ-MÉNDEZ, M.V.; LEÓN-CAMACHO, M.; GRACIANI-CONSTANTE, E. Effects of Physical Refining on Contents of Waxes and Fatty Alcohols of Refined Olive Oil. **J. Am. Oil. Chem. Soc.**, v. 79, p. 101-104, 2002a.

TUBAILEH, R.M.; GRACIANI CONSTANTE, M.M.; LEÓN CAMACHO, M.; LÓPEZ LOPÉZ, A.; GRACIANI CONSTANTE, E. Kinetics of the Decomposition of Total Aliphatic Waxes in Olive Oil during Deodorization. **J. Am. Oil. Chem. Soc.**, v. 79, p. 971-976, 2002b.

USDA - United States Department of Agriculture. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: <<http://www.usda.gov>>. Informação de 2007/Acesso em novembro/2011.

USDA - United States Department of Agriculture. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: <<http://www.usda.gov>>. Informação de 2009/Acesso em novembro/2011.

VALI, S. R.; JU, Y.-H.; KAIMAL, T. N. B.; CHERN, Y.-T. A Process for the preparation of Food-Grade Rice Bran Wax and the Determination of Its Composition. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 82, nº 1, p. 57-64, 2005.

VIEIRA T.M.F.S. Obtenção de cera de cana-de-açúcar a partir de subproduto da indústria sucro-alcooleira: extração, purificação e caracterização. Tese de Doutorado – FEA/UNICAMP, 2003

WANG, L.; ANDO, S.; ISHIDA, Y.; OHTANI, H.; TSUGE, S.; NAKAYAMA, T. Quantitative and discriminative analysis of carnauba waxes by reactive pyrolysis-GC in the presence of organic alkali using a vertical microfurnace pyrolyzer. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 58-59, p. 525-537, 2001. Disponível na internet: www.elsevier.com/locate/jaap

YOON, S. H.; RHEE, J. S. Composition of waxes from crude rice bran oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.59, n.12, p.561-563, 1982.

ZAMBLIAZI, R. The role of endogenous lipid components on vegetable oil stability. Manitoba/Canadá, 1997. 304 f. Thesis (Doctor of Philosophy), Food and Nutritional Sciences Interdepartmental Program, University of Manitoba.

APÊNDICE 1: TRABALHO APRESENTADO ORALMENTE NO 11TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMICAL & PROCESS ENGINEERING 2-5 JUNE 2013 - MILAN, ITALY E A SER PUBLICADO NA REVISTA CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS.



VOL. 32, 2013

Chief Editors: [Sauro Pierucci](#), [Jiří J. Klemesš](#)
Copyright © 2013, AIDIC Servizi S.r.l.,
ISBN 978-88-95608-23-5; ISSN 1974-9791



Study of Fatty Acid and Fatty Alcohol Formation from Hydrolysis of Rice Bran Wax
Kelly L. Troni^a, Simone M. Silva^b, Antonio J.A. Meirelles^b, Roberta Ceriani*^a

^a Faculty of Chemical Engineering, University of Campinas (UNICAMP), Zip Code, 13083-852, Campinas, São Paulo, Brazil

^b Faculty of Food Engineering, University of Campinas (UNICAMP), Zip Code, 13083-862, Campinas, São Paulo, Brazil

