



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

---

***ESTUDOS E EXPERIMENTOS PARA A CONCENTRAÇÃO DE  
TOCOFERÓIS E FITOESTERÓIS POR MEIO  
DA DESTILAÇÃO MOLECULAR***

Patricia Fazzio Martins

Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel  
Orientadora

Prof. Dr. César Benedito Batistella  
Co-orientador

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

---

Campinas - São Paulo  
Fevereiro de 2006

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

M366e Martins, Patricia Fazzio  
Estudos e experimentos para a concentração de  
tocoferóis e fitoesteróis por meio da destilação molecular  
/ Patricia Fazzio Martins.--Campinas, SP: [s.n.], 2006.

Orientadores: Maria Regina Wolf Maciel, César  
Benedito Batistella

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Destilação molecular. 2. Vitamina E. 3. Ácidos  
graxos. 4. Óleo de soja. I. Maciel, Maria Regina Wolf.  
II. Batistella, César Benedito. III. Universidade Estadual  
de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV.  
Título.

Título em Inglês: Studies and experiments for tocopherols and phytosterols  
concentration through molecular distillation

Palavras-chave em Inglês: Molecular distillation, Tocopherols, Phytosterols, Vitamin  
E, Soya oil, Fatty acids

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora: Renato Grimaldi, Gláucia Maria Ferreira Pinto, Elenise Bannwart  
de Moraes Torres, Mário Eusébio Torres Alvarez

Data da defesa: 16/02/2006

TESE DE DOUTORADO DEFENDIDA POR PATRICIA FAZZIO MARTINS E  
APROVADA EM 16 DE FEVEREIRO DE 2006 PELA BANCA EXAMINADORA  
CONSTITUÍDA PELOS DOUTORES:

---

PROF. DRA. MARIA REGINA WOLF MACIEL  
(ORIENTADORA)

---

DR. CÉSAR BENEDITO BATISTELLA  
(CO-ORIENTADOR)

---

PROF. DR. RENATO GRIMALDI

---

PROF. DRA. GLÁUCIA MARIA FERREIRA PINTO

---

DRA. ELENISE BANNWART DE MORAES TORRES

---

DR. MARIO EUSEBIO TORRES ALVAREZ

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DE DOUTORADO EM ENGENHARIA QUÍMICA DEFENDIDA POR PATRICIA FAZZIO MARTINS E APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA EM 16 DE FEVEREIRO DE 2006.

---

PROF. DRA. MARIA REGINA WOLF MACIEL

ORIENTADORA

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus ...

Muitas pessoas colaboraram de vários modos no desenvolvimento deste trabalho. Agradeço à minha família pelo seu amor, apoio, força, compreensão e encorajamento.

Agradeço à Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel pela oportunidade de crescimento pessoal e intelectual. Sua energia, disposição, entusiasmo, otimismo, dedicação e produtividade deixaram marcas inesquecíveis em minha vida.

Ao Dr. César Benedito Batistella que me ajudou desde o começo deste projeto compartilhando sua visão e experiência, causando um impacto significativo sobre este trabalho.

À Capes pela bolsa de estudo.

Obrigada a todos os colegas do laboratório LDPS/LOPCA que compartilharam o dia-a-dia comigo, acompanhando as dificuldades, os desafios, me ajudando, me fazendo companhia. Percebi que vocês são muito especiais.

Minha gratidão aos colegas, professores e funcionários da UNICAMP e a todos os amigos que estiveram comigo neste tempo, me ajudando, me ouvindo, tentando me entender e trazendo palavras de encorajamento.

*“Pela fé, Abraão, quando chamado, obedeceu,  
a fim de ir para um lugar que devia receber por herança;  
e partiu sem saber aonde ía.” Hb11:08*

## RESUMO

Neste trabalho, foram realizados ensaios para avaliar a concentração de tocoferóis e fitoesteróis a partir do destilado desodorizado de óleo de soja (DDOS) utilizando o processo de destilação molecular. Os destilados desodorizados de óleos vegetais (DDOV) são subprodutos gerados pelas indústrias de refino de óleos vegetais, e podem ser considerados como as matérias-primas mais apropriadas para realizar a recuperação e concentração de tocoferóis e fitoesteróis porque apresentam maiores concentrações destas moléculas em relação às demais fontes naturais. Os DDOV são constituídos por diversas substâncias, entre elas, os ácidos graxos livres, fitoesteróis, tocoferóis, ésteres de fitoesteróis, hidrocarbonetos, glicerídeos e produtos da decomposição destas moléculas. Neste trabalho, os estudos e experimentos para realizar a concentração de tocoferóis e fitoesteróis foram divididos em duas classes: 1. ensaios realizados para eliminação de ácidos graxos livres (AGL), que constituem grande parte da matéria-prima (24 a 85%) e 2. ensaios realizados para eliminação de glicerídeos (di- e triglicerídeos). Para fins comparativos, a eliminação de AGL foi estudada através de duas estratégias distintas: (A) o emprego de apenas uma etapa de destilação utilizando diversas condições operacionais de temperatura do evaporador e vazão de alimentação e (B) a utilização de etapas sucessivas de destilação molecular. A eliminação de glicerídeos também foi estudada utilizando-se duas estratégias distintas, são elas: (A) A utilização do DDOS bruto e (B) o emprego do DDOS modificado quimicamente. A modificação química do DDOS envolveu a realização de uma reação de saponificação seguida de uma etapa de acidulação. Estes experimentos foram realizados com o intuito de comparar e discutir as diferentes estratégias utilizadas para concentração de tocoferóis e fitoesteróis a partir do DDOS por meio da destilação molecular. Além disso, também foi realizada neste trabalho a avaliação do simulador Dismol (Batistella, 1996) para a eliminação dos AGL do DDOS utilizando apenas uma etapa de destilação molecular e diversas condições operacionais.

## ABSTRACT

In this work, experiments were conducted in order to evaluate the concentration of tocopherols and phytosterols from soybean oil deodorizer distillate (SODD) through molecular distillation process. The vegetable oils deodorizer distillates (VODD) are byproducts generated by the industries of vegetable oil refining and can be considered as one of the raw materials more appropriated to conduct the recovery and concentration of tocopherols and phytosterols due to the higher concentrations of these molecules in comparison with other natural sources. VODD are composed by several substances, among them, free fatty acids, phytosterols, tocopherols, phytosterols esters, hydrocarbons, acylglycerols and decomposition products of these molecules. The studies and experiments to carry out tocopherols and phytosterols concentration were organized in two classes: 1. experiments performed for free fatty acids (FFA) elimination, which composed the major part of the raw material (24 a 85%), and 2. experiments carried out for acylglycerols elimination. Within the experiments developed for FFA elimination, two different strategies were conducted for comparison. They are: (A) using just one distillation step and different operating conditions of evaporator temperature and feed flow rate and (B) employing successive steps of molecular distillation. For acylglycerols elimination, two distinct strategies were used. They are: (A) using crude SODD and (B) using SODD chemically modified. The chemical preparation of the SODD involved a saponification reaction followed by an acidulation step. These experiments were performed aiming to compare and discuss different strategies that can be used for tocopherols and phytosterols concentration from SODD using molecular distillation. In addition, in this work, it was performed the validation of DISMOL (Batistella, 1996) simulator for FFA elimination using just one molecular distillation step and various operating conditions.

## SUMÁRIO

RESUMO .....	XI
ABSTRACT.....	XIII
SUMÁRIO.....	XVIII
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1 INTRODUÇÃO.....	3
1.2 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS.....	7
1.3 JUSTIFICATIVA.....	9
1.4 ORGANIZAÇÃO DESTE TRABALHO DE TESE DE DOUTORADO.....	10
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
2.1 O PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR.....	13
2.1.1 FUNDAMENTOS DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR.....	14
2.1.1.1 TEMPERATURA DE DESTILAÇÃO.....	16
2.1.1.2 TEMPO DE RESIDÊNCIA.....	19
2.1.1.2.1 REGIME DE PROCESSOS.....	19
2.1.1.2.2 PROJETO DO EQUIPAMENTO.....	20
2.1.1.3 ESTRATÉGIAS DE SEPARAÇÃO.....	24
2.1.2 APLICAÇÕES DA DESTILAÇÃO MOLECULAR.....	28

<b>2.2 O DESTILADO DESODORIZADO DOS ÓLEOS VEGETAIS.....</b>	<b>34</b>
<b>2.2.1 PROCESSO DE REFINO DO ÓLEO DE SOJA.....</b>	<b>34</b>
<b>2.2.2 COMPOSIÇÃO DO DDOV.....</b>	<b>36</b>
<b>2.3 IMPORTÂNCIA DAS MOLÉCULAS DE TOCOFERÓIS E FITOESTERÓIS.....</b>	<b>38</b>
<b>2.3.1 TOCOFERÓIS.....</b>	<b>38</b>
<b>2.3.2 FITOESTERÓIS.....</b>	<b>44</b>
<b>2.4 ESTRATÉGIAS PARA CONCENTRAÇÃO DE TOCOFERÓIS E FITOESTERÓIS.....</b>	<b>52</b>
<b>2.4.1 JUSTIFICATIVAS PARA CONCENTRAÇÃO DE TOCOFERÓIS E FITOESTERÓIS</b>	<b>52</b>
<b>2.4.2 ROTAS DE PROCESSAMENTO.....</b>	<b>54</b>
<b>2.4.2.1 PROCESSOS ENZIMÁTICOS.....</b>	<b>54</b>
<b>2.4.2.2 PROCESSOS SUPERCRÍTICOS.....</b>	<b>59</b>
<b>2.4.2.3 PROCESSOS COM MEMBRANAS.....</b>	<b>62</b>
<b>2.4.2.4 PROCESSOS QUÍMICOS E FÍSICOS.....</b>	<b>62</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>65</b>
<b>3.1 MATÉRIAS-PRIMAS.....</b>	<b>67</b>
<b>3.2 EQUIPAMENTO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR.....</b>	<b>67</b>
<b>3.2.1 FABRICANTE, MODELO, CARACTERÍSTICAS E FUNCIONAMENTO.....</b>	<b>67</b>
<b>3.2.2 SISTEMAS AUXILIARES.....</b>	<b>69</b>
<b>3.2.2.1 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO.....</b>	<b>69</b>
<b>3.2.2.2 SISTEMA DE AGITAÇÃO.....</b>	<b>70</b>
<b>3.2.2.3 SISTEMA DE COLETA.....</b>	<b>71</b>

3.2.2.4 SISTEMA PARA CONTROLE DE TEMPERATURA.....	71
3.2.2.5 SISTEMA DE VÁCUO.....	71
3.2.3 FUNCIONAMENTO.....	72
3.2.3.1 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS.....	72
3.2.3.2 AJUSTE DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO.....	72
3.2.3.3 CONDUÇÃO DOS ENSAIOS.....	73
3.3 DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS.....	74
3.3.1 ELIMINAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES.....	74
3.3.1.1 UTILIZANDO UMA ÚNICA ETAPA DE DESTILAÇÃO MOLECULAR.....	75
3.3.1.2 UTILIZANDO ETAPAS SUCESSIVAS DE DESTILAÇÃO MOLECULAR.	76
3.3.2 ELIMINAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES E GLICERÍDEOS.....	77
3.3.2.1 DDOS BRUTO.....	77
3.3.2.2 DDOS MODIFICADO QUIMICAMENTE .....	79
3.3.2.2.1 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO DDOS.....	79
3.3.2.2.2 DESTILAÇÃO DO DDOS MODIFICADO QUIMICAMENTE.	80
3.4 MÉTODOS ANALÍTICOS.....	81
3.4.1 ANÁLISE DE TOCOFERÓIS.....	82
3.4.1.1 EQUIPAMENTO E CONDIÇÕES OPERACIONAIS.....	82
3.4.1.2 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO.....	83

3.4.2 ANÁLISE DE FITOESTERÓIS.....	84
3.4.2.1 EQUIPAMENTO E CONDIÇÕES OPERACIONAIS.....	84
3.4.2.2 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO.....	85
3.4.3. ANÁLISE DE GLICERÍDEOS.....	86
3.4.3.1 EQUIPAMENTO E CONDIÇÕES OPERACIONAIS.....	86
3.2.3.2 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO.....	87
3.4.4 DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES.....	88
3.4.5 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE.....	88
3.5 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.....	89
4. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS E CONSIDERAÇÕES SOBRE OS MÉTODOS	91
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	93
4.2 FATOS OBSERVADOS DURANTE A ANÁLISE DE TOCOFERÓIS.....	95
4.3 FATOS OBSERVADOS DURANTE A ANÁLISE DE FITOESTERÓIS.....	98
5. ESTUDO DA ELIMINAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES.....	99
5.1. CONSIDERAÇÕES SOBRE A PRIMEIRA ETAPA DE DESTILAÇÃO MOLECULAR.....	101
5.2 ELIMINAÇÃO DE AGL.....	102

<b>5.2.1 UTILIZANDO APENAS UMA ETAPA DE DESTILAÇÃO MOLECULAR.....</b>	<b>103</b>
<b>5.2.1.1 ANÁLISE GERAL DO PROCESSO.....</b>	<b>103</b>
<b>5.2.1.1.1 EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO DE DESTILADO E RESÍDUO</b>	<b>103</b>
<b>5.2.1.1.2 EM FUNÇÃO DA VAZÃO DE DESTILADO E RESÍDUO.</b>	<b>104</b>
<b>5.2.1.2 ANÁLISE EM FUNÇÃO DOS AGL.....</b>	<b>110</b>
<b>5.2.1.2.1 EM FUNÇÃO DO TEOR DE AGL.....</b>	<b>110</b>
<b>5.2.1.2.2 EM FUNÇÃO DA RECUPERAÇÃO DE AGL.....</b>	<b>111</b>
<b>5.2.1.3 ANÁLISE EM FUNÇÃO DOS TOCOFERÓIS.....</b>	<b>117</b>
<b>5.2.1.3.1 EM TERMOS DE TEOR DE TOCOFERÓIS.....</b>	<b>117</b>
<b>5.2.4.2 EM FUNÇÃO DA RECUPERAÇÃO DE TOCOFERÓIS.....</b>	<b>121</b>
<b>5.2.1.4 ANÁLISE EM FUNÇÃO DOS FITOESTERÓIS.....</b>	<b>124</b>
<b>5.2.1.4.1 EM FUNÇÃO DO TEOR DE FITOSTERÓIS.....</b>	<b>124</b>
<b>5.2.1.4.2 EM FUNÇÃO DA RECUPERAÇÃO DE FITOSTERÓIS....</b>	<b>125</b>
<b>5.2.1.5 COMPARAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS.....</b>	<b>130</b>
<b>6. ESTUDO DA ELIMINAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES: OUTRAS ABORDAGENS.....</b>	<b>133</b>
<b>6.1 ANÁLISE DO PROCESSO EM FUNÇÃO DA RAZÃO D/R.....</b>	<b>135</b>
<b>6.1.1. EM RELAÇÃO AOS AGL.....</b>	<b>137</b>
<b>6.1.2 EM RELAÇÃO AOS TOCOFERÓIS.....</b>	<b>141</b>
<b>6.1.3 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS.....</b>	<b>144</b>

<b>6.2 UTILIZANDO ETAPAS SUCESSIVAS DE DESTILAÇÃO MOLECULAR.....</b>	<b>145</b>
<b>6.2.1 ANÁLISE GERAL DO PROCESSO.....</b>	<b>146</b>
<b>6.2.2 ANÁLISE DO PROCESSO EM FUNÇÃO DOS AGL.....</b>	<b>147</b>
<b>6.2.3 ANÁLISE DO PROCESSO EM FUNÇÃO DOS TOCOFERÓIS.....</b>	<b>149</b>
<b>6.3 COMPARAÇÃO DAS ESTRATÉGIAS PARA ELIMINAÇÃO DE AGL.....</b>	<b>152</b>
<b>7. ESTUDO DA ELIMINAÇÃO DE GLICERÍDEOS DO DDOS.....</b>	<b>157</b>
<b>7.1 A PARTIR DO DDOS BRUTO.....</b>	<b>157</b>
<b>7.1.1 ANÁLISE GERAL DO PROCESSO.....</b>	<b>158</b>
<b>7.1.2 ANÁLISE DO PROCESSO EM FUNÇÃO DOS AGL.....</b>	<b>158</b>
<b>7.1.3 ANÁLISE DO PROCESSO EM FUNÇÃO DOS TOCOFERÓIS.....</b>	<b>160</b>
<b>7.1.4 ANÁLISE DO PROCESSO EM FUNÇÃO DOS FITOESTERÓIS.....</b>	<b>161</b>
<b>7.2 A PARTIR DO DDOS MODIFICADO QUIMICAMENTE .....</b>	<b>162</b>
<b>7.2.1 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA MATÉRIA-PRIMA.....</b>	<b>162</b>
<b>7.2.2 DESTILAÇÃO MOLECULAR.....</b>	<b>165</b>
<b>7.3 COMPARAÇÃO DAS ESTRATÉGIAS PARA ELIMINAÇÃO DE GLICERÍDEOS.....</b>	<b>170</b>
<b>7.4 COMPARAÇÃO DAS ESTRATÉGIAS PARA CONCENTRAÇÃO DE TOCOFERÓIS E FITOESTERÓIS .....</b>	<b>172</b>

<b>8. SIMULAÇÃO DA ELIMINAÇÃO DE AGL DO DDOS.....</b>	<b>175</b>
<b>8.1 O SIMULADOR DISMOL.....</b>	<b>177</b>
<b>8.2 MODELAGEM MATEMÁTICA DO DESTILADOR DE FILME DESCENDENTE</b>	<b>178</b>
<b>8.2.1. PERFIL DE VELOCIDADE.....</b>	<b>179</b>
<b>8.2.2 TAXA DE EVAPORAÇÃO DA SUPERFÍCIE NO VÁCUO.....</b>	<b>181</b>
<b>8.2.3 PERFIL DE TEMPERATURA NA CAMADA LÍQUIDA.....</b>	<b>182</b>
<b>8.2.4. PERFIL DE CONCENTRAÇÃO NA CAMADA LÍQUIDA.....</b>	<b>183</b>
<b>8.2.5. COMPOSIÇÃO LOCAL DO DESTILADO.....</b>	<b>184</b>
<b>8.2.6. FATOR DE SEPARAÇÃO LOCAL.....</b>	<b>185</b>
<b>8.2.7. RESOLUÇÃO NUMÉRICA DO SISTEMA DE EQUAÇÕES.....</b>	<b>185</b>
<b>8.2.8. ALGORÍTMO .....</b>	<b>186</b>
<b>8.3 METODOLOGIA.....</b>	<b>186</b>
<b>8.4 RESULTADOS.....</b>	<b>188</b>
<b>9. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>195</b>
<b>10. BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>207</b>

## NOMENCLATURA

AGL	- Ácidos Graxos Livres
D	- Corrente de destilado
DG	- Diglicerídeos
DDOC	- Destilado desodorizado do óleo de canola
DDOG	- Destilado desodorizado do óleo de girassol
DDOP	- Destilado desodorizado do óleo de palma
DDOS	- Destilado desodorizado do óleo de soja
DDOV	- Destilado desodorizado de óleo vegetal
EF	- Ésteres de fitoesteróis
F	- Fitoesteróis
MG	- Monoglicerídeos
R	- Corrente de resíduo
T	- Tocoferóis
T3	- Tocotrienóis
TG	- Triglicerídeos

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

## **1.1 INTRODUÇÃO**

Existe um expressivo interesse em relação ao isolamento de substâncias naturais que possam ser utilizadas como ingredientes em produtos alimentícios, cosméticos e farmacêuticos. Nos últimos anos, esse interesse pode ser constatado através do aumento da comercialização dos nutracêuticos, cujo mercado mundial em 2000 foi estimado em até \$60 bilhões (Hardy, 2000).

Essa tendência do mercado reflete a conscientização e a preocupação crescente do consumidor com relação à melhoria da qualidade de vida através do consumo de produtos mais saudáveis, que proporcionem maiores benefícios à saúde humana e atuem no controle e na prevenção de doenças.

Entre as substâncias naturais de interesse industrial, capazes de serem utilizadas como ingredientes de alimentos, cosméticos e fármacos, pode-se mencionar, por suas características, os tocoferóis e os fitoesteróis. Estas substâncias já têm sido incorporadas em produtos disponíveis no mercado como: margarinas, óleos vegetais, cremes, xampus, e sabonetes, fato que evidencia a grande gama de aplicações e a importância destas moléculas.

Os tocoferóis possuem propriedades vitamínica e antioxidante relacionadas à prevenção de enfermidades como o câncer, doenças cardiovasculares e cataratas (Stampfer *et al.*, 1993; Eitenmiller e Landen, 1999). Além disso, estas moléculas podem substituir os antioxidantes sintéticos, como o BHT (butil hidroxitolueno), BHA (butil hidroxianisol), e TBHQ (terc butil hidroquinona), largamente utilizados pela indústria de alimentos para retardar e prevenir a deterioração oxidativa dos seus produtos (Andrikopoulos *et al.*, 1991).

Os fitoesteróis atuam na redução dos níveis de colesterol plasmático (LDL), são utilizados como matéria prima para produção de corticóides, contraceptivos, hormônios sexuais, diuréticos, vitamina D (Sonntag, 1985) e como emulsificantes em cosméticos (Abidi, 2001).

A matéria prima utilizada industrialmente para a recuperação tanto dos tocoferóis quanto dos fitoesteróis é conhecida como destilado desodorizado dos óleos vegetais, DDOV (Hirota *et al.*, 2003).

O DDOV é um subproduto gerado pela indústria de refino de óleos vegetais comestíveis (soja, girassol, algodão e canola) durante uma etapa do processo denominada desodorização. A desodorização tem a função de retirar os componentes voláteis e que conferem sabor e odor desagradáveis ao óleo. Este processo, entretanto, apesar das melhorias que têm sido realizadas, inevitavelmente, também retira do óleo os tocoferóis e os fitoesteróis, produzindo uma corrente efluente considerada um valioso subproduto, e cujo valor comercial varia em função do seu teor de tocoferóis e fitoesteróis (Verleyen *et al.*, 2001).

O DDOV pode ser considerado como a matéria prima mais apropriada para realizar a recuperação e concentração de tocoferóis e fitoesteróis porque apresenta concentrações superiores destas moléculas em relação aos óleos vegetais e demais produtos naturais. O DDOV proveniente do refino de óleo de soja, por exemplo, contém cerca de 10% de tocoferóis (Hirota *et al.*, 2003) enquanto o óleo de soja apresenta cerca de 0,1% (Lampi *et al.*, 2002). Neste caso, o teor de tocoferóis no DDOV chega a ser cem vezes superior com relação ao encontrado no óleo de soja.

Para que os tocoferóis e fitoesteróis possam ser incorporados em qualquer produto como ingredientes, é necessário que, primeiramente, estas substâncias sejam extraídas das matérias-primas. Desde o final dos anos 40 (Trent, 1947), pesquisadores têm se empenhado no estudo e desenvolvimento de técnicas e metodologias para realizar a concentração de tocoferóis e fitoesteróis a partir do DDOV, entretanto, a perspectiva de desenvolver novos processos e aperfeiçoar os já estabelecidos, ainda motivam os estudos nesta área. É desejável, por exemplo, a substituição dos processos de extração que utilizam solventes tóxicos tanto por questões de segurança alimentar, se a substância for isolada para fins alimentícios, como pela preocupação com o meio ambiente.

Além disso, os tocoferóis e fitoesteróis não podem ser submetidos aos processos convencionais de separação, como a destilação, pois parte deste material se degrada termicamente durante a separação. Aliás, essa é uma das preocupações que envolvem o processamento de substâncias naturais para que os componentes ativos presentes no material de origem sejam preservados durante toda a elaboração do produto final.

A destilação molecular, assim como a extração com fluido supercrítico e a separação por membranas, é um dos processos de separação alternativos com potencialidade para ser aplicado na recuperação e concentração de moléculas de alto peso molecular e termicamente sensíveis, como os tocoferóis e fitoesteróis.

Por utilizar condições de operação amenas e pequeno tempo de residência, o processo de destilação molecular minimiza a degradação térmica do material em questão. Além disso, por não fazer uso de solventes, revela-se como uma promissora e atraente opção tecnológica para o aproveitamento do DDOV para recuperação das moléculas de tocoferóis e fitoesteróis.

Dessa forma, o presente trabalho pretende contribuir com o estudo e o desenvolvimento de novas metodologias para realizar a concentração de tocoferóis e fitoesteróis, estudando a aplicação do processo de destilação molecular ao DDOV. Os tocoferóis e fitoesteróis apresentam pesos moleculares e pressões de vapor muito similares, por isso, espera-se obter uma mistura rica nestes dois componentes através da destilação molecular.

Neste trabalho serão avaliados: - a utilização de uma única etapa de destilação para realizar a remoção de ácidos graxos livres (AGL) do DDOV; - a utilização de etapas consecutivas de destilação para realizar a remoção de ácidos graxos livres do DDOV; - a utilização de etapas consecutivas de destilação para realizar a remoção de ácidos graxos livres e glicerídeos do DDOV; - a utilização de etapas consecutivas de destilação para realizar a remoção de ácidos graxos livres e glicerídeos do DDOV quimicamente modificado e, finalmente, - a simulação da eliminação dos ácidos graxos livres do DDOV.

A maioria dos processos desenvolvidos para concentração de tocoferóis e fitoesteróis publicados na literatura envolve uma etapa de preparação química da matéria-prima a fim de facilitar a separação dos componentes. Assim sendo, pretende-se comparar os resultados obtidos para concentração de tocoferóis e fitoesteróis sem a preparação da matéria-prima com os resultados obtidos com a matéria-prima quimicamente modificada.

Além disso, a avaliação do simulador DISMOL para eliminação de AGL (ácidos graxos livres) também contribuirá para o estudo e desenvolvimento de novas metodologias para realizar a concentração de tocoferóis e fitoesteróis.

Este trabalho também pretende contribuir com as próprias indústrias nacionais de refino de óleos vegetais que, atualmente, exportam o DDOV para os EUA, Japão e Inglaterra, pois não possuem tecnologia para processar e promover o aproveitamento deste recurso (Wolf Maciel, 2001). A produção de concentrados que possam ser comercializados e exportados com maior valor agregado é um importante avanço para a economia nacional.

## 1.2 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS

O objetivo geral desta tese de doutorado é avaliar o processo de destilação molecular para recuperação e concentração de tocoferóis e fitoesteróis a partir de um subproduto da indústria de refino de óleos vegetais, conhecido como destilado desodorizado do óleo de soja, DDOS.

Os objetivos específicos compreendem a:

- 1) Obtenção da matéria-prima (DDOS) nas indústrias de refino de óleos.
- 2) Caracterização do DDOS com relação ao teor de tocoferóis, fitoesteróis, ácidos graxos livres e glicerídeos, que constituem os principais componentes desta matéria-prima e cujos teores influenciam diretamente no processo de destilação molecular.
- 3) Aplicação do processo de destilação molecular sem a realização de qualquer pré-tratamento químico do DDOS e sem a introdução de solventes e reagentes ao processo para realizar a eliminação de AGL, que são os componentes presentes em maiores quantidades na matéria-prima.
- 4) Variação das condições operacionais de vazão de alimentação e temperatura do evaporador para estudar o comportamento da remoção de ácidos graxos livres em função das condições operacionais utilizadas no processo de destilação molecular.

5) Aplicação de etapas sucessivas de destilação molecular para realizar a eliminação de AGL e comparar os resultados obtidos com aqueles obtidos com uma única etapa de destilação (item 4).

6) Aplicação de etapas sucessivas de destilação molecular ao DDOS para eliminação tanto de AGL quanto de glicerídeos sem nenhuma modificação química da matéria-prima.

7) Aplicação do processo de destilação molecular ao DDOS para eliminação de AGL e glicerídeos com a modificação química da matéria-prima.

8) Caracterização das correntes oriundas do processo de destilação molecular, destilado e resíduo, com relação ao teor de tocoferóis, fitoesteróis e ácidos graxos livres.

9) Levantamento dos perfis de concentração de tocoferóis, fitoesteróis e ácidos graxos livres em função da temperatura do evaporador e da vazão de alimentação, razão destilado/resíduo ou etapas de destilação para avaliação do processo de destilação molecular.

10) Comparação e definição, a partir dos resultados obtidos, das melhores condições e seqüências operacionais para realizar a concentração de tocoferóis e fitoesteróis.

### 1.3 JUSTIFICATIVA

O Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS), sob a coordenação da Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel, pode ser considerado hoje como laboratório de referência no Brasil na área de destilação molecular, tanto nos desenvolvimentos teórico-computacionais quanto experimentais.

Os trabalhos nesta área foram iniciados com a modelagem dos destiladores moleculares centrífugo e de filme descendente por Batistella (1996), e os modelos propostos foram validados considerando o sistema dietilftalato-dietilsebacato e dibutilftalato-dibutilsebacato. A análise comparativa entre os destiladores centrífugo e de filme descendente, com relação aos tempos de residência, condições e perfis de temperatura foi feita por Batistella e Maciel (1996).

A simulação do óleo de palma, neutro e transesterificado, para recuperação de carotenos (pró-vitamina A) também foi estudada e os dados convalidados a partir do estudo experimental (Batistella e Maciel, 1998). Também foi desenvolvido um processo para a produção de álcoois de lanolina via destilação molecular, o que resultou na publicação de uma patente (Maciel, Batistella e Moraes, 1999).

Batistella *et al.* (2002) também realizaram a simulação do processo de destilação molecular para recuperação da vitamina E a partir dos destilados desodorizados de óleos vegetais neutralizados e transesterificados.

Seguindo a mesma linha de pesquisa, Moraes *et al.* (2004) realizaram a simulação do processo de destilação molecular para recuperação da vitamina E a partir dos destilados desodorizados dos óleos vegetais sem nenhuma espécie de tratamento químico.

Dessa forma, este trabalho de tese vem dar continuidade a esta área da destilação molecular, cada vez mais em evidência devido à sua potencialidade de ser empregada na separação de substâncias naturais, explorando a aplicação experimental do processo de destilação molecular.

**1.4 ORGANIZAÇÃO DESTE TRABALHO DE TESE DE DOUTORADO**

Esta tese se encontra organizada em dez capítulos. No Capítulo 1, procurou-se introduzir a importância do tema de estudo e especificar os objetivos deste trabalho. No Capítulo 2, foi realizado um levantamento bibliográfico dos assuntos pertinentes à elaboração deste trabalho de tese; foram apresentados os fundamentos e as recentes aplicações do processo de destilação molecular; descreveu-se a origem e as características do destilado desodorizado dos óleos vegetais; a importância das moléculas de tocoferóis e fitoesteróis, e as rotas de processamento que já foram estudadas e encontram-se publicadas na literatura para realizar a concentração de tocoferóis e fitoesteróis a partir do DDOV. Os materiais e métodos utilizados durante o trabalho, encontram-se descritos no Capítulo 3, os resultados e as discussões foram divididos e apresentados nos Capítulos 4, 5, 6, 7 e 8. No capítulo 4, aspectos relacionados à caracterização das matérias-primas e dos produtos provenientes da destilação molecular foram discutidos. No Capítulo 5, as condições operacionais de temperatura do evaporador e vazão de alimentação foram estudadas para realizar a remoção de AGL no destilado. No Capítulo 6, foram discutidas as condições de temperatura do evaporador e vazão de alimentação em função da razão D/R para maximizar a eliminação de ácidos graxos livres do DDOS. Além disso, a utilização de várias etapas de destilação para a retirada de ácidos graxos livres também foi discutida neste capítulo. A eliminação dos glicérides utilizando diversas etapas de destilação com o DDOS bruto e o DDOS modificado quimicamente encontra-se descrita no Capítulo 7. No Capítulo 8, foi realizada a simulação do processo de destilação molecular para eliminação de ácidos graxos livres utilizando-se apenas uma etapa de destilação molecular. Os resultados obtidos através da simulação foram comparados aos resultados experimentais. As informações mais relevantes obtidas no decorrer deste trabalho foram agrupadas na forma de conclusões e apresentadas no Capítulo 9. No Capítulo 10, foi apresentada a bibliografia referenciada no decorrer do trabalho.

# CAPÍTULO 2

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão apresentados: os fundamentos e as aplicações mais recentes do processo de destilação molecular; a origem e as características da matéria-prima utilizada neste trabalho, que foi o destilado desodorizado do óleo de soja; a importância das moléculas de tocoferóis e fitoesteróis e, para finalizar, as rotas de processamento que já foram estudadas até o momento para realizar a concentração de tocoferóis e fitoesteróis a partir dos DDOV.

### 2.1 O PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR

Os primeiros trabalhos relativos ao desenvolvimento do processo de destilação molecular surgiram durante a década de 30 com Hickman e Embree nos EUA, Burch, Burrows e Waterman na Europa (Holló *et al.*, 1971).

A destilação molecular (*molecular distillation*), ou destilação de passo curto (*short path distillation*) como também é conhecida, é um processo de separação não convencional indicado para a separação de misturas líquidas homogêneas que contenham substâncias termosensíveis de alto peso molecular (tipicamente superior a 180g/mol) e baixa volatilidade.

Neste processo, a mistura é alimentada a um destilador que possui um evaporador dotado de um condensador interno. Este evaporador opera sob alto-vácuo e fornece o calor necessário para que parte das moléculas alimentadas se volatilize. As moléculas que se volatilizaram migram para o condensador, tornam a se liqüefazer e são retiradas do equipamento. Assim sendo, este processo origina duas correntes efluentes que são retiradas do processo. Uma constituída de material que não se volatilizou, chamada de resíduo, e outra formada pelas moléculas que se volatilizaram durante o processo, chamada de destilado.

A destilação molecular se caracteriza por possuir pequeno tempo de residência, apresentar alta taxa de evaporação (20-40 g/m<sup>2</sup>s) (Cvengros *et al.*, 2000) e empregar baixa pressão (10<sup>-3</sup> a 10<sup>-4</sup> mmHg) (Batistella, 1996).

O uso de baixa pressão permite empregar temperaturas mais brandas na separação quando comparado aos processos convencionais de destilação e evaporação, fato que, juntamente com o pequeno tempo de residência, minimiza as perdas por decomposição térmica.

O interesse sobre o processo de destilação molecular tem sido crescente nos últimos anos devido à sua aplicabilidade no fracionamento, recuperação e purificação de substâncias nas indústrias de cosméticos, alimentos, plásticos, ceras e papéis, química, farmacêutica, aeroespacial e petroquímica (Myers Vacuum, 2003).

Apesar de ter sido desenvolvida na década de 30, nos EUA e Europa, a tecnologia da destilação molecular ainda tem sido pouco explorada em se tratando de Brasil. Nacionalmente, os trabalhos científicos no campo da destilação molecular começaram a ser desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp com o trabalho de Batistella (1996).

### **2.1.1 FUNDAMENTOS DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR**

Observando-se a Figura 2.1, percebe-se que existe uma relação entre o peso molecular e a temperatura de ebulição das substâncias. Em geral, quanto maior o peso molecular, maior a temperatura de ebulição.

O fornecimento de calor para vaporização de moléculas de alto peso molecular, entretanto, pode levar à decomposição térmica das mesmas, pois, a maioria delas não tolera aquecimento prolongado acima de 250°C.

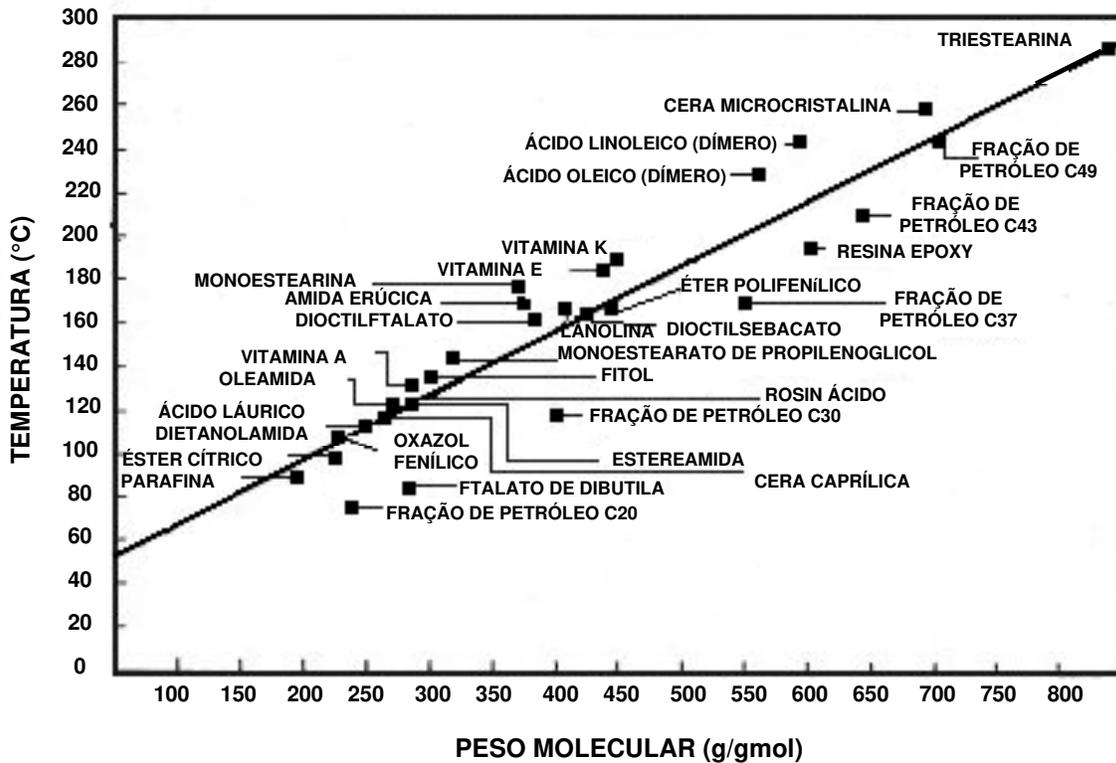
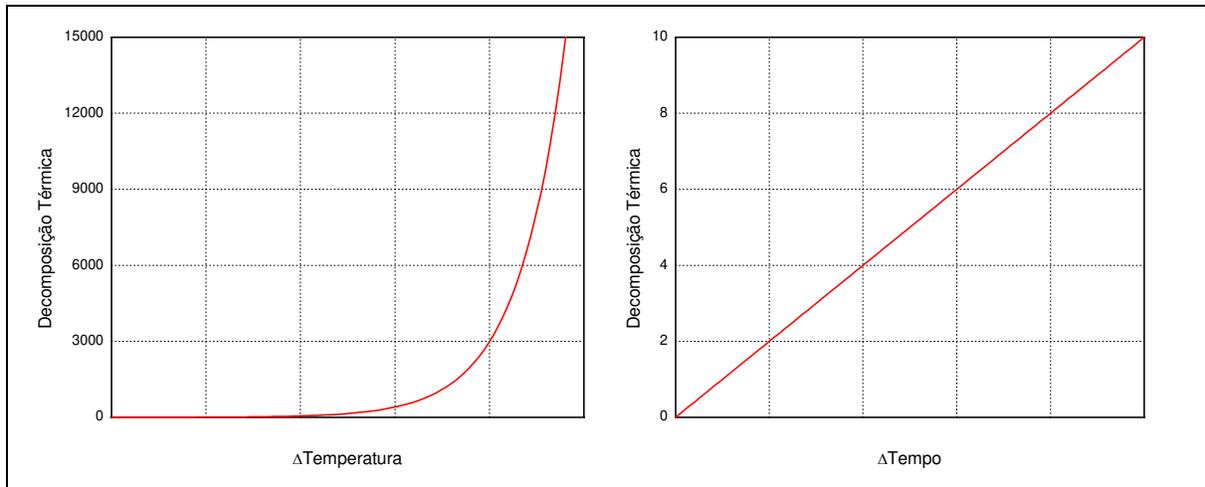


Figura 2.1: Temperatura de ebulição de compostos termosensíveis ( $10^{-3}$  mmHg) (Adaptado de Myers Vacuum, 2003).

Sabe-se que a decomposição térmica aumenta exponencialmente com a variação de temperatura e linearmente com o tempo (Kukla, 2003). A Figura 2.2 foi construída arbitrariamente para ilustrar essas informações. Nota-se que, para uma variação unitária de temperatura, o efeito da decomposição é muito mais acentuado do que uma variação unitária de tempo.

Para minimizar estes efeitos na separação de componentes de alto peso molecular, deve-se, então, empregar no processo, a menor temperatura durante o menor tempo possível. O equipamento utilizado no processo de destilação molecular deve ser projetado para atender a estas duas considerações.



\* Escalas arbitrárias.

Figura 2.2: Decomposição térmica em função da temperatura e do tempo.

### 2.1.1.1 TEMPERATURA DE DESTILAÇÃO

A temperatura de operação do equipamento de destilação molecular é selecionada em função da mistura e das propriedades dos componentes que se deseja separar. Entretanto, este processo utiliza temperaturas de operação mais brandas do que os processos convencionais de destilação devido à aplicação de alto-vácuo ( $10^{-3}$ - $10^{-4}$  mmHg).

A aplicação de alto vácuo para a redução da temperatura de ebulição pode ser facilmente entendida analisando-se os princípios básicos da físico-química que regem a mudança de fases de uma substância. Considere o diagrama de fases de uma substância pura (Figura 2.3). O diagrama de fases é uma maneira de representar os três estados físicos da matéria; sólido (S), líquido (L) e vapor (V), e suas transformações, em função das condições de temperatura e pressão do sistema.