rceriani@feq.unicamp.br

Rice bran wax is waste material of dewaxing process in oil refining. Dewaxing is accomplished by cooling and filtrating for separating wax from the oil to avoid turbidity in the final product. The dewaxing residue may have 20 up to 80 wt% of oil, followed by a main fraction of waxes, free fatty alcohols, free fatty acids and hydrocarbons. The wax fraction of the residue is composed by long-chain fatty alcohols esterified with long-chain fatty acids. Considering that rice bran oil has 4 – 6 wt% of wax, a large amount of this natural source of fatty compounds is undervalued. Nowecki and Rider (1987) describe a process based on hydrolysis of waxes with sodium hydroxide, followed by distillation of fatty alcohols and soap. According to best of our knowledge no work has been reported on the formation of fatty acids and alcohols from the hydrolysis of the dewaxing residue using supersaturated stripping steam under high temperatures and high vacuum. Therefore, present research work was carried out for studying the decomposition of the dewaxing residue of rice bran oil in a mixture of fatty acids and fatty alcohols under low pressure, high temperatures and the injection of stripping steam. Experiments were carried out in laboratory-scale batch equipment, loaded with the raw material and placed in an oven with controlled temperature. The independent variables were final oven temperature (°C), stripping steam flow (mL water/min) and time (h). Their effect on the production of fatty acids and alcohols were investigated following a simple factorial design (2^3 + central points). In each trial, samples were collected for the residue and distillate, and analyzed for acid value and Fourier-transform infrared (FTIR) spectra. The results showed that the

formation of free fatty acids increased for higher temperatures and longer heating times. FTIR analysis evidence the occurrence of de-esterification reaction.

1. Introduction

Narrowly defined, wax is a long-chain fatty acid esterified to a fatty alcohol, which has a high melting point and crystallizes at low pressures (Perkins, 1993). Dewaxing is accomplished by cooling and filtrating for separating wax from the oil to avoid turbidity in the final product at room temperature (Tubaileh et al., 2002a). The dewaxing residue may have 20 up to 80 wt% of oil, followed by a main fraction of waxes, free fatty alcohols, free fatty acids and hydrocarbons. Considering that wax content in rice bran oil ranges up to 6.2 wt% (Orthofer, 2005), a large amount of this natural source of fatty compounds is undervalued. In fact, wax can be decomposed by a de-esterification reaction (Figure 1) forming fatty alcohols and acids, valuable products for food and cosmetic industries.

The reaction takes place in oil (which is not an alcoholic, aqueous, or water–alcohol medium), without the use of any catalyst, at temperatures between 180 and 270 °C and under vacuum. It is reversible and it is from prime importance the removal of volatiles products to push chemical equilibrium towards products formation (Tubaileh et al., 2002b). Noweck and Ridder (1987) described a process for fatty alcohol production from natural sources based on hydrolysis of waxes with sodium hydroxide, followed by distillation of fatty alcohols and soap. Moreover, Tubaileh et al. (2002a,b) observed the degradation of fatty wax during olive oil physical refining and the volatilization of fatty alcohols and acids within these process conditions. According to best of our knowledge no work has been reported on the formation of fatty acids and alcohols from the hydrolysis of the dewaxing residue using supersaturated stripping steam under high temperatures and high vacuum. Therefore, present research work was carried out for studying the decomposition of the dewaxing residue of rice bran oil in a mixture of fatty acids and fatty alcohols under low pressure, high temperatures and the injection of stripping steam.

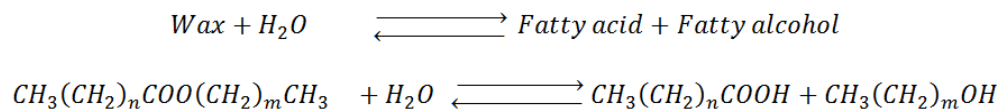


Figure 1: De-esterification reaction

2. Experimental Procedures

2.1 Material

The dewaxing residue of rice bran oil was kindly supplied by Irgovel, Indústria Riograndense de Óleos Vegetais (Brazil). It contained around 44 % of rice bran oil. Its acidity was 0.43 ± 0.01 , expressed as % of oleic acid.

2.2 Methods

Experiments were carried out in a laboratory-scale batch deodorizer (Figure 2), the same described by Sampaio et al. (2011), following a $2^3 + 3$ central points factorial design (Box et al., 1978). Factorial design has been used for investigations dealing with fatty reactive systems (Rios et al., 2012). The selected independent variables were temperature of heating jacket (260 - 286 °C), sparge steam injection (2.25 – 6.75 mL/min) and time (120 – 180 min). The response was generated acidity, expressed both in weight (g) and in percentage (in relation to initial weight).