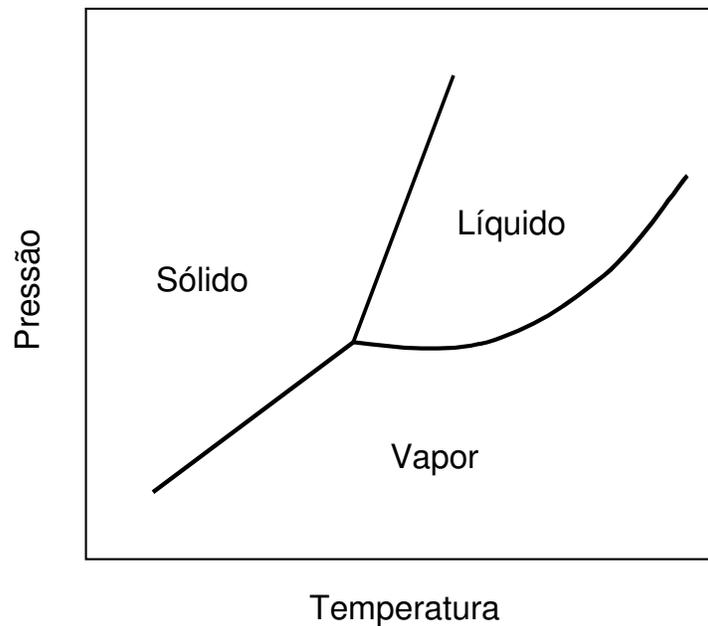


Figura 2.3: Diagrama de fases de uma substância pura.

Nota-se que, com a alteração das condições de pressão e temperatura do sistema, uma substância pode passar por uma mudança de fase (estado físico). A passagem de um estado físico da matéria para outro pode ser explorada para realizar a separação de componentes de uma mistura. Pode-se citar o processo de cristalização que utiliza a solidificação, passagem de líquido para sólido, a liofilização que utiliza a sublimação, passagem de sólido para vapor e a destilação, que utiliza a vaporização, passagem de líquido para vapor, como processos que utilizam a mudança de fases para separar substâncias.

Considerando-se apenas a região do diagrama de fases referente à vaporização, tem-se a curva de vaporização, também conhecida como curva de pressão de vapor (Figura 2.4). Esta curva demonstra de que forma a temperatura de ebulição de uma substância varia com a pressão do sistema.

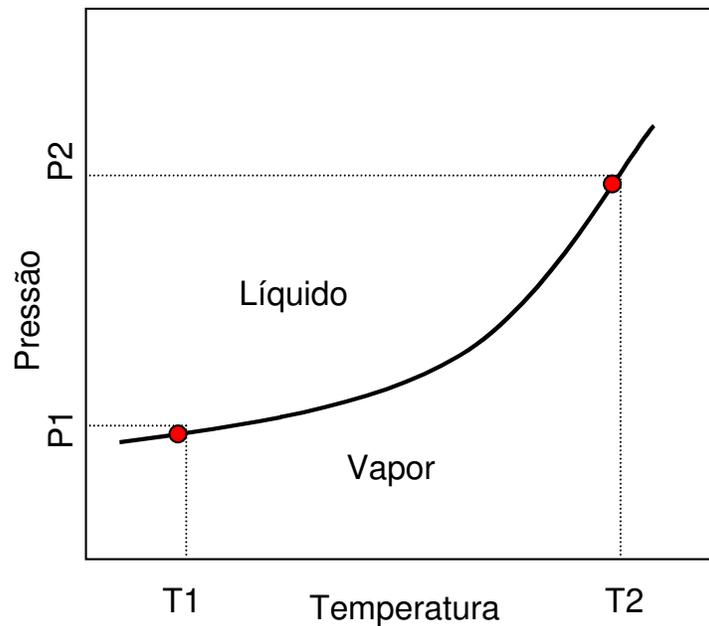


Figura 2.4: Curva de pressão de vapor de uma substância pura.

Nota-se que, ao se diminuir a pressão do sistema, a temperatura de ebulição da substância diminui. Um exemplo clássico da aplicação desta propriedade é a ebulição da água ao nível do mar e a altas altitudes. Observa-se que, ao nível do mar, 0 m de altitude e 1025 mbar, a água entra em ebulição a 100°C, entretanto, se essa mesma substância for observada no alto de uma montanha a 8880m de altitude e 300 mbar ela irá ebulir a 70°C (Perry e Green, 1999). A redução da temperatura de ebulição da água de 100 para 70°C é explicada devido a diferentes pressões atmosféricas. No alto de uma montanha, a pressão é menor e, por isso, a temperatura de ebulição da água também é menor.

Dessa forma, o processo de destilação molecular permite que temperaturas mais brandas sejam utilizadas na separação de substâncias porque através da aplicação de vácuo ocasiona-se uma redução da pressão do sistema e, conseqüentemente, a redução da temperatura de ebulição dos componentes de uma mistura.

### 2.1.1.2 TEMPO DE RESIDÊNCIA

Além da pressão extremamente baixa, o tempo de exposição do material ao calor é outro diferencial entre os processos de destilação convencional e molecular. O processo de destilação molecular apresenta, em média, tempos de residência cujos valores variam entre 1 e 10s (Lutisan e Cvengros, 1995) e, em alguns casos, pode chegar até a 0,2s (Holló *et al.*, 1971).

A redução do tempo de residência no processo de destilação molecular colabora, juntamente com a redução da temperatura de ebulição, na minimização das perdas por decomposição térmica. O tempo de residência depende principalmente de dois fatores: do tipo de regime empregado no processo (batelada ou contínuo) e do projeto do equipamento de destilação molecular.

#### 2.1.1.2.1 REGIME DE PROCESSOS

Os processos podem ser conduzidos de duas formas: em regime batelada ou em modo contínuo. No processo em batelada, todo o material que constitui a corrente de alimentação é adicionado ao equipamento e permanece nele até que o processo tenha terminado. Os produtos são, posteriormente, retirados.

Nos processos contínuos, a alimentação e a retirada dos produtos ocorrem simultaneamente. Como consequência, o material permanece menos tempo no equipamento.

Os primeiros equipamentos de destilação molecular, conhecidos como *Pot Stills*, operavam em batelada (Holló *et al.*, 1971). Entretanto, com o objetivo de minimizar o tempo de exposição do material ao calor, eles foram sendo aperfeiçoados para operar em contínuo. Assim, o material permanece um tempo menor exposto à alta temperatura e o efeito de decomposição térmica é, automaticamente, minimizado.

### 2.1.1.2.2 PROJETO DO EQUIPAMENTO

O principal componente de um destilador molecular é o evaporador. Os evaporadores projetados para serem utilizados na destilação molecular são chamados de evaporadores moleculares e têm como característica fundamental a presença de um condensador interno.

A presença de um condensador interno permite que o condensador fique o mais próximo possível do evaporador. A região entre o evaporador e o condensador é da ordem de grandeza do livre percurso médio das moléculas, cerca de 10-50 mm (Lutisan e Cvengros, 1995) na pressão de operação. O livre percurso médio de uma molécula é definido como a distância, ou mais precisamente, a média das distâncias, percorridas em linha reta por uma molécula sem que haja colisão. Corresponde à distância percorrida por uma molécula entre duas colisões sucessivas (Holló *et al.*, 1971).

O livre percurso médio pode ser calculado através da equação de Clausius (Perry e Green, 1999):

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2 N}}$$

onde  $\lambda$  = livre percurso médio (cm)

$\sigma$  = diâmetro da molécula (cm)

N = número de moléculas em 1 cm<sup>3</sup>.

$N = 9,66 \cdot 10^{18} \frac{P}{T}$ , P= Pressão e T= Temperatura.

Por estas características e pelo uso de pressões inferiores a  $10^{-3}$  mmHg (alto-vácuo), a transferência de matéria da superfície do evaporador à superfície do condensador é a máxima possível, pois o percurso estará relativamente desobstruído, ou seja, a probabilidade de uma molécula evaporante colidir com outra molécula da mistura ou de ar residual é muito pequena.

Assim sendo, na destilação molecular, a taxa de evaporação é a máxima possível porque ela é governada somente pela taxa de moléculas que escapam da superfície do líquido, e, praticamente, não existe o retorno das moléculas evaporadas para a fase líquida (não há equilíbrio líquido-vapor) como acontece, por exemplo, no processo de destilação convencional.

Enquanto a destilação convencional caracteriza-se por ser um processo de separação difusional governado pelo equilíbrio, podendo ser descrito através de equações termodinâmicas, a destilação molecular caracteriza-se por ser um processo inerentemente de não equilíbrio. Enquanto na destilação convencional, as fases vapor e líquido, de composições diferentes, são colocadas em contato para que ocorra a transferência de massa, na destilação molecular, a fase vapor não fica em contato com a líquida, aumentando a taxa de evaporação.

A utilização de um evaporador com condensador interno também permite que pressões menores sejam obtidas no processo por minimizar a perda de carga do transporte do vapor entre o evaporador e o condensador. Evaporadores de filme fino similares a evaporadores moleculares de filme descendente, que possuem condensadores externos, atingem a pressão mínima de 1,5 mmHg (Kukla, 2003), que é maior que a pressão utilizada nos processos de destilação molecular.

Os equipamentos utilizados no processo de destilação molecular possuem duas configurações principais: o centrífugo (Figura 2.5) e o de filme agitado (Figura 2.6), sendo que o destilador de filme agitado é uma versão do destilador de filme descendente com agitação.

Os destiladores moleculares centrífugos foram utilizados nos trabalhos de Batistella e Maciel (1998); Cermak e Isbell (2002) e Isbell e Cermak (2004). Entretanto, a maioria das publicações utiliza, predominantemente, o destilador molecular de filme agitado, como nos trabalhos de Lanzani *et al.* (1994); Lutisan *et al.* (2002); Cvengros *et al.* (2000); Ooi *et al.* (1994), Arul *et al.* (1988); Sun *et al.*, (1997); Campos *et al.* (2003); Xu *et al.* (2002); Crause *et al.* (2000); Undurruga *et al.* (2001); Cvengros *et al.* (1999) e Torres *et al.* (2003).

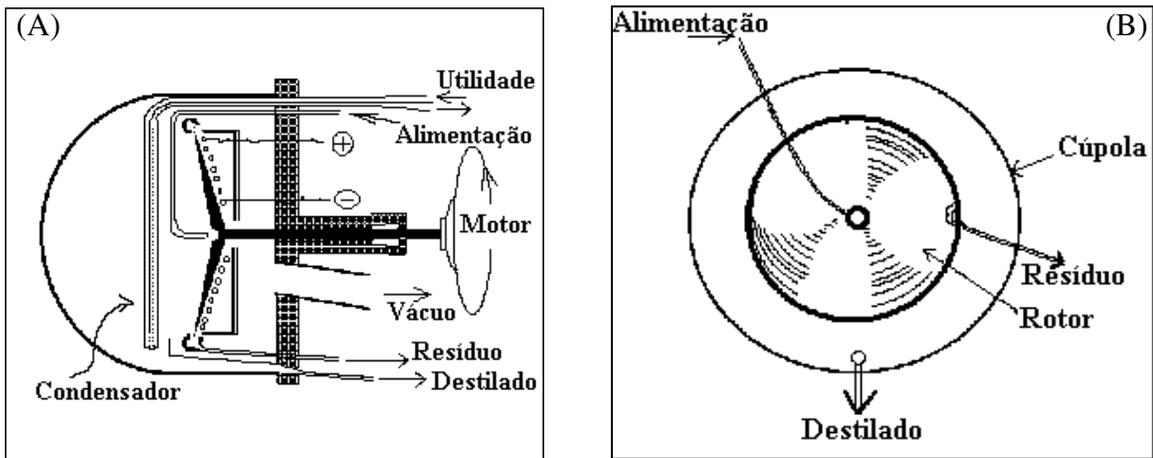


Figura 2.5: Destilador (evaporador) molecular centrífugo: Vista lateral (A) e frontal (B) (Batistella, 1996).

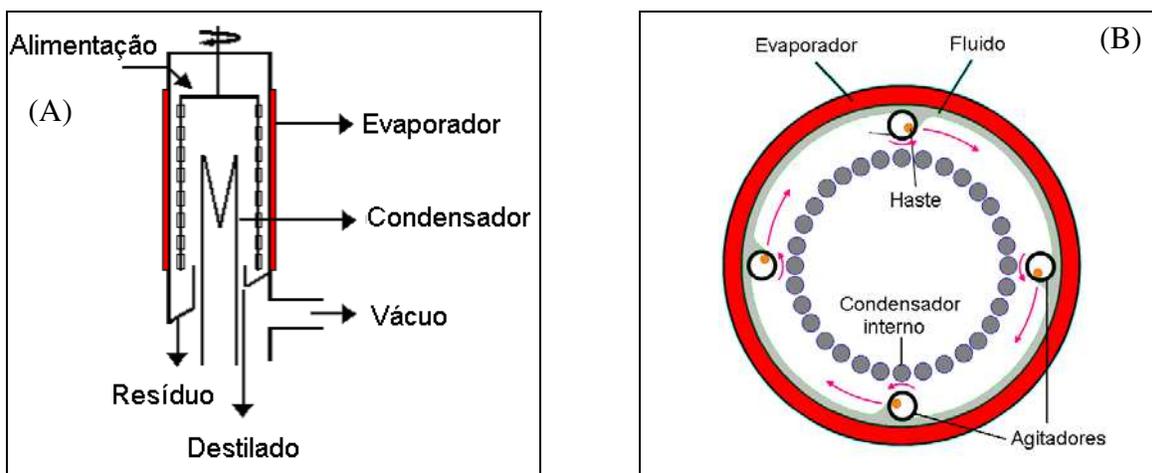


Figura 2.6: Destilador (Evaporador) molecular de filme agitado - Vista lateral (A) e superior (B).

Nos destiladores centrífugos, um funil cônico revolvendo-se rapidamente é usado como evaporador e a criação de um filme de rápido movimento e espessura uniforme é obtido através da alimentação do material no centro de um disco aquecido que gira a alta velocidade. Com o fornecimento de calor, as moléculas mais voláteis que se encontram sobre o disco aquecido evaporam, encontram o condensador, se liquefazem e são retiradas do sistema.

O destilador molecular de filme agitado pode ser considerado como uma versão especial do destilador molecular de filme descendente devido à presença de agitação. A alimentação é realizada pelo topo do equipamento sobre um disco metálico giratório e atinge a superfície aquecida do evaporador devido à força centrífuga. A partir daí, o filme escoar pelas paredes do evaporador em virtude da força gravitacional. A presença de agitação garante a renovação do filme mecanicamente sobre a superfície do evaporador e permite a formação rápida, uniforme e de pequena espessura do filme que será destilado. Parte do material em contato com o evaporador aquecido se volatiliza, migra até o condensador localizado na região central do destilador, se liquefaz e é retirado do sistema na corrente de destilado.

O tipo de escoamento do material no interior dos destiladores pode ser de dois tipos: laminar ou turbulento. Nos evaporadores de filme agitado, os agitadores têm o objetivo de proporcionar um regime turbulento de fluxo. A turbulência favorece tanto o mecanismo de transferência de massa como o de calor. Com isso, também, mantém-se uma distribuição uniforme do material na superfície do evaporador e a mistura do produto. No caso dos destiladores centrífugos, não é necessário o uso de um sistema de agitadores, pois o fluxo de material no evaporador já é constantemente renovado pela ação da força centrífuga, escoando num regime laminar. O destilador de filme descendente apresenta escoamento laminar devido à ausência de agitação.

### 2.1.1.3 Estratégias de separação

Na destilação de misturas à pressão atmosférica, a evaporação dos componentes é proporcional às suas pressões parciais a uma dada temperatura e pressão, e o grau de separação dos componentes pode ser caracterizado pelas volatilidades relativas, como consequência da lei Raoult - Dalton. A volatilidade relativa ( $\alpha$ ) para destilações à pressão atmosférica é dada por:

$$\alpha = \frac{P_1}{P_2}$$

em que,

$\alpha$  = volatilidade relativa

$P_1$  = pressão de vapor do componente puro mais volátil

$P_2$  = pressão de vapor do componente puro menos volátil

Entretanto, na destilação a alto vácuo,  $\alpha$  é definido como a razão da taxa da evaporação dos componentes. Para um sistema de dois componentes, a seguinte equação pode ser obtida:

$$\alpha = \frac{P_1}{P_2} \cdot \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

Em que

$\alpha$  = volatilidade relativa na destilação molecular

$P_i$  = pressão do vapor saturado dos componentes

$M_i$  = peso molecular dos componentes.

A taxa de evaporação de líquidos submetidos a alto vácuo e condições ideais ( $We$ ) é descrita pela equação de Langmuir, dada por:

$$We = 5,83 \cdot 10^{-2} P_{mm} \sqrt{\frac{M}{T}} \quad (g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}) \quad (2.1)$$

Em que,

$P_{mm}$  = pressão de vapor de saturação da substância evaporante

$M$  = peso molecular

$T$  = temperatura absoluta (K)

Considere que a massa de um componente 1 numa mistura binária a ser destilado seja  $Q_1$ , que a massa do mesmo componente evaporado no tempo  $t$  na corrente de destilado seja  $w_1$ , e que a massa do componente 1 na corrente de resíduo no final do tempo  $t$  seja  $W_1$ , então:

$$w_1 = Q_1 - W_1 \quad (2.2)$$

A fração molar do componente 1 na corrente de destilado é:

$$\left( \frac{W_1}{M_1} \right) / \left( \frac{W_1}{M_1} + \frac{W_2}{M_2} \right) \quad (2.3)$$

Combinando a equação de Langmuir com a expressão acima, obtém-se

$$\frac{dW_1}{dt} = 5,83 \cdot 10^{-2} \left[ \left( \frac{W_1}{M_1} \right) / \left( \frac{W_1}{M_1} + \frac{W_2}{M_2} \right) \right] \cdot P_1 \sqrt{\frac{M_1}{T}} \quad (2.4)$$

Similarmente para o componente 2, temos:

$$\frac{dW_2}{dt} = 5,83 \cdot 10^{-2} \left[ \left( \frac{W_2}{M_2} \right) / \left( \frac{W_1}{M_1} + \frac{W_2}{M_2} \right) \right] \cdot P_2 \sqrt{\frac{M_2}{T}} \quad (2.5)$$

Dividindo a equação de Langmuir escrita para o componente 1 pela equação de Langmuir escrita para o componente 2, encontramos:

$$\frac{dW_1}{dW_2} = \frac{P_1}{P_2} \cdot \frac{W_1}{W_2} \cdot \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (2.6)$$

Integrando a equação entre os limites Q e W, temos:

$$\log \frac{W_1}{Q_1} = \frac{P_1}{P_2} \cdot \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \log \frac{W_2}{Q_2} \quad (2.7)$$

Ou

$$\frac{W_1}{Q_1} = \left( \frac{W_2}{Q_2} \right)^\alpha \quad (2.8)$$

Em que

$$\alpha = \frac{P_1}{P_2} \cdot \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (2.9)$$

Sob as condições da destilação molecular, o grau de separação de misturas depende não apenas da pressão de vapor dos componentes, mas, da diferença de peso molecular. Dessa forma, sugere-se que substâncias com pressões de vapor iguais podem ser separadas se tiverem pesos moleculares diferentes. Quanto maior o fator de separação mais fácil é a separação.

Dependendo do peso molecular e das pressões de vapor das substâncias que compõem a mistura e da temperatura utilizada no processo, a substância ou grupo de substâncias de interesse que se deseja purificar podem ser concentrados em uma das duas correntes geradas no processo (destilado ou resíduo).

Caso a substância, ou grupo de substâncias, de interesse seja a porção mais volátil da mistura, ela será recuperada em maiores concentrações no destilado e caso seja a menos volátil, no resíduo.

Caso ela possua valores intermediários de peso molecular e pressão de vapor, com relação aos demais componentes da mistura, mais de uma etapa de destilação será necessária. Pode-se, por exemplo, realizar uma destilação preliminar para separar o material em uma fase mais leve e uma mais pesada. A substância de interesse será encontrada no destilado ou no resíduo, dependendo da temperatura utilizada no processo.

Caso ela seja retirada no destilado, este material deverá ser novamente destilado para separação das substâncias mais voláteis no destilado e da substância de interesse no resíduo.

Caso contrário, se ela for retirada no resíduo, o material deverá ser novamente destilado para obtenção da substância de interesse no destilado.

Quando os componentes da matéria prima apresentam pressões de vapor muito próximas sendo, portanto, de difícil separação, aconselha-se transformar algumas dessas substâncias, por meio de reações químicas, em outras com pressões de vapor diferentes e, então, proceder à destilação molecular.

### **2.1.2 APLICAÇÕES DA DESTILAÇÃO MOLECULAR**

A destilação molecular tem encontrado grande aplicabilidade na separação, concentração e purificação de produtos farmacêuticos, produtos de química fina, plásticos, óleos, gorduras, aditivos alimentícios, óleos minerais e cosméticos. Dentre os trabalhos mais recentes encontrados na literatura, destaca-se a aplicação da destilação molecular na área de lipídios, como pode ser percebido através das publicações dos trabalhos apresentados a seguir.

A definição de alguns termos relacionados à área de óleos e gorduras e a aplicação da destilação molecular foram introduzidos neste item do trabalho.

Hirota *et al.* (2003) utilizaram a destilação molecular para realizar a purificação de ésteres de fitoesteróis presentes nos destilados desodorizados de soja (DDOS). Os ésteres de fitoesteróis, assim como os fitoesteróis, são substâncias conhecidas por sua atividade hipocolesterolêmica e têm recebido grande atenção em virtude da sua utilização em alimentos funcionais. O DDOS é composto, principalmente, por ácidos graxos livres, tocoferóis, fitoesteróis, monoglicerídeos, ésteres de fitoesteróis, diglicerídeos e triglicerídeos.

Primeiramente, uma etapa de destilação molecular foi empregada para separar as substâncias de alto (ésteres de fitoesteróis, di- e triglicerídeos) e de baixo pesos moleculares (tocoferóis, fitoesteróis e monoglicerídeos). Na Tabela 2.1, são apresentados os pesos moleculares das respectivas substâncias.

A corrente contendo diglicerídeos, triglicerídeos e os ésteres de esteróis foi submetida a uma hidrólise lipase-catalisada utilizando a lipase *Candida rugosa*. Neste caso, a hidrólise lipase-catalisada é uma reação responsável por converter as moléculas de triglicerídeos e diglicerídeos em ácidos graxos livres e glicerol, sem decompor os ésteres de fitoesteróis. A seguir, a mistura reacional contendo ácidos graxos livres, glicerol e ésteres de fitoesteróis foi submetida ao processo de destilação molecular.

Tanto as moléculas de ácidos graxos livres como as de glicerol são substâncias que possuem menor peso molecular e maior volatilidade do que os ésteres de fitoesteróis, e por isso, elas podem ser eliminadas da mistura na corrente de destilado, enquanto que os ésteres de fitoesteróis são concentrados na corrente de resíduo. Ésteres de fitoesteróis foram produzidos com 97,3% de pureza e 87,7% de recuperação.

Tabela 2.1: Pesos moleculares dos principais componentes do DDOS

<b>Substância</b>	<b>Peso molecular (g/gmol)</b>
Ácidos Graxos Livres	185-285
Monoglicerídeos	~ 360
Tocoferóis	402-430
Fitoesteróis	400-414
Ésteres de Fitoesteróis	600-698
Diglicerídeos	~ 621
Triglicerídeos	~ 885

A destilação molecular foi utilizada por Campos *et al.* (2003) como ferramenta para realizar o fracionamento da gordura do leite. As frações obtidas apresentaram propriedades químicas e físicas distintas em função do enriquecimento do destilado em ácidos graxos de cadeias curtas e glicerídeos de baixo peso molecular, enquanto o resíduo enriqueceu-se em ácidos graxos de cadeias longas e glicerídeos de alto peso molecular. Foram avaliados o teor de sólidos, a composição lipídica, a cinética de cristalização, a microestrutura e a reologia das correntes emergentes do processo de destilação molecular em função da temperatura de destilação.

O produto resultante da interesterificação enzimática do óleo de palma com o ácido esteárico (acidólise) foi purificado utilizando a destilação molecular por Undurruga *et al.* (2001). O produto obtido é um equivalente da manteiga de cacau, ou seja, constitui-se de uma mistura de composição química diferenciada com relação à manteiga de cacau, mas que exhibe o mesmo comportamento frente a alterações de temperatura.

A interesterificação é uma reação que pode ser realizada química ou enzimaticamente e que promove a redistribuição de ácidos graxos dentro e entre as moléculas de triglicerídeos. Esta transformação leva a uma alteração substancial da funcionalidade dos triglicerídeos cujas propriedades físicas e funcionais são determinadas pela composição química dos ácidos graxos que compõem estas moléculas (Rousseau and Marangoni, 1997).

O objetivo da interesterificação é criar espécies de triglicerídeos com propriedades físicas, químicas e funcionais desejáveis para aplicação industrial a partir de gorduras naturais. A interesterificação pode ser dividida em quatro classes de reações: acidólise, alcoólise, glicerólise e transesterificação. A acidólise envolve a reação de um ácido graxo (ácido) e um triglicerídeo (éster), a alcoólise envolve a reação de um triglicerídeo (éster) com um álcool, a glicerólise é uma alcoólise cujo álcool é o glicerol e a transesterificação é a troca de dois grupos acilas entre dois triglicerídeos (Willis e Marangoni, 1997).

A alteração da composição de ácidos graxos e da distribuição de ácidos graxos nas moléculas de glicerol para a produção de novos glicerídeos originam os lipídios estruturados. Os lipídios estruturados são, freqüentemente, referenciados como uma nova geração de gorduras que podem ser consideradas como nutracêuticos (Akoh, 1997).

A purificação de lipídios estruturados produzidos a partir da acidólise (reação de um ácido graxo e um triglicerídeo) lipase-catalisada do óleo de canola com o ácido cáprico, e a desodorização de lipídios estruturados produzidos pela randomização química do óleo de peixe e tricaprilina, foram realizadas através da destilação molecular por Xu *et al.* (2002).

A destilação molecular também foi utilizada por Batistella e Maciel (1998) para realizar a recuperação de carotenóides a partir do óleo de palma. A matéria prima foi neutralizada (neutralização dos ácidos graxos com um álcali) e transesterificada em etapa precedente à destilação molecular. Neste trabalho são divulgados os resultados obtidos com dois tipos de equipamentos: o destilador de filme descendente e o centrífugo. Os resultados evidenciaram que o destilador centrífugo promove uma menor decomposição do material devido ao menor tempo de residência do material no destilador. Além disso, os resultados experimentais foram comparados com os resultados da simulação usando a modelagem matemática do processo (Batistella, 1996).

Sun *et al.* (1997) estudaram o fracionamento do esqualeno a partir do óleo refinado de semente de amaranto por destilação molecular para determinar a relação entre as condições de processo, o enriquecimento de esqualeno e sua recuperação. O esqualeno é um hidrocarboneto importante presente em produtos de cuidados com a pele.

Breivik *et al.* (1997) e Torres *et al.* (2003) realizaram a preparação de concentrados de ácidos graxos poliinsaturados através da transesterificação lipase-catalisada do óleo de peixe e da destilação molecular para concentrá-los. Os ácidos graxos poliinsaturados como o eicosapentanóico e docosahexanóico estão relacionados à diminuição da incidência de doenças coronárias.

Além destes trabalhos realizados com equipamentos de bancada, Cermak e Isbell (2002) utilizaram um destilador molecular centrífugo em escala piloto para separar ácidos graxos insaturados de *meadowfoam*. Estes ácidos têm sido usados na síntese de novos compostos, chamados estolides, que possuem aplicações cosméticas, pois melhoram o condicionamento, o brilho, e a escovação quando comparados aos condicionadores para cabelo, já existentes. A destilação molecular também foi utilizada para realizar a purificação de monoestolides (89%) de uma mistura de poliestolides, que são ésteres secundários de ácidos graxos (Isbell e Cermak, 2004).

Lanzani *et al.* (1994) construíram uma planta de destilação molecular para realizar a separação do colesterol na manteiga. As inovações realizadas nesta planta foram; a geometria do sistema de alimentação, aquecimento da unidade por microondas e a possibilidade de controle semi-automático.

Nielsen *et al.* (2005) estudaram a produção e a estabilidade oxidativa de um lipídio estruturado produzido a partir de banha e ácidos graxos de soja para substituir a gordura do leite humano usando um reator de leite empacotado em escala piloto e a destilação molecular.

Fregolente *et al.* (2005 *a e b*) estudaram as melhores condições para realizar a glicerólise do óleo de soja refinado num reator batelada. Os monoglicerídeos produzidos foram purificados usando a destilação molecular.

Antioxidantes presentes em condimentos como o Alecrim e a Artemísia têm sido extraídos utilizando óleos e gorduras, e a fase lipídica resultante purificada utilizando a destilação molecular (Pokorný e Korczack, 2001).

A destilação molecular também foi utilizada para realizar a purificação de octacosanol a partir da cera do farelo de arroz transesterificado (Chen *et al.*, 2005). Neste trabalho, os parâmetros de temperatura de destilação e vácuo utilizados no processo foram otimizados usando o método da superfície de resposta. O octacosanol é um álcool alifático insolúvel em água e é um potencial candidato para ser usado como suplemento em alimentos, remédios e cosméticos devido à sua capacidade de reduzir o colesterol e melhorar a performance atlética.

Além dos trabalhos na área de lipídios, Nieuwoudt *et al.* (2002) apresentaram um estudo comparativo dos processos de destilação molecular e da extração com fluido supercrítico para o fracionamento de oligômeros. Os resultados obtidos revelaram que para produzir a mesma separação obtida pela destilação molecular, a extração com fluido supercrítico necessita de altas razões de solvente/alimentação. A influência das altas razões solvente/alimentação deve ser considerada no estudo econômico do processo.

Outra contribuição extremamente significativa da destilação molecular é a sua utilização como ferramenta para estender a curva de ponto de ebulição verdadeiro utilizada para caracterizar amostras de petróleos pesados e minimizar a quantidade residual das unidades de craqueamento (Sbaite, 2003a e b). Este trabalho também está em andamento nos Laboratórios de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA) e de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

## 2.2 O DESTILADO DESODORIZADO DOS ÓLEOS VEGETAIS

### 2.2.1 PROCESSO DE REFINO DO ÓLEO DE SOJA

Após a colheita, a soja passa pelos processos de extração e refino a fim de originar um óleo apropriado para o consumo. O processo de extração produz um óleo de soja bruto que possui compostos indesejáveis como os ácidos graxos, fosfatídeos, hidrocarbonetos, aldeídos e cetonas. Estes compostos prejudicam a estabilidade oxidativa e a qualidade final do óleo. Por isso, para transformá-lo em um produto estável, nutritivo e com sabor agradável capaz de ser utilizado na fabricação de margarinas, óleos de cozinha, entre outros, o óleo é submetido ao processo de refino.

Entre as principais etapas de processo de refino encontram-se: a degomagem, a neutralização, o branqueamento ou clarificação e a desodorização (Figura 2.7). O refino dos óleos pode ser realizado de duas maneiras: o refino químico ou o refino físico. A diferença entre eles está na presença ou ausência da etapa de neutralização. No caso do refino físico esta etapa não é realizada.

Na etapa de degomagem, água é adicionada ao óleo para remoção dos fosfatídeos e das gomas mucilagenosas, que ao serem hidratados tornam-se insolúveis em óleo. A seguir, tem-se a etapa de neutralização na qual soda cáustica é adicionada ao óleo para remoção dos ácidos graxos, metais e pigmentos. A borra formada é removida por centrifugação e o óleo neutro é conduzido para remoção de sabões residuais. A etapa de branqueamento ou clarificação tem o objetivo de melhorar o odor e o sabor do óleo. Essa operação remove compostos sulfurosos, decompõe os peróxidos, e adsorve os aldeídos e cetonas resultantes da decomposição de peróxidos. A última etapa de refino é chamada de desodorização. O objetivo da desodorização é remover substâncias voláteis e indesejáveis que conferem sabor e odor desagradáveis ao óleo e são facilmente percebidos pelos consumidores, como: aldeídos, cetonas, ácidos graxos oxidados, hidrocarbonetos, peróxidos e glicerídeos parciais. Além disso, a desodorização melhora também, a cor e a estabilidade do óleo.

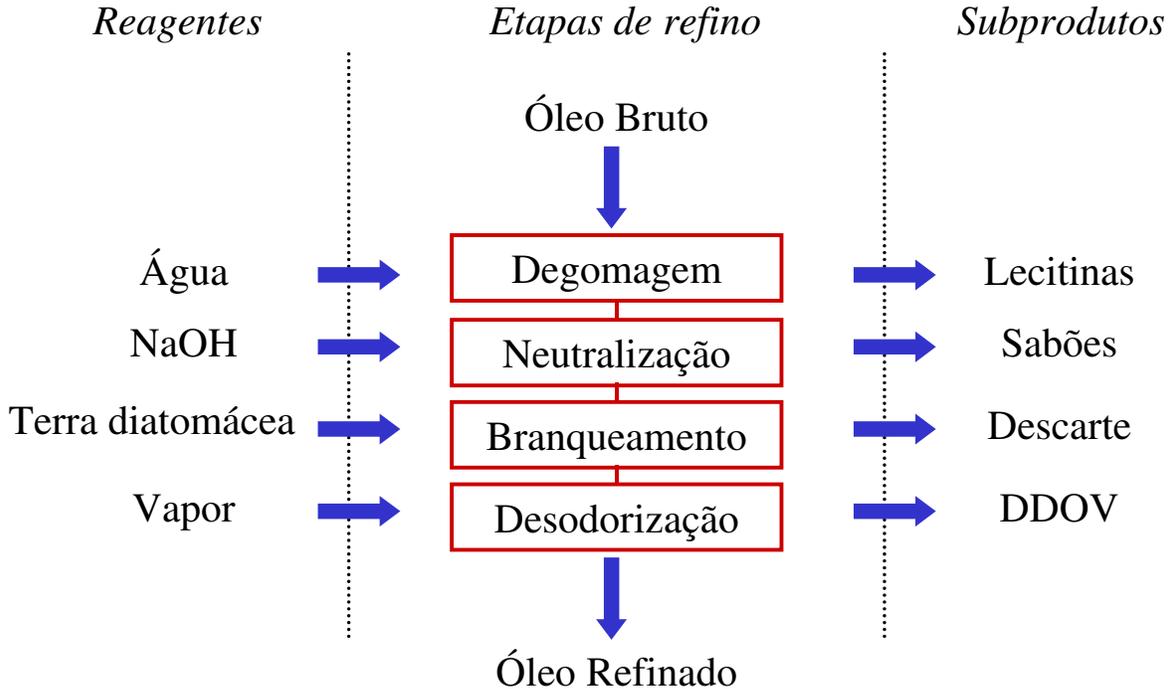


Figura 2.7: Diagrama do processo de refino químico do óleo de soja (Adaptado de Ericson, 1987).

A etapa de desodorização é realizada numa coluna de destilação por arraste de vapor a alta temperatura, entre 200 e 250°C (Pokorný e Korczack, 2001), com vácuo inferior a 10 mmHg, e origina duas correntes: uma corrente de fundo que origina o óleo refinado e uma corrente de topo, que gera um material orgânico conhecido como destilado desodorizado dos óleos vegetais, DDOV.

No decorrer da desodorização, entretanto, não apenas os produtos voláteis da oxidação de lipídios são vaporizados, mas também, inevitavelmente, uma parte dos tocoferóis e fitoesteróis presentes no óleo. Tocoferóis e fitoesteróis são os dois grupos de moléculas valiosas pelas quais os DDOV são vendidos e utilizados (Lampi *et al.*, 2002, Ramamurthi and McCurdy, 1993; Verleyen *et al.*, 2001).

Dessa maneira, pode-se definir o DDOV como um material orgânico volátil recuperado como um produto lateral da desodorização de óleos e gorduras, valioso pelo seu teor de tocoferóis e fitoesteróis.

O DDOV corresponde a apenas 0,25-0,5% (Woerfel, 1995) da corrente que é alimentada ao destilador, entretanto, devido ao grande volume de óleo produzido no Brasil a quantidade deste efluente é grande. Para 2003, a produção nacional de óleo de soja foi estimada em 5650 mil toneladas (Safras, 2002).

Devido ao grande volume de óleo de soja produzido, o destilado desodorizado do óleo de soja tem prevalecido para realizar a recuperação de tocoferóis e fitoesteróis. Apesar disso, DDOV de outros vegetais também podem ser empregados para este propósito. As siglas DDOS, DDOG, DDOP, DDOC serão utilizadas para designar os destilados desodorizados dos óleos vegetais de soja, girassol, palma e canola, respectivamente, neste trabalho.

### **2.2.2 COMPOSIÇÃO DO DDOV**

A composição de tocoferóis e fitoesteróis nos óleos e nos DDOV depende de diversos fatores como espécie do vegetal, variedade da espécie, estágio de maturação das sementes, procedimento de extração e purificação do óleo, tempo e condições de armazenamento, tipo de refino, químico ou físico, (Sonntag, 1985) e condições de desodorização (Ghosh e Bhattacharyya, 1996). Entre os principais componentes presentes no DDOV, encontram-se os ácidos graxos livres (AGL), tocoferóis (T), fitoesteróis (F), ésteres de fitoesteróis (EF) e glicerídeos, mono- (MG), di- (DG) e triglicerídeos (TG). Na Tabela 2.2 apresenta-se a composição de alguns DDOV encontrados na literatura.

Tabela 2.2: Composição dos DDOV.

DDOV	AGL	Glicerídeos			T	F	EF	Outros	Referência ***
		MG	DG	TG					
DDOS	30,10	4,10	3,50	9,50	10,40	10,30	12,80	19,30	1
DDOC	79,00				1,00	1,58	0,90		2
DDOS	24,00				12,74	11,39	13,70		2
DDOS+DDOC	32,00				4,51	5,99	1,09		2
DDOP	85,00		13,70**		0,37				3
DDOS	73,65				7,41				4
DDOS	25,30		56,00**		2,90	7,80			5
DDOS	33,00	1,24	2,70	5,13	16,48	17,06	2,59		6
DDOS*	73,80	1,85	8,06	3,79	7,51	6,32	4,45		6
DDOG	39,20	0,86	1,89	2,56	5,06	13,90	0,30		6
DDOG*	70,82	0,00	0,66	2,67	1,28	4,29	0,09		6
DDOC	58,30				4,10	17,30			7
DDOS	2,7					49,7	18,8		8

\* DDOV provenientes do refino físico

\*\* Teor total de glicerídeos

\*\*\* Referências: 1. Hirota *et al.* (2003); 2. Ramamurthi e McCurdy (1993); 3. Chu *et al.* (2003a); 4. Buczenko *et al.* (2003); 5. Nagesha *et al.* (2003a); 6. Verleyen *et al.* (2001); 7. Quancheng *et al.* (2004); 8. Gast *et al.* (2005).

A partir da Tabela 2.2 verifica-se que a quantidade de AGL presentes nas matérias primas variou entre 24 e 85%. Provavelmente, os DDOV com maiores teores de AGL são provenientes do refino físico do óleo no qual não há a introdução de soda no processo. A soda neutraliza os AGL formando sais (sabão) que são retirados da mistura.

O teor de tocoferóis variou entre 0,37 e 16,48% e o de fitoesteróis, entre 1,58 e 49,7%. O teor de glicerídeos variou entre 3,33 e 56%. Geralmente, o teor de glicerídeos não deve ser alto porque, devido ao seu alto peso molecular, a tendência é que estas moléculas permaneçam no fundo da coluna de desodorização e o DDOV seja retirado no topo da coluna. Os ésteres de fitoesteróis também são componentes importantes presentes nos DDOV e sua composição esteve entre 0,3 e 18,8%.

## 2.3 IMPORTÂNCIA DAS MOLÉCULAS DE TOCOFERÓIS E FITOESTERÓIS

### 2.3.1 TOCOFERÓIS

A Vitamina E é um termo coletivo para designar um conjunto de moléculas que exibem atividade biológica de  $\alpha$ -tocoferol. Até o presente, existem 8 homólogos de ocorrência natural: 4 tocoferóis ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - e  $\delta$ -tocoferol) e 4 tocotrienóis ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - e  $\delta$ -tocotrienol) (Eitenmiller e Landen, 1999).

As estruturas moleculares destas substâncias são apresentadas nas Figuras 2.8 e 2.9. No decorrer do trabalho, as abreviações  $\alpha$ -T e  $\alpha$ -T3 serão usadas para o  $\alpha$ -tocoferol e para o  $\alpha$ -tocotrienol, respectivamente. Os homólogos  $\beta$ -,  $\gamma$ - e  $\delta$ -tocoferol e tocotrienol serão abreviados seguindo o mesmo padrão ( $\beta$ -T e  $\beta$ -T3,  $\gamma$ -T e  $\gamma$ -T3,  $\delta$ -T e  $\delta$ -T3).

Essas moléculas (Figuras 2.8 e 2.9) são constituídas de um anel cromanol e uma cadeia lateral hidrofóbica, chamada de fitol, ligada ao anel de cromanol na posição 2 (Lampi *et al.*, 2002).

Os tocoferóis são caracterizados por uma cadeia lateral saturada com 3 carbonos quirais de assimetria nas posições 2, 4' e 8' (Figura 2.8). Os tocotrienóis possuem uma cadeia lateral insaturada com duplas ligações nas posições 3, 7 e 11 e apenas um carbono quiral na posição 2 (Figura 2.9).

Os homólogos dos tocoferóis e dos tocotrienóis variam estruturalmente em função do número e da localização de grupos metilas no anel cromanol (Tabela 2.3 e 2.4). Os homólogos  $\alpha$ -, possuem três grupos metilas, enquanto os homólogos  $\beta$ - e  $\gamma$ - apresentam dois, e os  $\delta$ - apenas um grupo metila. Os homólogos  $\beta$ - e  $\gamma$ - constituem isômeros de posição por diferirem apenas na posição dos grupos metilas. A massa molar e a fórmula molecular destas substâncias são apresentadas na Tabela 2.5.

O  $\alpha$ -tocoferol que se encontra disponível comercialmente pode ser tanto natural quanto sintético. A biossíntese dos tocoferóis na natureza produz somente o estereoisômero RRR. Em contraste,  $\alpha$ -tocoferol produzido através da síntese química, pela condensação do isofitol com tri-, di- ou monometil hidroquinona, é uma mistura equimolar racêmica de oito estereoisômeros. Em produtos comerciais RRR- $\alpha$ -tocoferol é designado como d- $\alpha$ -tocoferol e o sintético como dl- $\alpha$ -tocoferol (Papas, 2002). Grandes diferenças existem na atividade biológica entre os homólogos dependendo da sua estrutura e estereoquímica (Eitenmiller e Landen, 1999), por isso, a preferência é dada aos tocoferóis de origem natural para aplicações em geral.