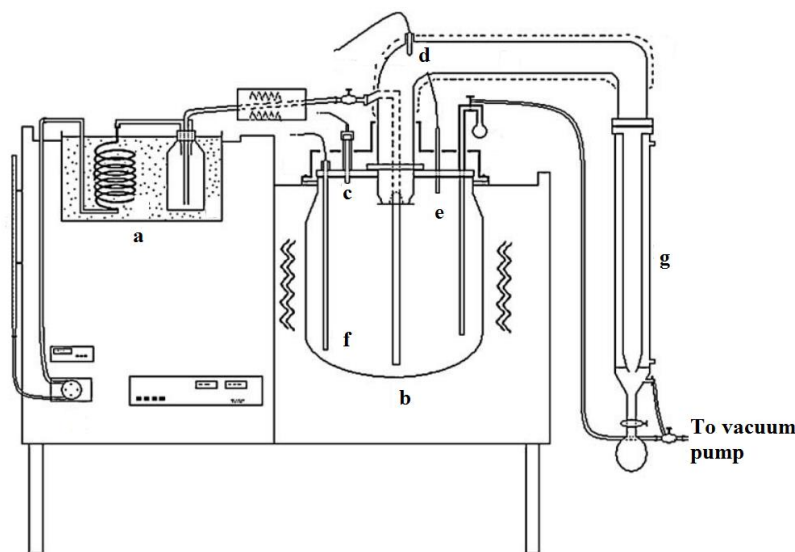


Figure 2 - Scheme of the lab-scale batch deodorizer: (a) steam formation system; (b) glass batch deodorizer; (c) digital manometer; (d,e,f) thermocouples; (g) condenser (Sampaio et al., 2011)

The batch deodorizer was loaded with 900 g of dewaxing residue and placed in an electric aluminium mantle with controlled and monitored temperature. The wax was heated under atmospheric pressure. Two thermocouples placed inside the glass deodorizer flask, allowed for a precise control of the temperature. The first one was completely covered by the wax layer (thermocouple f) and measured the wax temperature. The second one was placed 26.5 cm from the bottom (thermocouple e), and measured the temperature of the gas phase. The sparge steam injection started when the dewaxing residue temperature inside the reactor reached 70 % of the temperature of heating jackets; for instance, in case of Trial 1 (260 °C) steam injection started when dewaxing residue reached 182 °C. The reaction took place under low pressure provided by a vacuum pump (model 56, Kohl Bach, Brazil) connected to the condenser. A digital manometer measured the absolute pressure inside the deodorizer. In the end of each trial, samples of the dewaxing residue remaining in the reactor and of the distillate were collected. Free acidity of each samples were determined by titration according to IUPAC official method, adapted by Gandra (2006), using toluol and ethanol as solvents. Generated acidity was estimated using mass balance equations. Fourier-transform infrared (FTIR) spectra were obtained from an Infrared Red Spectroscopy with attenuated

total reflection (Bruker, Model Vector 22). Spectra were obtained in the region 600 – 4000 cm^{-1} and 4 cm^{-1} spectral resolution. This analysis provides information about the chemical bonds presented in a sample and it was used in this work to confirm the presence of fatty alcohols and fatty acids.

3. Results and Discussion

3.1 Tables

The conditions tested in each trial done in this work with its respective response are presented in Table 1. It was observed in all trials acidity generation, evidencing the occurrence of de-esterification reaction.

Acidity generation was low for all trials. Its lowest (0.28 %) and highest (1.47 %) values were obtained in trials 5 and 6, respectively, in which X_1 varied from -1 to +1, while X_2 and X_3 were kept constant. We believe that water volatility influenced the acidity generation, which is a hydrolysis reaction. It may be interesting to study the influence of water (de-esterification reactant) volatility in the conditions tested, varying the system pressure, and also the influence of different steam baffles to improve the contact between sparge steam and wax.