Tocoferóis e tocotrienóis constituem um líquido viscoso e amarelo a temperatura ambiente. São solúveis em lipídios e solventes lipofílicos, mas insolúveis em água. O ponto de fusão do  $\alpha$ -tocoferol é 3°C, enquanto, do  $\gamma$  tocoferol está entre -3 e -2°C (Lampi *et al.*, 2002).

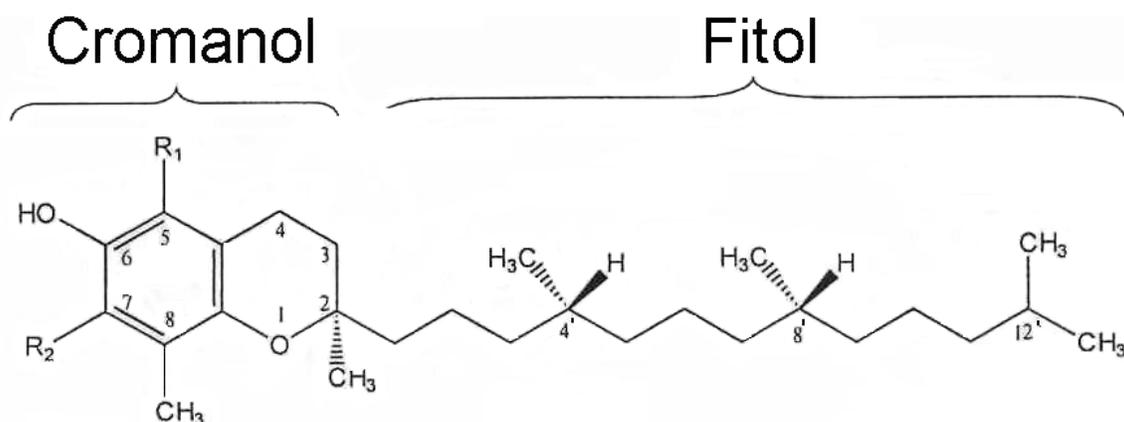


Figura 2.8: Estrutura do tocoferol.

Tabela 2.3: Homólogos dos tocoferóis.

Nome trivial	Nome químico	Abreviação	Posição no anel	
			R1	R2
$\alpha$ -tocoferol	5,7,8-trimetiltocol	$\alpha$ -T	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
$\beta$ -tocoferol	5,8-dimetiltocol	$\beta$ -T	CH <sub>3</sub>	H
$\gamma$ -tocoferol	7,8-dimetiltocol	$\gamma$ -T	H	CH <sub>3</sub>
$\delta$ -tocoferol	8-metiltocol	$\delta$ -T	H	H

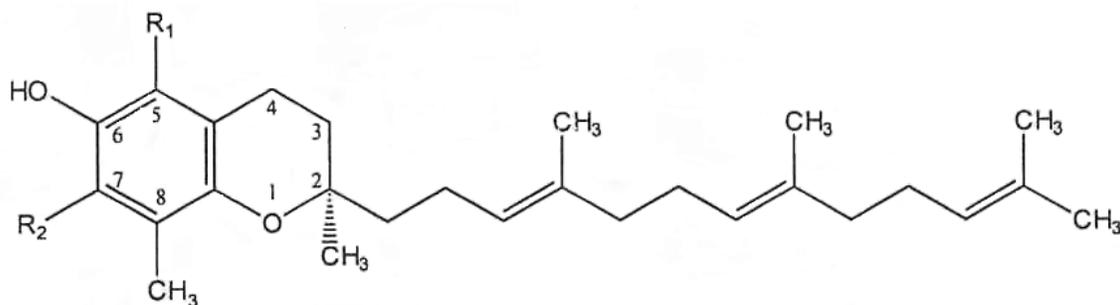


Figura 2.9: Estrutura do tocotrienol.

Tabela 2.4: Homólogos dos tocotrienóis.

Nome trivial	Nome químico	Abreviação	Posição no anel	
			R1	R2
$\alpha$ -tocotrienol	5,7,8-trimetiltocotrienol	$\alpha$ -T3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
$\beta$ -tocotrienol	5,8-dimetiltocotrienol	$\beta$ -T3	CH <sub>3</sub>	H
$\gamma$ -tocotrienol	7,8-dimetiltocotrienol	$\gamma$ -T3	H	CH <sub>3</sub>
$\delta$ -tocotrienol	8-metiltocotrienol	$\delta$ -T3	H	H

Tabela 2.5: Massa molar e fórmula molecular dos tocoferóis.

Substância	Massa molar [g/gmol]	Fórmula Molecular
$\alpha$ -T	430,71	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub>
$\beta$ -T	416,69	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>
$\gamma$ -T	416,69	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>
$\delta$ -T	402,66	C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>
$\alpha$ -T3	424,67	C <sub>29</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>
$\beta$ -T3	410,64	C <sub>28</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>
$\gamma$ -T3	410,64	C <sub>28</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>
$\delta$ -T3	396,61	C <sub>27</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>
$\alpha$ - acetato de tocoferila	472,75	C <sub>31</sub> H <sub>52</sub> O <sub>3</sub>
$\alpha$ - succinato de tocoferila	530,79	C <sub>33</sub> H <sub>54</sub> O <sub>5</sub>

Tocoferóis são facilmente oxidados por agentes oxidantes, especialmente na presença de calor, luz, metais e álcali. Eles são, prontamente, oxidados e escurecidos quando expostos à luz. Entretanto, eles oxidam-se muito vagorosamente em atmosfera de oxigênio na ausência de luz. Na ausência de oxigênio, eles também são resistentes a álcalis e ao tratamento térmico superior a 200°C. Na presença de oxigênio, a estabilidade do  $\alpha$ -tocoferol diminui pela metade a cada 10°C acima de 40°C (Lampi *et al.*, 2002).

Os tocoferóis são, parcialmente, destruídos pelos processos de refino. A decomposição durante a estocagem acontece e a exposição à luz exerce grande influência neste fenômeno (Cert *et al.*, 2000).

Os tocoferóis e os tocotrienóis podem ser encontrados na natureza nas membranas celulares de todos os organismos fotossintéticos (Lampi *et al.*, 2002). As principais fontes destas moléculas são os cereais e os óleos vegetais (Tabela 2.6). A maioria dos óleos vegetais contém apenas tocoferóis, no entanto, os óleos de palma e de arroz contêm quantidades significativas de tocotrienóis (Lampi *et al.*, 2002).

A matéria-prima mais importante para produção de tocoferóis é o DDOV (Pokorný e Korzack, 2001). Outra fonte interessante e menos usual de tocoferóis é o óleo de sementes de toranja, o qual é um efluente da produção de suco de toranja (Pokorný *et al.*, 2001) e contém altos níveis de tocoferóis, ácido cítrico e ascórbico.

Os tocoferóis são moléculas interessantes para variadas aplicações porque apresentam duas propriedades importantes: vitamínica e antioxidante. Nos seres vivos, desde a sua descoberta, os tocoferóis têm se mostrado indispensável para a manutenção das capacidades reprodutivas atuando como vitamina. Entretanto, esta substância pode ter outros efeitos benéficos. Os tocoferóis e outros antioxidantes como o ácido ascórbico, os carotenóides e os flavonóides têm despertado o interesse dos consumidores em todo o mundo em virtude de prevenir uma gama de reações de oxidação no organismo humano. A oxidação é prejudicial ao homem, pois favorece o desenvolvimento de doenças como (Eitenmiller e Landen, 1999):

Câncer - através da iniciação da carcinogênese, promoção do desenvolvimento de tumores mutagênicos e estimulação da divisão celular.

Doenças cardiovasculares - através da oxidação de lipoproteínas sangüíneas e do desenvolvimento de arteriosclerose e dano oxidativo dos tecidos durante um ataque cardíaco.

Cataratas - através do dano oxidativo da objetiva dos olhos.

Por serem produzidos apenas por organismos fotossintéticos (Lampi *et al.*, 2002), os tocoferóis devem ser obtidos através da alimentação pelo ser humano. A contribuição de tocoferóis por óleos e gorduras na dieta humana é altamente significativa, pois além de serem consumidos diretamente na alimentação, são utilizados como matéria-prima para a produção de margarinas, molhos, maionese e banha.

Tabela 2.6: Principais fontes de tocoferóis e tocotrienóis (Papas, 2002).

Óleo	Tocoferóis, mg/100g					Tocotrienóis, mg/100g					Total mg/100g
	$\alpha$ -T	$\beta$ -T	$\gamma$ -T	$\delta$ -T	total	$\alpha$ -T3	$\beta$ -T3	$\gamma$ -T3	$\delta$ -T3	total	
Soja	10		59	26	96					0	96
Milho	11	5	60	2	78					0	78
Canola	17		35	1	53					0	53
Girassol	49		5	1	55					0	55
Amendoim	13		22	2	37					0	37
Algodão	39		39		78					0	78
Cártamo	39		17	24	80					0	80
Palma	26		32	7	65	14	3	29	7	53	118
Coco	0,5			0,6	1	0,5		2	0,6	3	4
Oliva	20	1	1		22					0	22
Prímula	16		42	7	65					0	65
Gérmen de trigo	121	65	24	25	235	2	17			19	254
Arroz	12	4	5		21	18	2	57		77	98
Cevada	35	5	5		45	67	12	12		91	136
Aveia	18	2	5	5	30	18		3		21	51
Manteiga	2	0	0	0	2	0	0	0	0	0	2
Banha	1,2				1,2	0,7				0,7	1,9
Margarina	7	0	51	3	62	0	0	0	0	0	62

Além de atuar como vitamina e antioxidante em seres vivos, os tocoferóis e tocotrienóis são importantes aditivos antioxidantes na indústria de alimentos, nas quais melhoram a estocagem e a estabilidade do processamento de muitos materiais contendo gorduras (Lampi *et al.*, 2002).

Ésteres de tocoferóis (derivados de acetato ou succinato) são mais estáveis à oxidação do que os tocoferóis livres, por isso os tocoferóis são, freqüentemente, adicionados em alimentos na forma esterificada para prevenir a oxidação pelo ar durante o processamento e a estocagem. Os ésteres de tocoferóis são prontamente hidrolisados no intestino por enzimas, tendo bioatividade similar à dos tocoferóis (Lampi *et al.*, 2002).

O acetato de  $\alpha$ -tocoferol, entretanto, freqüentemente adicionado aos óleos refinados é uma boa fonte de vitamina E, mas não tem atividade antioxidante em óleos comestíveis a não ser que sejam hidrolisados. Depois do consumo, ele é hidrolisado no corpo humano, e o produto da hidrólise é absorvido, atravessa pelas paredes do intestino e pode, então, atuar como um antioxidante na corrente sanguínea (Pokorný *et al.*, 2001).

Com relação à sua atividade antioxidante, os tocoferóis apresentam melhores características, como menor volatilidade, elevada solubilização em óleos e maior estabilidade térmica do que os possíveis substitutos artificiais como o BHT, BHA e TBHQ (Pokorný e Korczak, 2001).

### **2.3.2 FITOESTERÓIS**

Os fitoesteróis são esteróis de origem vegetal, de ocorrência natural, e são constituintes estruturais importantes das membranas celulares (Moreau *et al.*, 2002). A estrutura molecular básica dos esteróis (Figura 2.10) constitui-se de 4 anéis de átomos de carbono, formando um núcleo ciclopentano-perhidrofenantreno (Bobbio, 1995).

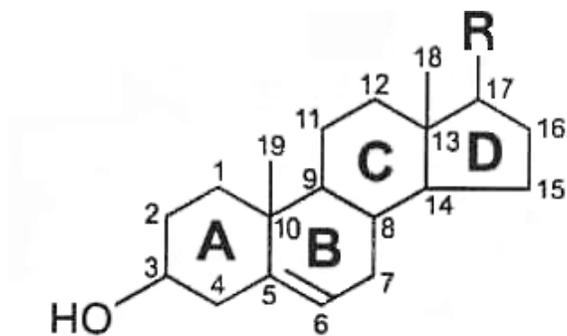


Figura 2.10: Estrutura molecular básica dos esteróis.

Estas substâncias contêm de 27 a 30 átomos de carbono e possuem estruturas químicas similares, diferindo entre si em função do número de carbono encontrado na cadeia lateral alquila, R, ligada ao carbono 17 (Abidi, 2001) e da ausência ou presença de duplas ligações carbono-carbono tanto no núcleo esterol como na cadeia lateral alquila (Moreau *et al.*, 2002).

A nomenclatura utilizada para os fitoesteróis é confusa porque a padronização tem sido apenas parcialmente adotada. O sitosterol, por exemplo, também é chamado de 22,23 Dihidroestigmasterol, 5-Estigmasten-3 $\beta$ -ol, 24 $\beta$ -etilcolesterol, 22,23 Dihidroestimasterol,  $\alpha$ -dihidrofucosterol, estigmast-5-en-3 $\beta$ -ol e 24 $\alpha$ -etilcolest-5-en-3 $\beta$ -ol (Moreau *et al.*, 2002 e Sigma-Aldrich, 2004).

Os fitoesteróis são moléculas estruturalmente semelhantes às do colesterol, que é o esterol predominante nos tecidos animais, mas incluem um grupo metila ou etila no carbono 24. Apesar da similaridade, as células vegetais produzem quantidades negligenciáveis deste composto ou não o produzem (Abidi, 2001) tendo como substitutos vários tipos de fitoesteróis (Moreau *et al.*, 2002).

Um método conveniente para descrever e catalogar os fitoesteróis na forma livre é dividi-los em 3 subclasses, baseados no número de grupos metilas presentes no carbono 4. No caso de dois grupos metilas no carbono 4, tem-se os 4,4 dimetilesteróis, no caso de um grupo metila os 4  $\alpha$ -metilesteróis e, na ausência de grupos metilas, tem-se os 4,4 desmetilesteróis (Abidi, 2001 e Moreau *et al.*, 2002).

O grupo dos desmetilesteróis constitui o grupo de maior incidência nos vegetais, sendo o sitosterol o fitoesterol encontrado em maior quantidade, seguido do estigmasterol e do campesterol (Figura 2.11). A massa molar e a fórmula molecular destas substâncias são apresentadas na Tabela 2.7.

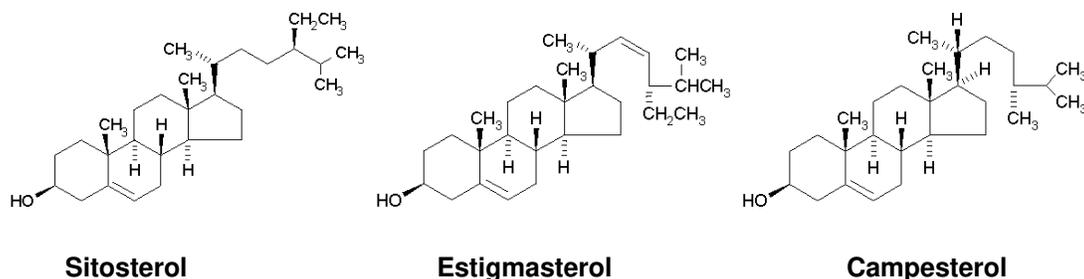


Figura 2.11: Desmetilesteróis mais importantes.

Outra forma de categorizar os fitoesteróis é em razão da presença ou ausência de insaturações. Os contrapares saturados dos fitoesteróis são conhecidos como fitoestanóis e são, principalmente, encontrados como constituintes naturais da fração lipídica dos cereais. Os fitoestanóis também podem ser gerados em quantidades pequenas em óleos vegetais hidrogenados em função da reação de hidrogenação química (Dutta, 1998 e Moreau *et al.*, 2002).

Tabela 2.7: Massa molar e fórmula molecular dos principais fitoesteróis.

Substância	Massa Molar [g/gmol]	Fórmula molecular
Sitosterol	414,71	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O
Estigmasterol	412,69	C <sub>29</sub> H <sub>48</sub> O
Campesterol	400,70	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> O

Mais de 200 diferentes tipos de fitoesteróis já foram reportados nas espécies vegetais e podem ocorrer na forma livre ou conjugada (Figura 2.12). Na forma conjugada, o grupo  $3\beta$ -OH é esterificado com um ácido graxo ou um ácido hidroxicinâmico ou pode ser glicosilado com uma hexose (normalmente, glucose) ou um 6-fatty-acyl hexose, sendo conhecidos, respectivamente, por ésteres esterílicos, glicosídeos esterílicos e glicosídeos esterílicos acilados (Toivo, 2001 e Moreau *et al.*, 2002).

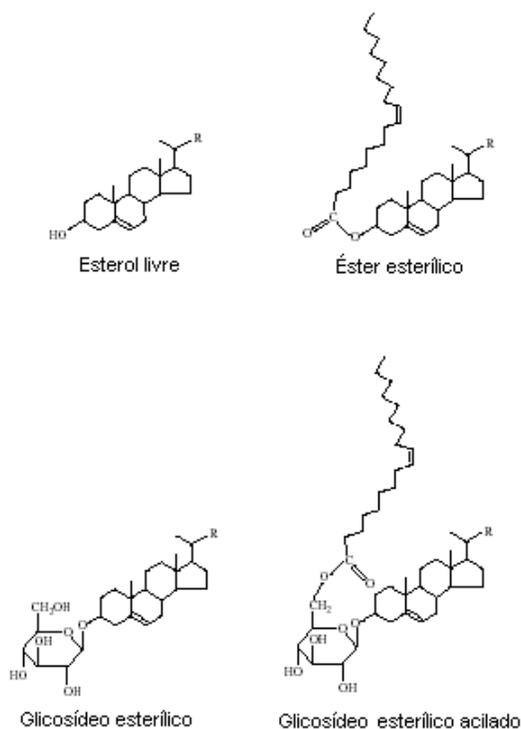


Figura 2.12: Esteróis nas formas livre e conjugada.

Dependendo do estudo, pode-se querer determinar apenas os fitoesteróis livres ou todas as espécies conjugadas. Para determinação do teor total de fitoesteróis, algumas metodologias propõem que as espécies conjugadas sejam convertidas em fitoesteróis livres. Essa conversão pode ser realizada via uma reação de saponificação (hidrólise alcalina com KOH ou NaOH 1-2N) ou uma hidrólise ácida (4-6N de HCl) no caso das ligações glicosídicas (Moreau *et al.*, 2002).

De acordo com Kochhar (1983), os fitoesteróis ocorrem somente na forma livre e esterificada nos óleos vegetais, porque os glicosídeos, se originalmente presentes, são removidos durante o processo de refino de óleos vegetais (Toivo *et al.*, 2001). Assim sendo, como os óleos vegetais normalmente contêm primariamente ésteres de fitoesteróis e pouco ou nenhum glicosídeo, apenas a realização da hidrólise alcalina é suficiente para quebrar a maior parte dos fitoesteróis conjugados.

Os alimentos como as castanhas e os óleos vegetais contêm maiores níveis de fitoesteróis (> 1%) do que frutas e verduras (<0,05%) (Abidi, 2001). Os óleos de amendoim, girassol, soja e oliva contêm três fitoesteróis principais (campesterol, estigmastreol, sitosterol) juntamente com os três minoritários (5-avenasterol, 7-estigmasterol, 7-avenasterol). O óleo de canola contém um particular esterol, o brassicasterol, o qual é encontrado apenas neste óleo (Colin *et al.*, 1979). O ergosterol é encontrado no óleo de milho e tem três duplas ligações. O lanosterol não é encontrado em óleos, mas ocorre em materiais biológicos.

Os esteróis são conhecidos por terem uma larga faixa de atividades biológicas e propriedades físicas. Os fitoesteróis, em particular, são importantes nas indústrias alimentícias, são usados como emulsificantes para a produção de cosméticos e fornecem a maioria dos intermediários esteroidais e precursores para a produção de hormônios pela indústria farmacêutica (Abidi, 2001).

Recentemente, a ingestão de esteróis tem sido objeto de grande atenção por estar associada com os benefícios proporcionados à saúde pública. Enquanto a ingestão de colesterol aumenta o risco de doenças cardíacas, a ingestão de fitoesteróis, pelo contrário, reduz o nível de colesterol, inibe o crescimento de câncer de cólon (Toivo *et al.*, 2001), tem ação antiinflamatória, neoplástica, e antipirética (Careri *et al.*, 2001).

As atividades hipocolesterolêmicas dos fitoesteróis têm sido bem documentadas (Abidi, 2001). Os análogos saturados dos fitoesteróis, os fitoestanóis e seus ésteres também têm sido sugeridos como efetivos agentes redutores de colesterol oferecendo benefícios à saúde cardíaca (Abidi, 2001). Seu potencial de uso como substância hipocolesterolêmica pode ser verificado em margarinas lançadas na Europa, a qual vem apresentando excelentes resultados de venda. A formulação de margarinas contendo 9% de fitoesteróis proporciona uma redução de até 60% na absorção intestinal de colesterol.

Estratégias recentes para diminuição de colesterol utilizam restrições alimentares para limitar a ingestão de colesterol ou requer o uso de drogas como as populares estatinas, as quais inibem a biossíntese de colesterol em humanos. Entretanto, a possibilidade de diminuição dos níveis de colesterol pelo consumo de alimentos funcionais parece mais atrativa do que a utilização de drogas e restrições alimentares.