Table 1: Factorial design

Trial	Coded Variables			Real Variables			Generated Acidity	
	X_1	X_2	X_3	T(°C)	Sparge steam (mL/min) ^a	Time (min)	Weight (g)	(wt%)
1	-1	-1	-1	260	2.25	120	4.53	0.50
2	1	-1	-1	286	2.25	120	11.20	1.24
3	-1	1	-1	260	6.75	120	5.97	0.66
4	1	1	-1	286	6.75	120	4.83	0.53
5	-1	-1	1	260	2.25	180	2.57	0.28
6	1	-1	1	286	2.25	180	13.09	1.47
7	-1	1	1	260	6.75	180	8.65	0.96
8	1	1	1	286	6.75	180	10.74	1.18
9	0	0	0	273	4.5	150	8.07	0.89
10	0	0	0	273	4.5	150	7.66	0.85
11	0	0	0	273	4.5	150	7.33	0.81

^a Water flow measured by the peristaltic pump, which fed the glass batch reactor.

Experimental results were analysed using the software Statistica™ (Statsoft, v.5.5) to establish the effects of coded variables on the responses. Regression coefficients were obtained at 95 % confidence. The effects of independent variables on responses are shown at Table 2. It can be noted that only sparge steam amount was not significant, although its interaction with temperature and time was significant. Both R^2 obtained were higher than 0.996. Both temperature and time presented a positive effect, i.e. an increase in these variables leads to an increase in acidity generation. The same behaviour was observed for the interactions temperature X time, and sparge steam X time. On the other hand, the interaction temperature X sparge steam presented a negative effect, i.e. when using high

temperature, it should be used less sparge steam, and vice-versa. The effect of temperature is about 2 times higher than that of time. Time and its interactions with the other two variables have comparable effects.

Table 2: Effect of variables on generated acidity at 95 % confidence

	Generated Acidity (g) ^a			Generated Acidity (%) ^b		
	Effect	Pure error	p-value	Effect	Pure error	p-value
Mean	7.695	0.086	0.000	0.852	0.010	0.000
Temperature (°C)	4.535	0.202	0.000	0.504	0.023	0.000
Sparge steam	-0.302	0.202	0.209	-0.038	0.023	0.180
Time (min)	2.133	0.202	0.000	0.237	0.023	0.001
Temperature X sparge steam	-4.060	0.202	0.000	-0.460	0.023	0.000
Temperature X time	1.768	0.202	0.001	0.199	0.023	0.001
Sparge steam X time	2.168	0.202	0.000	0.237	0.023	0.001

^aR² = 0.997; ^bR² = 0.996.

All samples of fatty distillate and some of the wax remaining on the batch reactor were submitted to FTIR analysis. Figure 3 shows the room temperature infrared absorption spectra in the range of 600 – 3600 cm⁻¹ of the initial wax (IW), fatty distillates (FD) numbered according to trials and some of the final waxes (FW). It is possible to identify vibrations of carbonyl, carboxylic and hydroxyl groups, besides saturated aliphatic (alkyl) and unsaturated aliphatic (alkene) groups.

The assignments of vibrations followed Coates (2000). The broad band at around 3400 cm⁻¹ (band #1) that appears only in the spectra of FD5 and FD8 is assigned to the OH stretching vibration, and indicates the presence of primary alcohols in these two samples. This fact confirms the occurrence of the hydrolysis reaction in the initial wax, with the formation and volatilization of fatty alcohols, besides free fatty acids already quantified by titration. Two intense bands appear in all spectra at 2920 cm⁻¹ (band #2) and 2850 cm⁻¹ (band #3), and are due to CH₂ asymmetric and symmetric stretching vibrations, respectively. At 2350 cm⁻¹ (band #4), there is a double peak in all samples, assigned to the asymmetrical stretch of dissolved CO₂. The band at 1744 cm⁻¹ (band #5) that appears in the spectra of final waxes (FW1, FW8 and FW9) and IW is assigned to the C=O stretching vibration of the carboxylic groups in esters. The same band appears at around 1708 cm⁻¹ (band #6) for fatty acids in the spectra of fatty distillates (FD1-FD8, and CPF D). This is an important result that confirms the presence of fatty acids in the fatty distillates and of waxes (long chain fatty esters) in the waxy samples. At 1462 cm⁻¹ (band #7), there is a band in all samples, which is assigned to CH₂ scissors deformation vibration. Several bands are observed in the range of 800 – 1400 cm⁻¹ for all samples, and are assigned to CH₂ vibrations (wagging and twisting). The band at 719 cm⁻¹ (band #8), which is also observed in all spectra, is assigned to the CH₂ rocking mode and, when appearing together with the other CH₂ vibrations, is an indicative of the presence of long-chain linear aliphatic structure.