Desde os meados da década de 1990, tem havido considerável interesse e “marketing” comercial dos produtos de fitoesteróis para este propósito. O uso de fitoesteróis como redutor dos níveis de colesterol não é uma idéia nova. O sitosterol, por exemplo, foi usado em 1950 como um suplemento e como uma droga (Cytellin, comercializado pela Eli Lilly). Devido à sua baixa solubilidade e disponibilidade de fitoesteróis livres, sua produção foi diminuindo rapidamente. Recentemente, com o crescimento dos interesses nos alimentos funcionais, o uso de fitoesteróis como redutores dos níveis de colesterol tem sido novamente considerado. Isto pode ser atribuído, em grande parte, pelo trabalho dos cientistas do grupo Raisio na Finlândia, que esterificaram os fitoestanóis com ácidos graxos (ésteres estanílicos) com o objetivo de melhorar a sua solubilidade e isto permitiu, na prática, a produção em escala comercial de fitoesteróis em alimentos como as margarinas. A popularidade destes produtos tem chamado a atenção da comunidade médica e bioquímica e, conseqüentemente, a atividade de pesquisa tem aumentado dramaticamente nesta área.

Os ésteres fitoestanoílicos e fitoesterólicos são rapidamente hidrolisados pelas enzimas do intestino transformando-os em fitoesteróis e fitoestanoís livres na forma fisiologicamente ativa. Os ésteres esterólicos são produzidos pela esterificação dos fitoesteróis derivados dos óleos vegetais. Os ésteres esterólicos são mais simples e baratos para sintetizar do que os ésteres estanoílicos porque o processo de hidrogenação não é requerido. A composição de fitoesteróis dos ésteres esterólicos depende do óleo vegetal original.

Os principais produtos contendo fitoesteróis e fitoestanoís comercializados em março de 2002 são apresentados na Tabela 2.8.

Tabela 2.8: Principais produtos de fitoesteróis/fitoestanóis comercializados em março de 2002 (Moreau *et al.*, 2002).

Nome do produto	Componente ativo	Tipo de alimento	Fabricante	Website	Status do mercado
Benecol	Ésteres fitoestanoílicos	Margarinas (EUA) Margarinas, Cream cheese, leite, maionese, iogurte, derivados de carne e snack bars (Europe)	Raisio/McNeil	<a href="http://www.benecol.com">www.benecol.com</a>	Atualmente disponível nos EUA e Europa
Take Control (EUA)	Ésteres fitoesterílicos	Margarinas e molhos de salada	Lipton/Unilever	<a href="http://www.takecontrol.com">www.takecontrol.com</a>	Atualmente disponível nos EUA e Internacional
Flora pro-activ e becel Pro-activ (Europa e Canada)				<a href="http://www.floraproactiv.co.uk">www.floraproactiv.co.uk</a> <a href="http://www.becel.com.br/becelproactiv">www.becel.com.br/becelproactiv</a>	
Phytrol	Fitoesteróis livres	Diversos	Forbes Meditech	<a href="http://www.forbesmeditech.com/news2001/072401.asp">www.forbesmeditech.com/news2001/072401.asp</a>	Disponível atualmente como um ingrediente
Reducol	Fitrol	Diversos	Novartis	<a href="http://www.consumer-health.novartis.com/vmsi.html">www.consumer-health.novartis.com/vmsi.html</a>	Disponível atualmente como um ingrediente
Cholesterol Sucess	Reducol	Tabletes	Twinlabs Co.	<a href="http://www.twinlab.com/prod.cfm?product=reducol">www.twinlab.com/prod.cfm?product=reducol</a>	Desconhecido
Diminicol	Fitoesteróis	Desconhecido	Teriaka	<a href="http://www.teriaka.com">www.teriaka.com</a>	Em desenvolvimento
Cholestatin	Fitoesteróis livres	Tablete	Degussa Bioactives	<a href="http://www.bioactives.de/bioactives/html/e/products/factsheets/factsheets.htm">www.bioactives.de/bioactives/html/e/products/factsheets/factsheets.htm</a>	Atualmente disponível
Prosterol	Fitoesteróis livres e policosanóis	Tablete			Em desenvolvimento
Logicol	Fitoesteróis	Spreads e leite	Meadow Lea	<a href="http://www.logicol.com.au">www.logicol.com.au</a>	Austrália
ChoLESStolife	Fitoesteróis e fitoestanóis	Pó	Lifeline Technologies	<a href="http://www.lifelinetechnologies.com/products.html">www.lifelinetechnologies.com/products.html</a>	Em desenvolvimento
CardioAid-L	Fitoesteróis e lecitina	Ingrediente de bebidas	ADM	<a href="http://www.admworld.com/try/tryadmproducts.htm">www.admworld.com/try/tryadmproducts.htm</a>	Em desenvolvimento
CardioAid-P	Fitoesteróis e proteína de soja				

## 2.4 ESTRATÉGIAS PARA CONCENTRAÇÃO DE TOCOFERÓIS E FITOESTERÓIS

### 2.4.1 JUSTIFICATIVAS PARA CONCENTRAÇÃO DE TOCOFERÓIS E FITOESTERÓIS

Muitos alimentos têm sido enriquecidos com tocoferóis, entre eles pode-se mencionar os óleos comestíveis (Pokorný *et al.*, 2001), que tem parte dos tocoferóis removidos durante o processo de refino na etapa de desodorização, as margarinas *light* que, pela diminuição do teor de gordura, também têm retiradas as vitaminas lipossolúveis como os tocoferóis, e as maioneses *light* que são fortificadas com acetato de  $\alpha$ -tocoferila (Eitenmiller e Landen, 1999).

Shimada *et al.* (2000), apesar de não especificarem os tipos de alimentos enriquecidos com tocoferóis, comenta que misturas de tocoferóis com teor superior a 60% são largamente utilizadas pelas indústrias.

Os tocoferóis utilizados como suplementos de alimentos ou produção de nutracêuticos podem ser obtidos tanto por extração de fontes naturais quanto por síntese química, pois possuem potenciais similares como vitamina e antioxidantes.

Apesar dos antioxidantes sintéticos terem prevalecido nas primeiras aplicações, como aditivos para a estabilização de alimentos de origem vegetal, nas últimas duas décadas, os antioxidantes naturais têm sido extensivamente aplicados (Pokorný *et al.*, 2001), devido à preferência dos consumidores por produtos naturais e às restrições encontradas pelos produtos sintéticos, para serem utilizados como aditivos nas indústrias alimentícias, farmacêuticas e cosméticas.

O interesse sobre a concentração de moléculas naturais de tocoferóis tem crescido tão acentuadamente nos últimos anos em virtude da sua aplicação em produtos nutracêuticos, que tem direcionado a pesquisa industrial e acadêmica para o desenvolvimento de plantações que produzam maiores teores de vitamina E através da engenharia genética (Ajjaki e Shintani, 2004).

Diferentes aplicações têm surgido para as moléculas de fitoesteróis, além da sua utilização em alimentos funcionais, como margarinas para reduzir a absorção de colesterol, e como emulsificantes em cosméticos. O teor de esteróis de diversos efluentes industriais (*tall oil*, um efluente da indústria de polpa de papel e dos desodorizados dos óleos comestíveis, amendoim, toranja, girassol e soja) foi analisado para avaliar a possibilidade de usá-los como produtos alternativos como fonte de esteróis para a produção microbológica de 4-androsten-3,17 diona e 1,4 androsta-dieno-3,17 diona (Dias *et al*, 2002).

Por esses motivos, é interessante promover o desenvolvimento de técnicas de concentração com a finalidade de isolar tocoferóis e fitoesteróis a partir de produtos naturais (Pokorný e Korczack, 2001; Wolf Maciel, 2001).

Entretanto, a preparação de substâncias naturais para uso industrial é mais complexa do que a preparação de substâncias sintéticas, pois os antioxidantes sintéticos são produzidos como substâncias puras de composição constante e os antioxidantes naturais estão disponíveis em fontes diferentes e de composição variável que depende da variedade da planta, técnica de cultivo, condições climáticas e maturidade (Pokorný e Korczak, 2001).

Sem a concentração destas substâncias, o teor de antioxidantes naturais nas matérias-primas é tão pequeno que seria necessária à incorporação de grandes quantidades para obter-se uma melhora significativa contra a oxidação. Entretanto, a adição de grandes quantidades poderia ter um efeito negativo sobre o sabor ou sobre as propriedades de fabricação do produto (Pokorný e Korczak, 2001). Por isso, freqüentemente, materiais mais concentrados são preparados.

## 2.4.2 ROTAS DE PROCESSAMENTO

Industrialmente, os tocoferóis e os fitoesteróis são obtidos a partir do DDOV (Hirota *et al.*, 2003). Devido à complexidade da sua matéria-prima, a preparação de concentrados de tocoferóis e fitoesteróis, normalmente, não é realizada através de uma única técnica de fracionamento, mas, envolve uma série de etapas de tratamentos químicos e físicos.

Em razão das substâncias presentes no DDOV apresentarem propriedades semelhantes, convencionalmente, o isolamento de tocoferóis dos DDOV requer algum tipo de modificação do material de partida a fim de facilitar a separação. Diversos métodos de preparação da matéria-prima e processos de separação para a recuperação de tocoferóis e fitoesteróis de óleos vegetais têm sido estudados. Neste trabalho, estes estudos foram divididos em rotas de processamento, classificadas como processos enzimáticos, supercríticos, com membranas e processos químicos.

### 2.4.2.1 PROCESSOS ENZIMÁTICOS

Os processos enzimáticos para concentração de tocoferóis e fitoesteróis são aqueles que utilizam uma reação catalisada por uma enzima para preparar a matéria-prima e facilitar a separação de moléculas similares. Os principais trabalhos desenvolvidos nesta área foram reportados na Tabela 2.9. Esta tabela indica o tipo de enzima utilizada, o tipo de reação e o processo de separação empregado para concentrar tocoferóis e fitoesteróis a fim de permitir a comparação das metodologias existentes.

Tabela 2.9: Rotas enzimáticas.

DDOV	Enzima e Reação	Processo de Separação	Referência
DDOC/ DDOS	Lipase SP 382 (Conversão dos gliceróis a ésteres metílicos)	Destilação a vácuo 1-2 mmHg	1
DDOG	<i>Candida cylindracea</i> (Conversão dos gliceróis a AGL) <i>Mucor miehei</i> (Conversão de AGL em ésteres butílicos)	Sugere destilação fracionada	2
DDOS	<i>Candida rugosa</i> (Esterificação dos fitoesteróis)	Destilação fracionada e destilação molecular	3
DDOP	<i>Candida antarctica</i> (Conversão dos gliceróis em AGL)	Neutralização com NaOH e adsorção cromatográfica	4

Referências: 1. Ramamurthi *et al.* (1991 e 1993); 2. Ghosh e Bhattacharyya (1996); 3. Shimada *et al.* (2000); 4. Chu *et al.* (2002 e 2003b).

Ramamurthi *et al.* (1991) estudaram as condições de processo para otimização da conversão dos glicerídeos a ésteres metílicos, presentes no DDOC, utilizando a lipase SP 382. O objetivo desta transformação é reduzir o peso molecular e, conseqüentemente, aumentar a pressão de vapor dos glicerídeos para facilitar a separação dos tocoferóis e fitoesteróis por destilação. A redução da pressão de vapor implica no uso de menores temperaturas durante a destilação e a minimização da decomposição térmica dos tocoferóis. As variáveis estudadas foram: temperatura, razão de reagentes metanol: ácidos graxos e concentração das enzimas.

Dando continuidade aos seus estudos, Ramamurthi & McCurdy (1993), após a preparação da matéria prima, aplicaram a destilação a vácuo 1-2 mmHg para remover os ésteres metílicos obtidos a partir dos glicerídeos. Partindo-se de uma concentração inicial de 1%, foi obtida uma concentração de 6,8% de tocoferóis, com recuperação superior a 90%.

Apesar do teor de fitoesteróis não ter sido fornecido por este estudo, acredita-se que os mesmos foram concentrados juntamente com os tocoferóis. Os fitoesteróis possuem pesos moleculares muito similares aos tocoferóis e não são capazes de serem separados por destilação. A enzima utilizada não atua na esterificação dos fitoesteróis ou tocoferóis que poderiam transformá-los em moléculas de maior peso molecular e viabilizar a separação dos mesmos por destilação. Apesar de usar um processo enzimático, o ponto fraco desta metodologia é a utilização de metanol, que é um solvente tóxico, como reagente da reação enzimática.

Ghosh e Bhattacharyya (1996) propuseram que os glicerídeos presentes no DDOG fossem hidrolisados a ácidos graxos e glicerol pela lipase *Candida cylindracea* e, a seguir, os ácidos graxos provenientes da reação de hidrólise dos glicerídeos fossem convertidos em ésteres butílicos pela lipase *Mucor miehei*. Essas reações objetivam reduzir o peso molecular dos glicerídeos transformando-os em ésteres butílicos e facilitando a separação dos mesmos por destilação fracionada. Entretanto, a utilização da destilação fracionada pode decompor o material pela temperatura empregada e pelo tempo de exposição. Para a retirada da primeira fração foram utilizadas as seguintes condições: 180-230°C a 1 mmHg, durante 45 min. Nesta etapa foram retirados os ésteres, os hidrocarbonetos e os produtos oxidados. Na segunda etapa, realizada a 230-260°C por 15 min, foi feita a retirada dos fitoesteróis e tocoferóis. Os tocoferóis e fitoesteróis possuem peso molecular e pressões de vapor muito similares, por isso, um concentrado de ambos os grupos de moléculas foi preparado.

Nos trabalhos de Ramamurthi *et al.* (1991) e Ghosh & Bhattacharyya (1996), as reações realizadas para a preparação da matéria-prima têm o objetivo de reduzir o peso molecular dos glicerídeos, transformando-os em ésteres metílicos ou butílicos, que são moléculas que apresentam maior volatilidade e, por isso, permitem a utilização de temperaturas mais brandas na etapa de destilação a fim de minimizar a decomposição.

Mudando o enfoque, Shimada *et al.* (2000) realizaram a esterificação enzimática dos fitoesteróis presentes no DDOS através da lipase *Candida rugosa*. Ao invés de reduzir o peso molecular dos componentes do DDOV como vinha sendo realizado, a esterificação dos fitoesteróis produz moléculas de maior peso molecular e permite que elas sejam separadas dos tocoferóis porque esta enzima tem a propriedade de reconhecer apenas os fitoesteróis, mas não reconhecer os tocoferóis. Antes desta reação, os ésteres de fitoesteróis, di e triglicerídeos foram retirados da mistura por uma destilação a 250°C e 0,2 mmHg. A mistura de tocoferóis, fitoesteróis e ácidos graxos, oriunda desta primeira separação, foi submetida à reação enzimática e o produto obtido submetido ao processo de destilação molecular. Foram necessárias três etapas consecutivas de destilação molecular para atingir uma concentração de 65% de tocoferóis. Este processo, além de purificar os tocoferóis, também purifica os ésteres de fitoesteróis, que possuem interesse para serem aplicados como ingredientes de cosméticos e de alimentos.

Chu *et al.* (2002) propõem, em seus trabalhos, a pré-concentração da vitamina E a partir do DDOP utilizando uma reação de hidrólise dos glicerídeos realizada pela lipase *Candida antarctica*. Esta reação converte os glicerídeos em ácidos graxos livres que são neutralizados por um álcali, juntamente com os ácidos graxos livres oriundos da própria matéria-prima. O sal formado é retirado da mistura, concentrando os tocoferóis. As melhores condições reacionais da hidrólise foram determinadas usando a metodologia da superfície de resposta (Chu *et al.*, 2003a).

Dando continuidade aos estudos, Chu *et al.* (2003b) propõem a adsorção cromatográfica em sílica de fase normal para concentrar os tocoferóis após a conversão enzimática dos glicerídeos, neutralização e retirada dos sais. A recuperação de vitamina E através deste processo apresentou uma recuperação superior a 90% e uma concentração de 15,2% (a inicial era de 0,37%). Além disso, Chu *et al.* estudaram o equilíbrio (2004a) e a cinética (2004b) da adsorção em batelada para separação da vitamina E a partir do óleo de palma.

Watanabe *et al.* (2004) realizaram a concentração de tocoferóis e fitoesteróis a partir do DDOS utilizando a destilação molecular. O concentrado obtido contendo mono- e diglicerídeos, ácidos graxos livres, tocoferóis, fitoesteróis e hidrocarbonetos ainda não identificados foram tratados com a lipase *Candida rugosa* para converter os fitoesteróis a ésteres de fitoesteróis e glicerídeos a ácidos graxos livres e ácidos graxos livres a ésteres metílicos. O metanol, entretanto, inibiu a esterificação dos fitoesteróis. Uma reação em duas etapas foi realizada. O produto obtido tinha 76,4% de tocoferóis (89,6% de recuperação) e 97,2% (86,3% de recuperação) de fitoesteróis na forma de ésteres.

Industrialmente, os tocoferóis são purificados a partir do DDOS por um processo composto por destilação e fracionamento etanólico. O material de descarte desta operação contém 75% de fitoesteróis e foi utilizado por Nagao *et al.* (2004) como material de partida para realizar a purificação de fitoesteróis. A enzima *Candida rugosa* foi utilizada para esterificar os fitoesteróis. A fase oleosa foi purificada por meio da destilação molecular gerando um produto com 94,9% de pureza.

A dificuldade de execução dos métodos enzimáticos consiste na condução das reações que devem ser realizadas na ausência de luz, sob atmosfera inerte de nitrogênio e são demoradas.

#### 2.4.2.2 PROCESSOS SUPERCRÍTICOS

O processo de extração supercrítica (Supercritical Fluid Extraction – SFC) refere-se à utilização de um solvente extrator à temperatura e pressão acima das condições termodinâmicas críticas. Esse processo é uma boa alternativa dentre os outros processos de separação, a serem utilizados nas indústrias alimentícias e farmacêuticas, uma vez que o solvente extrator é, normalmente, o gás carbônico, o qual é atóxico e de fácil separação com a redução da pressão. Além disso, há a vantagem de não deixar traços residuais. Os principais trabalhos desenvolvidos nesta área foram indicados na Tabela 2.10 para fins comparativos.

Lee *et al.* (1991) utilizaram o processo de extração supercrítica para concentrar tocoferóis a partir do DDOS depois da preparação da matéria-prima. Esta preparação consiste na remoção dos fitoesteróis por recristalização em uma mistura hexano/ metanol, seguida de reação química de transesterificação ácido-catalisada com excesso de metanol, neutralização alcalina e, subsequente, retirada do sal formado. A mistura resultante foi submetida ao processo de extração com fluido supercrítico produzindo um material com 40% de tocoferóis, entretanto, esta rota de processamento oferece diversas desvantagens, como:

- a utilização de metanol, que é um solvente extremamente tóxico, na reação de transesterificação cuja utilização não é desejável para desenvolvimento de tecnologias limpas,
- o tratamento álcali oferece efeitos deletérios para as moléculas de tocoferóis oxidando-as ou decompondo-as durante o processamento, e
- a alta razão de massa de solvente/ massa de tocoferóis utilizada no processo extração com fluido supercrítico, que implica no consumo de grandes quantidades de solvente no processo.

Tabela 2.10: Processos supercríticos.

DDOV	Seqüências operacionais	Referência
	- Recristalização dos fitoesteróis em hexano	
	- Reação de transesterificação	
DDOS	- Neutralização alcalina e retirada do sal formado - SFE (CO <sub>2</sub> )	Lee <i>et al.</i> (1991)
DDOS	SFE (GLP)	Buczenko <i>et al.</i> (2003)
	Conversão dos glicerídeos a ácidos graxos	
DDOS	SFE (CO <sub>2</sub> )	Nagesha <i>et al.</i> (2003b)
	Conversão dos ácidos graxos em ésteres metílicos (FAME)	
	1° etapa de extração: FAME (CO <sub>2</sub> )	
DDOC	2° etapa de extração: tocoferóis (CO <sub>2</sub> + cosolventes)	Zhou <i>et al.</i> (2004)
Óleo de palma e DDOS	SFE (CO <sub>2</sub> ) em escala piloto	Gast <i>et al.</i> (2005)
DDOV	Através da simulação, propõem a utilização de extratores em série para retirar cada uma das classes de componentes dos DDOV	Mendes <i>et al.</i> (2005)

Buczenko *et al.* (2003) propuseram o uso da extração com fluido supercrítico para realizar a concentração de tocoferóis a partir do DDOS. Neste trabalho, utilizou-se gás liquefeito de petróleo (GLP) como solvente para melhorar a recuperação de tocoferóis. O processo foi caracterizado por meio de dois parâmetros: a seletividade e o fator de separação.

Nagesha *et al.* (2003b) realizaram o pré-tratamento do DDOS. Os glicerídeos foram quimicamente convertidos em ésteres metílicos de ácidos graxos e, então, extraídos utilizando a extração com fluido supercrítico. O DDOS modificado apresentou 90% de ésteres metílicos e o enriquecimento de tocoferóis chegou a ser 10 vezes superior à concentração original da matéria-prima a 180bar e 60°C.

Zhou *et al.* (2004) estudaram o enriquecimento de tocoferóis a partir do DDOC esterificado usando a extração com fluido supercrítico (CO<sub>2</sub>). Foram utilizadas duas etapas de extração. A primeira para retirada dos ésteres metílicos e a segunda para retirada dos tocoferóis. No caso da segunda extração, foi estudada a utilização de diversos cosolventes como metanol e etanol.

Gast *et al.* (2005) estudaram a extração com fluido supercrítico em escala piloto para realizar a purificação de vitamina E a partir de duas matérias primas diferentes e com ampla faixa de concentração. Uma delas foi o óleo de palma com 500ppm e a outra o DDOS com 50%.

Mendes *et al.* (2005) simularam a extração com fluido supercrítico para concentrar vitamina E a partir do DDOV usando dióxido de carbono como solvente, e um extrator semi-batelada. Os resultados obtidos a partir deste estudo indicaram a necessidade de um processo com extratores em série porque diferentes pressões são necessárias para separar os diferentes componentes do DDOV dos tocoferóis.

Além disso, a extração com fluido supercrítico tem como desvantagem a utilização de equipamentos que suportem alta pressão que, normalmente, tem que ser reforçados encarecendo o equipamento. O processo de extração supercrítica compete com o processo de destilação molecular, mas tem a desvantagem de utilizar grandes quantidades de solventes como evidenciado em outros sistemas, como no trabalho de Crause (2000 e 2003).

### 2.4.2.3 PROCESSOS COM MEMBRANAS

Nagesha *et al.* (2003a) estudaram a concentração de tocoferóis a partir do DDOS utilizando uma membrana polimérica. O estudo foi realizado com a matéria prima bruta, com a matéria-prima esterificada e com a matéria-prima esterificada e dissolvida em hexano. Estes estudos demonstraram que a seletividade da membrana pelos tocoferóis aumenta com a esterificação do DDOS, e aumenta ainda mais com a sua dissolução em hexano, provavelmente, devido à maior solubilidade dos tocoferóis do que os demais componentes da alimentação em hexano.

### 2.4.2.4 PROCESSOS QUÍMICOS E FÍSICOS

Foram considerados processos químicos e físicos as seqüências operacionais para concentração de tocoferóis e fitoesteróis que não utilizavam a extração com fluido supercrítico, a utilização de membranas, e nem as reações enzimáticas. A Tabela 2.11 apresenta os principais trabalhos desenvolvidos nesta área.

Lin *et al.* (2003a) propuseram a separação dos fitoesteróis por cristalização, seguida de uma reação de succinilação para conversão dos tocoferóis em succinatos de tocoferila (Lin *et al.* 2003b), que a seguir seriam retirados da mistura por cristalização. Neste caso, os tocoferóis não seriam obtidos na sua forma livre, mas esterificada que também encontra aplicações industriais.

Moreira e Baltanas (2004) realizaram a purificação dos fitoesteróis a partir do DDOG. Primeiramente foi realizada uma reação de transesterificação com etanol usando hexano como solvente. Água e etanol foram utilizados como cosolventes. A composição dos solventes e cosolventes foram as variáveis mais importantes do processo influenciando o rendimento e a pureza dos cristais bem como a filtrabilidade e a lavagem. Numa única etapa de cristalização batelada, foi obtido um produto com 36% de pureza e 84% de recuperação.

Tabela 2.11: Processos Químicos e físicos.

DDOV	Seqüências operacionais	Referência
	- Cristalização dos fitoesteróis	
	- Reação de succinilação	
DDOS	(conversão dos tocoferóis em ésteres de tocoferila)	Lin <i>et al.</i> (2003a)
	- Cristalização dos succinatos	
DDOG	Reação de transesterificação com etanol e em hexano	Moreira e Baltanas (2004)
	Cristalização	

Para finalizar a descrição das rotas de processamento para realizar a concentração de tocoferóis e fitoesteróis a partir dos DDOV que já foram estudadas até o momento, pode-se citar o trabalho de Sheabar e Neeman (1988), que estudaram a separação de antioxidantes fenólicos através da extração com solventes.

Dentro da perspectiva de desenvolver novos processos para recuperação de tocoferóis e fitoesteróis a partir do DDOV, este trabalho pretende contribuir com o estudo do processo de destilação molecular para eliminação de AGL e de glicerídeos, e a utilização de etapas sucessivas de destilação do DDOS bruto ou quimicamente modificado.

# CAPÍTULO 3

## MATERIAIS E MÉTODOS

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

O objetivo deste capítulo é descrever os materiais, métodos e equipamentos utilizados no desenvolvimento experimental deste trabalho. Primeiramente, descreveu-se a obtenção da matéria-prima e o destilador molecular utilizado neste trabalho. A seguir, foram descritos o procedimento experimental para realizar a eliminação de ácidos graxos livres e glicerídeos utilizando uma ou mais etapas de destilação, com ou sem a preparação da matéria-prima, e os métodos analíticos para determinar o teor de tocoferóis, fitoesteróis, glicerídeos e ácidos graxos livres nos produtos obtidos.

#### **3.1 MATÉRIAS-PRIMAS**

Os destilados desodorizados do óleo de soja (DDOS) utilizados na condução dos experimentos foram concedidos pela Bunge Alimentos S.A., São Paulo, Brasil. Estas amostras ficaram armazenadas durante, aproximadamente, 1 mês a  $-18^{\circ}\text{C}$ , em freezer, até o processamento das mesmas através da destilação molecular. As matérias-primas foram caracterizadas com relação ao teor de tocoferóis, fitoesteróis, ácidos graxos livres, glicerídeos e densidade.

#### **3.2 EQUIPAMENTO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR**

##### **3.2.1 FABRICANTE, MODELO, CARACTERÍSTICAS E FUNCIONAMENTO**

O destilador molecular utilizado no desenvolvimento deste trabalho foi o de filme agitado, Modelo KDL 5, UIC GmbH, (Alzenau- Hörstein, Alemanha), o qual,

por ser construído basicamente em vidro, permite a visualização de todo o processo durante a operação.

O evaporador é o principal componente do equipamento de destilação molecular e onde efetivamente ocorre a separação das moléculas de uma determinada mistura. O evaporador presente neste equipamento possui uma área de evaporação de  $4,8 \text{ dm}^2$  e constitui-se de um aparato cilíndrico encamisado com paredes duplas as quais permitem a circulação de um fluido térmico, no caso Marloterm, responsável pelo fornecimento de energia (transferência de calor) para vaporização da mistura.

O líquido a ser destilado escoar, por meio da força da gravidade e do sistema de espalhamento, uniformemente ao redor do evaporador aquecido até a sua extremidade inferior na forma de um filme fino, ao longo do qual é parcialmente vaporizado. O vapor gerado se liquefaz em contato com a superfície do condensador.

O condensador possui uma área superficial de  $6,5 \text{ dm}^2$  e é formado de uma serpentina em vidro localizada na região central do evaporador, através da qual, também, circula um fluido térmico, no caso óleo de silicone. O condensador é programado para operar a uma temperatura inferior ao evaporador. A temperatura do condensador deve ser de, no mínimo,  $50^\circ\text{C}$  e no máximo de  $100^\circ\text{C}$ , inferior à da superfície de evaporação para evitar a reevaporação das moléculas (Holló *et al.*, 1971). Dessa forma, as moléculas evaporadas pelo contato com a parede aquecida do evaporador condensam-se em contato com a parede mais fria do condensador e escoam até o sistema de coleta que se localiza na parte inferior do evaporador. Através de chicanas, o material que foi vaporizado (destilado) e o material que não foi volatilizado (resíduo) são conduzidos separadamente aos recipientes coletores.

Para a realização da destilação molecular, além do evaporador, onde efetivamente ocorre a separação da mistura, são necessários sistemas auxiliares de alimentação, agitação, vácuo, coleta e controles de temperatura e vazão.

### 3.2.2 SISTEMAS AUXILIARES

#### 3.2.2.1 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO

A matéria prima antes de ser alimentada no destilador molecular deve ser devidamente filtrada e desgaseificada. A filtração deve ser realizada para a retirada de possíveis partículas sólidas que podem vir juntamente com a matéria-prima e causar algum tipo de entupimento no equipamento. A desgaseificação é realizada para a remoção de possíveis voláteis que interferem no sistema de vácuo e impossibilitam a redução da pressão a níveis de processo.

A matéria prima a ser submetida ao processo de destilação molecular deve estar sempre no estado líquido, por isso, o equipamento possui um vaso de alimentação encamisado que mantém o material aquecido à temperatura adequada ao processo. Diferentes matérias primas possuem temperaturas de fusão diferentes, conseqüentemente, a temperatura de alimentação deve ser ajustada em conformidade com o sistema em estudo.

Caso a temperatura de alimentação não seja apropriada, o material a ser destilado pode se solidificar no interior do equipamento, causando entupimento ou heterogeneidade no escoamento do fluido, perturbando o funcionamento e prejudicando o desempenho do processo.

A transferência do material do vaso de alimentação para o evaporador é realizada através de uma bomba dosadora de alta precisão. Cvengros *et al.* (2000), através de um trabalho computacional, estudaram a influência da temperatura de alimentação na eficiência do destilador molecular. O modelo desenvolvido demonstrou que a temperatura ótima de alimentação não deve diferir da temperatura do evaporador. No nosso caso, usamos 50°C de temperatura de alimentação para todas as temperaturas utilizadas para padronizar os ensaios.

### 3.2.2.2 SISTEMA DE AGITAÇÃO

O evaporador possui um sistema de agitação formado por um disco metálico, localizado na sua parte superior, e por hastes verticais. O material, ao ser alimentado ao evaporador, cai sobre o disco metálico que gira em alta velocidade e alcança as paredes internas do evaporador através da força centrífuga. A seguir, a força gravitacional produz um fluxo descendente deste material ao longo do evaporador.

O espalhamento homogêneo e uniforme do líquido ao longo da superfície do evaporador é garantido por um sistema de agitação, constituído por quatro hastes verticais, denominado *Wiper roller system* (Figura 3.1).

A formação de uma fina camada de líquido na superfície do evaporador é fundamental para que a área de evaporação por volume alimentado seja a máxima possível e para evitar a formação de um gradiente de temperatura.

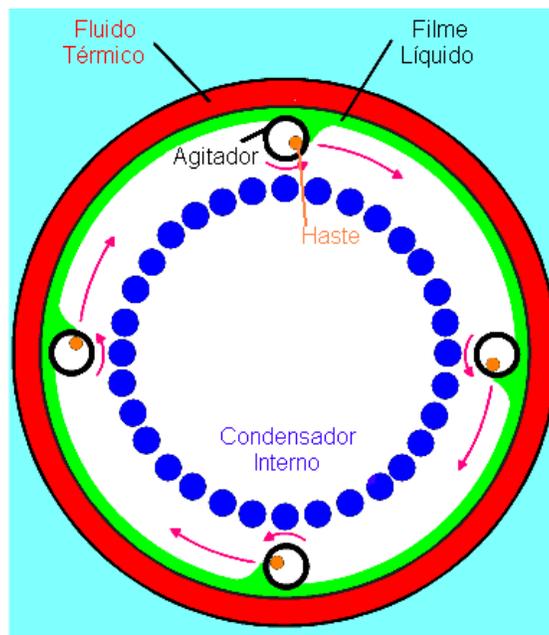


Figura 3.1: Vista superior do evaporador, condensador e sistema de agitação.

### **3.2.2.3 SISTEMA DE COLETA**

Na parte inferior do evaporador, existe um sistema de chicanas que separa o destilado (parte da matéria-prima que se volatilizou e foi condensada) do resíduo (parte da matéria-prima que não se volatilizou) e os conduz para o sistema de coleta. Essa região do equipamento também é toda encamisada para que o material não se solidifique e impeça a retirada das amostras.

O sistema de coleta das correntes efluentes nesse equipamento é constituído por dois carrosséis, um destinado a receber a corrente de resíduo e o outro a corrente de destilado. Cada carrossel conta com seis tubos coletores em vidro que permitem e facilitam o recolhimento de amostras em condições operacionais distintas, sem que o vácuo do equipamento seja “quebrado”.

### **3.2.2.4 SISTEMA PARA CONTROLE DE TEMPERATURA**

O aquecimento das regiões encamisadas do equipamento de destilação molecular é realizado por meio de fluidos térmicos que circulam no interior das jaquetas. O aquecimento indireto do evaporador por meio de fluidos térmicos com contínua distribuição de calor favorece a separação suave dos componentes. O controle de temperatura dos fluidos térmicos é realizado através de banhos térmicos. O equipamento possui também um controle de vazão.

### **3.2.2.5 SISTEMA DE VÁCUO**

A descrição do equipamento de destilação molecular se completa com o sistema de vácuo constituído por duas bombas: uma mecânica e uma difusora. A bomba mecânica tem uma capacidade de 2 m<sup>2</sup> e a difusora de 40 l/s.

As variáveis fundamentais para o controle do processo de destilação molecular são: a vazão de alimentação, temperatura de alimentação, temperatura do evaporador e pressão do processo. Qualquer alteração ou perturbação, dessas variáveis provoca forte influência no resultado da destilação molecular.

Neste trabalho, a vazão de alimentação utilizada estava entre 1,5 a 23 g/min, a temperatura de alimentação foi mantida igual a 50°C em todas as destilações, a temperatura do evaporador estava entre 100 e 180°C, e a pressão utilizada foi de  $10^{-3}$  mbar. A velocidade do sistema de agitação utilizado foi de 350 rpm e a temperatura do condensador igual a 60°C.

### **3.2.3 FUNCIONAMENTO**

#### **3.2.3.1 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS**

Antes de alimentar e operar o destilador molecular, as características da matéria-prima devem ser conhecidas e o objetivo da utilização da destilação molecular estabelecido. Com estas informações, podem-se definir as condições operacionais a serem utilizadas no processo.

#### **3.2.3.2 AJUSTE DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO**

Como mencionado na seção 3.2.2.1, a alimentação da matéria-prima ao destilador molecular é realizada através de uma bomba dosadora. Esta bomba possui uma escala própria que precisa ser ajustada para controlar a vazão de alimentação desejada ao processo. A descrição do ajuste da vazão de alimentação encontra-se detalhadamente descrito no trabalho de Martins (2005).

### 3.2.3.3 CONDUÇÃO DOS ENSAIOS

Definidas as condições de vazão e temperatura do evaporador, os ensaios foram iniciados. Primeiramente, o equipamento foi ligado e as condições operacionais desejadas ajustadas. Aproximadamente, 30 minutos foram necessários para estabilizar o sistema.

O equipamento foi constantemente alimentado com nitrogênio líquido no *trapp* que fica entre o sistema e as bombas a vácuo para impedir que moléculas voláteis, possivelmente presentes nas matérias-primas migrassem para as bombas e contaminassem o óleo das mesmas.

Depois de estabilizado o sistema, a matéria-prima na forma líquida foi alimentada no vaso de alimentação. Acionando a bomba dosadora de alimentação, a matéria prima é conduzida até o evaporador, no qual é processada e origina as correntes de destilado e resíduo, que são coletadas para posterior análise química.

Durante os ensaios, o tempo de duração de cada experimento e as massas de cada corrente efluente podem ser medidas para calcular as vazões de destilado e resíduo e fazer uma avaliação global do processo de destilação molecular.

As massas de destilado e resíduo podem ser determinadas da seguinte forma: Os frascos coletores são pesados por meio de uma balança e identificados antes de serem colocados no carrossel do equipamento. Após a destilação, os frascos são novamente pesados. As massas de destilado e resíduo são calculadas pela diferença entre o peso do frasco contendo o material destilado ou resíduo e o peso do frasco antes da destilação.

Antes de o material ser armazenado, uma alíquota do mesmo foi coletada para realizar os ensaios analíticos para determinar a composição de ácidos graxos livres, tocoferóis e fitoesteróis.

Além da determinação da composição das correntes efluentes do processo de destilação molecular, também foi calculada a recuperação de cada substância, que é um dado extremamente importante na avaliação de um processo de separação. O cálculo da recuperação foi realizado da seguinte forma:

$$\text{Recuperação} = \frac{\text{Massa da amostra (\%)} * \text{Teor da substância na amostra (\%)}}{\text{Massa da matéria prima (\%)} * \text{Teor da substância na matéria prima (\%)}} * 100$$

A produtividade pode ser calculada pela multiplicação da vazão da corrente analisada pelo teor da substância na mesma corrente.

As condições de temperatura do evaporador utilizados neste trabalho foram selecionadas baseadas em resultados obtidos por simulação (Batistella, 2002), e as vazões de alimentação utilizadas estavam entre os limites operacionais do equipamento utilizado.

### **3.3 DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS**

#### **3.3.1 ELIMINAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES**

O teor de ácidos graxos livres varia entre 24 e 85% nos destilados desodorizados dos óleos vegetais. Devido ao seu alto teor, a separação dos ácidos graxos livres do DDOV é uma das etapas que pode ser seguida para concentrar tocoferóis em alta pureza. Dentre os principais componentes do DDOS, os AGL são as moléculas mais voláteis presentes nos DDOV e, por isso, podem ser removidos da mistura via destilação. A remoção de ácidos graxos livres do DDOS, conseqüentemente, resulta na concentração preliminar de tocoferóis.

Neste trabalho, a separação dos ácidos graxos livres do DDOV foi investigada por destilação molecular usando diferentes estratégias. Primeiramente, avaliou-se a eliminação de AGL utilizando apenas uma etapa de destilação e, a seguir, utilizando-se etapas sucessivas de destilação. Em cada ensaio, os teores de tocoferóis, fitoesteróis e ácidos graxos livres foram monitorados em cada corrente gerada pelo processo de destilação molecular.

A eliminação de ácidos graxos livres em uma única etapa de destilação e utilizando destilações sucessivas foi realizada com o objetivo de comparar os resultados obtidos com relação à perda, concentração e recuperação de tocoferóis e fitoesteróis.

Além disso, estes ensaios permitiram avaliar qual das estratégias estudadas fornece melhores resultados, ou seja, maior concentração de tocoferóis com o menor teor de ácidos graxos livres e maior recuperação de tocoferóis, utilizando somente o processo de destilação molecular e sem nenhuma preparação prévia da matéria prima.

### **3.3.1.1 UTILIZANDO UMA ÚNICA ETAPA DE DESTILAÇÃO MOLECULAR**

Nesta etapa do trabalho, foram utilizadas e avaliadas diferentes condições operacionais de vazão de alimentação e temperatura do evaporador para realizar a maior retirada possível de AGL, sem, contudo, perder os tocoferóis. Isto significa produzir um material com o mínimo teor de ácidos graxos e minimizar as perdas de tocoferóis durante o processo. As vazões de alimentação utilizadas nestes ensaios estavam entre 1,5 e 24g/min e a temperatura do evaporador, entre 100 e 180°C.

### 3.3.1.2 UTILIZANDO ETAPAS SUCESSIVAS DE DESTILAÇÃO MOLECULAR

O processo de submeter a matéria-prima a várias etapas sucessivas de destilação molecular foi denominada neste trabalho de redestilação. O seguinte procedimento foi seguido: uma amostra de DDOS foi destilada a 120°C e 5 ml/min e originou duas correntes de saída, uma de destilado (D1) e outra de resíduo (R1). Dos fundamentos da destilação molecular, sabe-se que na corrente de destilado serão obtidas as moléculas mais voláteis da mistura, no nosso caso, os ácidos graxos livres, e o restante do material será recolhido no resíduo. Dos ensaios anteriores (eliminação de ácidos graxos livres utilizando uma única etapa de destilação) sabe-se que a uma temperatura de 120°C não é suficiente para retirar a maior parte dos ácidos graxos, por isso, o resíduo da primeira destilação (R1) foi submetido a uma nova destilação a 120°C e 5ml/min para retirar ácidos graxos originando as correntes D2 e R2. A corrente R2 foi novamente submetida à destilação para avaliar a retirada de ácidos graxos. Esse procedimento foi realizado cinco vezes levando à eliminação de ácidos graxos em cada etapa de destilação, ou seja, os ácidos graxos foram sendo eliminados gradualmente da mistura. Em todas as destilações, uma alíquota foi retirada para análise da composição das correntes de destilado e resíduo, sendo que a corrente de destilado foi descartada e a corrente de resíduo foi submetida a uma nova destilação.

Em todas essas destilações, o resíduo de cada uma foi submetido a uma nova destilação a 120°C e 5 ml/min. O esquema deste processo é mostrado na Figura 3.2.

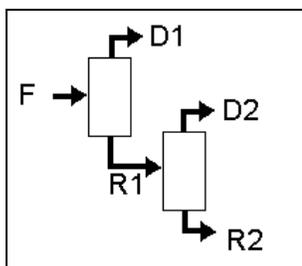


Figura 3.2: Esquema utilizado no procedimento de destilações sucessivas.

O objetivo desta etapa do trabalho é avaliar se a retirada de AGL utilizando condições mais brandas de temperatura e mais de uma etapa de destilação reduziria as perdas de tocoferóis.

### 3.3.2 ELIMINAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES E GLICERÍDEOS

Para a produção de concentrados de tocoferóis não basta apenas retirar os ácidos graxos livres, outros componentes como di- e triglicerídeos também devem ser eliminados. Para isso, foi avaliada a retirada de AGL seguida da retirada dos glicerídeos. Essa avaliação foi conduzida com o DDOS bruto e com o DDOS modificado quimicamente para fins comparativos. Na condução destes experimentos foi empregado o DDOS (2).