It is interesting to understand why only in the spectra of FD5 and FD8 it was evidenced the presence of fatty alcohols. In trial 5, the lowest value of acidity generation was observed. Considering that this trial lasted 180 min, a possible explanation is that the acidity generated was totally vaporized and, in this way, the generated fatty alcohols could also be volatilized without competition. Trial 8 also lasted 180 min, and in this case, temperature was at its highest value. More acidity and fatty alcohols were generated, but were also more volatile. In this case, a comparable explanation could be referred.

4. Conclusions

The experimental results show that the de-esterification reaction occurs in a low extension under tested conditions, i.e. high temperatures, low pressure and sparge steam injection, reaching up to 1.5 wt% of generated acidity. The independent variable amount of sparge steam was not significant according to statistical analysis. However, its interaction with temperature and time were significant. FTIR analysis demonstrates the presence of alcohols and acids in fatty distillates, evidencing the occurrence of de-esterification reaction. For further works, it should be studied the influence of water (reagent) volatility under tested conditions and the use of devices which can improve the contact area between both aqueous and fatty phases.

Acknowledgments

R. Ceriani and A.J.A. Meirelles acknowledge FAPESP (2008/56258-8; 2010/16634-0) for the financial support and CNPq (304495/2010-7; 483340/2012-0; 301999/2010-4) for financial support and their grants. S.M. Silva acknowledges CNPq (140283/2009-9) and CAPES (0099-11-2) for her scholarships. K.L. Troni acknowledges FAEPEX for her scholarship.

References

- Box, G.E.P., Hunter, W.G., Hunter, J.S., 1978, *Statistic for Experiments - An Introduction, Design, Data Analysis and Model Building*. John Wiley & Sons, New York, USA.
- Coates, J., 2000, *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*, In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Ed., Meyers. R.A., John Wiley & Sons, Chichester, UK.
- Gandra, K.M., 2006, *Production and Characterization of Sugarcane Wax and its Fractions*, M.Sc. Thesis, University of Campinas, Campinas (in Portuguese).
- Noweck, K., Ridder, H., 1987, *Fatty alcohols*, vol. A10: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Ed. Gerhartz, W., Verlag Chemie, Weinheim, Germany.
- Orthofer, F.T., 2005, *Rice bran oil*, vol. 2, *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Ed. Shahidi, F., John Wiley & Sons, New Jersey, USA.
- Perkins, E.G., 1993, *Analysis of Fats, Oils and Lipoproteins*, AOCS Press, Champaign, USA.
- Sampaio, K.A., Ceriani, R., Silva, S.M., Taham, T., Meirelles, A.J.A., 2011, *Steam deacidification of palm oil*, *Food Bioprod. Process.* 89, 383-390.
- Rios, L., Martinez, E., Da Silva, N., Dantas, T.S.S., Maciel Filho, R., Wolf Maciel, M.R., 2012, *Biodiesel Production by an Integrated Reactive Separation System: A Comparative Study*, *Chem Eng Trans.* 26, 255-260.
- Tubaileh, R.M., Garrido-Fernandez, A., Ruiz-Mendez, M.V., Leon-Camacho, M. Graciani-Constante, E., 2002a, *Effects of Physical Refining on Contents of Waxes and Fatty Alcohols of Refined Olive Oil*, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 79, 101-104.

Tubaileh, R.M., Constante, M.M.G., Camacho, M.L., Lopez, A.L. Constante, E.G., 2002b, Kinetics of the Decomposition of Total Aliphatic Waxes in Olive Oil during Deodorization, J. Amer. Oil Chem. Soc. 79, 971-976.