#### 3.3.2.1 DDOS BRUTO

Para realizar a concentração de tocoferóis e fitoesteróis por destilação molecular a partir do DDOS bruto, podem-se utilizar etapas sucessivas de destilação. Primeiramente, volatilizam-se os AGL usando temperaturas mais baixas (125°C) para obter os ácidos graxos na corrente de destilado e, a seguir, uma maior temperatura (185°C) para que as moléculas de tocoferóis e fitoesteróis sejam obtidas no destilado e os demais componentes mais pesados, como di- e triglicerídeos, fiquem no resíduo.

Para realização destes ensaios, foram realizadas cinco destilações, sendo, três delas a 125°C e duas a 185°C, conforme ilustrado na Tabela 3.2 e na Figura 3.4.

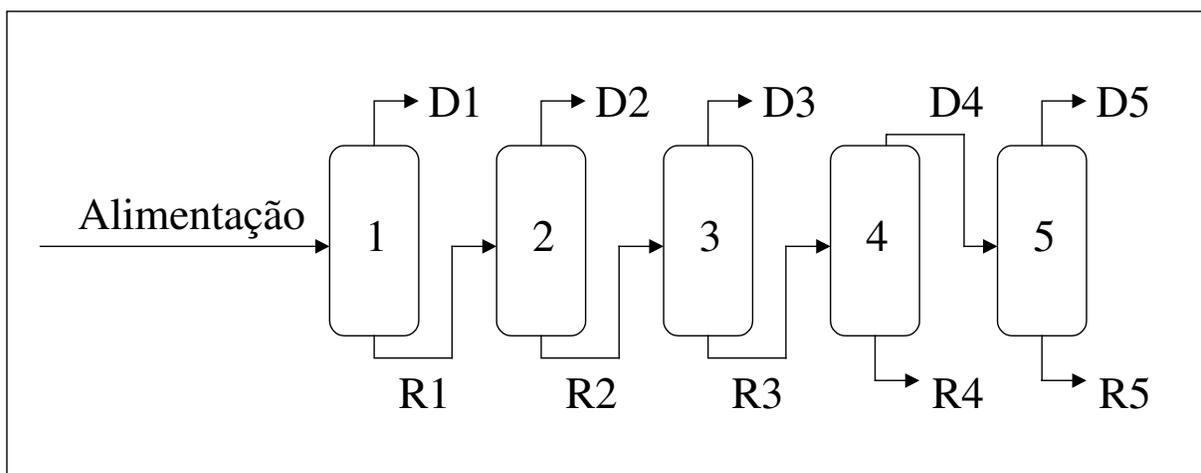


Figura 3.4: Seqüência operacional utilizada para o DDOS bruto.

Tabela 3.2: Condições Operacionais.

Sem hidrólise		
Destilação	Temperatura (°C)	Vazão (g/min)
1	125	5
2	125	5
3	125	5
4	185	5
5	185	5

### 3.3.2.2 DDOS MODIFICADO QUIMICAMENTE

Para realizar a concentração de tocoferóis e fitoesteróis por destilação molecular a partir do DDOS quimicamente modificado, também pode-se utilizar etapas sucessivas de destilação. Entretanto, primeiramente, através de reações químicas converte-se as moléculas mais pesadas como tri- e diglicerídeos em ácidos graxos livres. Através da destilação molecular, volatilizam-se os AGL usando temperaturas mais baixas (120°C), para obter os ácidos graxos na corrente de destilado e, a seguir, uma maior temperatura (195°C), para que as moléculas de tocoferóis e fitoesteróis sejam obtidas no destilado e os demais componentes, mais pesados, como di- e triglicerídeos que não reagiram, fiquem no resíduo.

A preparação da matéria prima, neste trabalho, consistiu de uma reação de saponificação dos glicerídeos, seguida de uma etapa de acidificação. A idéia é transformar os glicerídeos (mono-, di- e triglicerídeos), que são ésteres de ácidos graxos, em ácidos graxos livres e glicerol, que são moléculas mais leves do que os glicerídeos e podem ser eliminados por destilação molecular mais facilmente e empregando menores temperaturas.

#### 3.3.2.2.1 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO DDOS

A saponificação foi conduzida da seguinte forma: num balão de fundo redondo foram misturados 660g de DDOS fundido, 600ml de etanol e 187g de KOH, utilizando um agitador magnético. A reação foi conduzida sob refluxo, em atmosfera inerte de nitrogênio, utilizando um banho térmico de 80°C. A reação foi finalizada depois de 60 minutos. O meio reacional foi neutralizado com ácido sulfúrico usando fenolftaleína como indicador. A mistura foi, então, deixada “em repouso” para separação das fases, que foi conduzida num funil de separação. A fase oleosa foi lavada 3 vezes com porções de 600ml de água quente para remover qualquer resíduo de sabão, e seca usando um rotaevaporador a 60°C.

### 3.3.2.2.2 DESTILAÇÃO DO DDOS MODIFICADO QUIMICAMENTE

O DDOS modificado quimicamente foi submetido a cinco destilações consecutivas, sendo quatro delas a 125°C para a retirada das moléculas mais voláteis e uma a 195°C para retirada dos tocoferóis e fitoesteróis, conforme descrito na Tabela 3.3 e na Figura 3.5.

Tabela 3.3: Condições Operacionais.

Hidrolisado		
Destilação	Temperatura (°C)	Vazão (g/min)
1	125	5
2	125	5
3	125	5
4	125	5
5	195	5

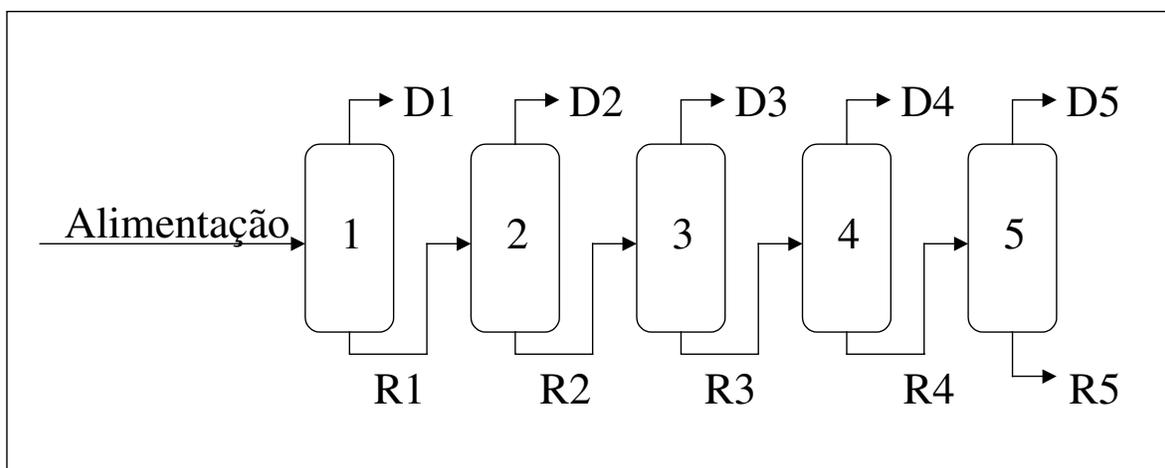


Figura 3.5: Seqüência operacional utilizada para o DDOS modificado.

Com o objetivo de comparar ambas as estratégias de processamento, a recuperação de tocoferóis foi calculada. A recuperação de tocoferóis em cada etapa de destilação foi calculada através da equação:

$$\text{Recuperação} = \frac{\text{Massa da amostra (\%)} * \text{Teor da substância na amostra (\%)}}{\text{Massa da matéria prima (\%)} * \text{Teor da substância na matéria prima (\%)}} * 100$$

e a recuperação total foi calculada multiplicando-se as recuperações de cada estágio.

### 3.4 MÉTODOS ANALÍTICOS

Com exceção do teor de ácidos graxos livres, a caracterização do DDOS e dos produtos obtidos a partir da destilação molecular em relação aos demais componentes foi realizada por meio da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), também conhecida por *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC).

Para realização das análises cromatográficas, solventes grau CLAE fornecidos pela Tedia Brazil Ltda foram utilizados. Os solventes utilizados neste trabalho foram: hexano, isopropanol, acetonitrila, água, metanol e tetrahidrofurano. Antes da condução das análises cromatográficas, todos os solventes foram devidamente filtrados para remover partículas maiores do que 0,45µm e degaseificados utilizando banho ultrassônico, vácuo e agitação simultaneamente.

As fases móveis como hexano:isopropanol, utilizada na análise de tocoferóis, e acetonitrila:água, utilizada na análise de fitoesteróis, foram preparadas medindo-se os volumes de cada solvente separadamente, que a seguir foram misturados para realizar a filtração.

A realização da filtração para eliminação de partículas maiores do que 0,45µm deve ser efetuada para evitar possíveis entupimentos nas tubulações do equipamento cromatográfico que possuem diâmetro de 2,0µm.

A filtração também permite a retirada de gases dissolvidos nos solventes para a obtenção de uma linha base estável e evitar a variação nos tempos de retenção das substâncias.

Ao realizar a filtração da fase móvel, também é necessário observar a compatibilidade química das membranas. Foram utilizadas membranas PTFE (Pall Corporation, Michigan) de  $0,45\mu\text{m}$  e 47 mm de diâmetro para filtração de solventes orgânicos, que é uma membrana de teflon, e membranas Supor de  $0,45\mu\text{m}$  e 47 mm de diâmetro para filtração de água (Pall Corporation, Michigan).

### **3.4.1 ANÁLISE DE TOCOFERÓIS**

#### **3.4.1.1 EQUIPAMENTO E CONDIÇÕES OPERACIONAIS**

As análises de tocoferóis foram conduzidas num equipamento modular de cromatografia líquida de alta eficiência (Waters, Milford, MA), equipado com um injetor manual Rheodyne, uma bomba Waters modelo 515 HPLC pump e um detector Waters modelo 2475 multi  $\lambda$  fluorescence.

O processamento dos dados foi realizado através do software Millennium 2010 Chromatography Manager (Waters, Milford, MA). As separações foram conduzidas utilizando-se uma coluna  $\mu$ Porasil 125Å,  $10\mu\text{m}$ , com dimensões de 3,9 x 300 mm (Waters, Ireland) e uma fase móvel de hexano:isopropanol (99:01, v:v), caracterizando uma cromatografia de fase normal em que a fase estacionária presente no interior da coluna é polar e a fase móvel apolar. A detecção dos tocoferóis foi realizada por fluorescência utilizando  $\lambda$  de excitação igual a 290 nm e  $\lambda$  de emissão de 330 nm. As injeções foram realizadas com um loop de  $20\mu\text{l}$  e o fluxo de fase móvel foi de 1 mL/min.

### 3.4.1.2 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

Um kit de tocoferóis contendo  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - e  $\delta$ - tocoferol foi obtido da Calbiochem com pelo menos 95% de pureza. Cada espécie de tocoferol foi diluída em hexano e injetada separadamente no cromatógrafo para determinação dos tempos de retenção que foram utilizados na identificação de cada espécie de tocoferol nas amostras em estudo. Por comparação dos tempos de retenção dos picos presentes na amostra em análise com os tempos de retenção obtidos com os padrões, os tocoferóis presentes nas amostras foram identificados.

Soluções com concentrações de tocoferóis entre 0,8 e 80  $\mu\text{g/mL}$  foram preparadas para construção de curvas de calibração utilizadas na quantificação dos tocoferóis. As concentrações destas soluções foram calculadas levando em consideração a pureza dos padrões disponíveis. Cada ponto da curva de calibração corresponde à média de três injeções. Uma larga faixa de concentração foi utilizada na construção das curvas de calibração para que fosse possível cobrir os diferentes graus de separação obtidos através da destilação molecular e que varia com as condições operacionais empregadas no processo.

As amostras de DDOV dos destilados e dos resíduos exibem consistência viscosa e, por isso, não podem ser diretamente injetadas no equipamento cromatográfico para serem analisadas. Para permitir as análises destas amostras por CLAE, elas tiveram que ser diluídas em hexano. A concentração das soluções obtidas variou em função da concentração de ácidos graxos e tocoferóis presentes em cada amostra, de forma que a concentração destas substâncias não ultrapassasse a escala de detecção.

As amostras diluídas foram injetadas no cromatógrafo. O cromatograma obtido foi integrado para fornecer a área de cada pico presente. O valor da área foi interpolado na curva de calibração e forneceu um valor de concentração. Como a amostra foi diluída, o valor de concentração obtido deve ser corrigido, dividindo-o pela concentração da solução, a fim de indicar a concentração no material original.

$$C \text{ amostra} \left[ \frac{\mu\text{g Tocoferóis}}{100 * \mu\text{g DDOV}} \right] = \frac{\text{Concentração de tocoferóis na solução} \left[ \frac{\mu\text{g tocoferóis}}{\text{ml}} \right]}{\text{Concentração da solução} \left[ \frac{\mu\text{g DDOV}}{\text{ml}} \right] * 100}$$

Apesar de este método oferecer a quantidade de cada espécie de tocoferol individualmente, os resultados foram avaliados em termos da quantidade total de tocoferóis e, juntamente com os valores de temperatura do evaporador e vazão de alimentação, foram utilizados para analisar o processo de destilação molecular.

### 3.4.2 ANÁLISE DE FITOESTERÓIS

#### 3.4.2.1 EQUIPAMENTO E CONDIÇÕES OPERACIONAIS

As análises de fitoesteróis foram conduzidas em um equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência modular (Waters, Milford, MA), equipado com uma bomba Waters 515 HPLC pump e um detector ultravioleta Waters 2487 Dual Absorbance detector. O *loop* de injeção utilizado tinha 20  $\mu\text{l}$ .

As separações cromatográficas foram conduzidas numa coluna Spherisorb S10 C8, 4,6 x 250 mm (Waters, Ireland) sob condições isocráticas. As condições operacionais utilizadas foram: fluxo de 0,7ml/min, temperatura de 50°C, fase móvel de composição acetonitrila:água de 74:26 (v:v). A detecção dos componentes foi realizada através de um detector de ultravioleta trabalhando com um comprimento de onda de 206 nm. O processamento dos dados foi realizado através do software Millenium 2010 Chromatography Manager (Waters, Milford, MA).

### 3.4.2.2 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

Os padrões de  $\beta$ -sitosterol (24 $\beta$ -Ethylcholesterol), estigmasterol (3 $\beta$ -Hydroxy-24-ethyl-5,22 cholestadiene) e campesterol (24 $\alpha$ -methyl-5-cholesten-3 $\beta$ -ol) foram adquiridos da Sigma (St Louis, Missouri, USA). Cada um destes fitoesteróis foi utilizado na preparação de soluções padrão que foram utilizadas na determinação do tempo de retenção e confirmação da identidade dos picos de cada fitoesterol nas amostras em estudo (análise qualitativa).

Soluções padrões contendo, aproximadamente, 200  $\mu$ g/mL de cada um dos fitoesteróis mencionados foram preparadas pela diluição das substâncias de referência em etanol. A concentração da solução padrão foi calculada levando em consideração a pureza comercial dos padrões ( $\beta$ -sitosterol, 98%; estigmasterol, 95% e Campesterol, 65%).

Uma solução de cada fitoesterol foi injetada no equipamento cromatográfico, separadamente, para determinação do tempo de retenção de cada um deles. A partir das soluções padrão, outras soluções de concentrações menores foram preparadas através da diluição com etanol para construção das curvas de calibração.

Testes iniciais demonstraram que os fitoesteróis são insolúveis na fase móvel acetonitrila: água e nestes solventes puros, por isso utilizou-se etanol como solvente para diluição das amostras em análise que não podem ser diretamente injetadas no equipamento cromatográfico por serem altamente viscosas.

A concentração das soluções obtidas variou em função da concentração de fitoesteróis presentes em cada amostra, de forma que a concentração destas substâncias não ultrapassasse os limites da curva de calibração.

As amostras diluídas foram injetadas no cromatógrafo. O cromatograma obtido foi integrado para fornecer a área de cada pico presente. O valor da área é interpolado na curva de calibração e fornece um valor de concentração. Como a amostra foi diluída, o valor de concentração obtido deve ser corrigido, dividindo-o pela concentração da solução, a fim de indicar a concentração no material original.

$$C \text{ amostra} \left[ \frac{\mu\text{g Fitoesteróis}}{100 * \mu\text{g DDOV}} \right] = \frac{\text{Concentração de fitoesteróis na solução} \left[ \frac{\mu\text{g Fitoesteróis}}{\text{ml}} \right]}{\text{Concentração da solução} \left[ \frac{\mu\text{g DDOV}}{\text{ml}} \right]} * 100$$

### 3.4.3. ANÁLISE DE GLICERÍDEOS

#### 3.4.3.1 EQUIPAMENTO E CONDIÇÕES OPERACIONAIS

A análise de monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos foi realizada por cromatografia líquida por exclusão de tamanho, também conhecida como permeação em gel, de acordo com a metodologia de Schoenfelder (2003) sendo que, a coluna proposta no método foi substituída por duas colunas Waters Styragel® HR1 e HR2 para cromatografia de permeação em gel.

Estas análises foram conduzidas num equipamento modular de cromatografia líquida de alta eficiência (Waters, Milford, MA), equipado com um injetor manual Rheodyne, uma bomba Waters modelo 515 HPLC pump, um detector de índice de refração Waters modelo 2410 *refractive index* e um forno Waters com controle de temperatura.

O processamento dos dados foi realizado através do software Millennium 2010 Chromatography Manager (Waters, Milford, MA).

As colunas utilizadas foram conectadas em série através de uma junção na forma de U. A coluna HR1 compreende uma faixa de peso molecular entre 100 e 5000 enquanto a HR2 uma faixa de peso molecular entre 500 e 20000. Ambas as colunas possuem partículas de tamanho médio de 5  $\mu\text{m}$  e dimensões de 7,8 x 300 mm (Waters, Ireland).

Geralmente, os resultados da análise são independentes da seqüência nas quais as colunas são arranjadas. Entretanto, para melhorar a resolução e aumentar a vida da coluna, estas devem ser dispostas em ordem decrescente de tamanho de poros, com a coluna de poro maior mais próxima do injetor, porque as colunas com maiores tamanhos de poros são mais robustas e capazes de tolerar o acúmulo de material estranho (Waters, 1994).

As separações foram conduzidas a 40°C, utilizando tetrahidrofurano como fase móvel com fluxo de 1mL/min e as injeções realizadas com um *loop* de 20µl.

### 3.2.3.2 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

Padrões com, pelo menos, 97% de pureza foram adquiridos da Sigma-Aldrich, e utilizados para identificação dos picos através de comparação dos tempos de retenção. Os monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos são misturas de várias moléculas. Para o padrão de monoglicerídeo, foi utilizado o 1-Monooleoyl-rac-glycerol (C18:1, [cis-9] monoolein) com 99% de pureza, para os diglicerídeos, o 1,2-dioleoyl-rac-glycerol (C18:1, [cis-9]) com 97% de pureza e para os triglicerídeos, o 1,2,3-tri[cis-9-octadecenoyl]glycerol com 99% de pureza.

Soluções do monoglicerídeo, do diglicerídeo e do triglicerídeo foram diluídas em tetrahidrofurano na concentração de 0,5mg/mL para realizar a identificação dos componentes através da determinação dos tempos de retenção de cada um deles.

As amostras de DDOV foram diluídas em tetrahidrofurano na concentração de 1mg/mL antes de serem analisadas por CLAE.

As espécies de monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos respondem de maneira similar ao detector de índice de refração, por isso, a concentração destes componentes pode ser aproximada pela distribuição da porcentagem em área dos mesmos, e, por isso, não foram construídas curvas de calibração.

### 3.4.4 DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES

A determinação do teor de ácidos graxos livres foi realizada por titulação segundo o método AOCS Ca 5a – 40. As amostras foram dissolvidas em álcool quente neutralizado e os grupos ácidos dos AGL foram neutralizados com uma solução de NaOH de normalidade (N) igual a 1. A massa da amostra e o volume do álcali usado em cada análise foram utilizados para calcular a quantidade de ácidos graxos livres. A porcentagem de ácidos graxos livres na maioria dos óleos e gorduras é calculada como ácido oléico (C18:1) usando a fórmula

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

### 3.4.5 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE

As densidades dos DDOV foram determinadas através do método AOCS To 1b-64. Os valores obtidos foram utilizados para determinar a massa específica ( $\rho$ ) dos DDOV, que por sua vez, foram usados para converter a vazão volumétrica de alimentação ( $F'$ ) em vazão mássica ( $F$ ) no processo de destilação molecular através da expressão:

$$F = F' \cdot \rho$$

$$\left[ \frac{g \text{ DDOV}}{\text{min}} \right] = \left[ \frac{ml \text{ DDOV}}{\text{min}} \right] * \left[ \frac{g \text{ DDOV}}{ml \text{ DDOV}} \right]$$

### 3.5 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos com o desenvolvimento deste trabalho foram organizados e apresentados em quatro capítulos. No capítulo 4, intitulado “Caracterização das matérias-primas e considerações sobre os métodos analíticos utilizados”, estão descritas as características das matérias-primas utilizadas e considerações importantes sobre os métodos analíticos utilizados neste trabalho.

Nos capítulos 5 e 6, estão apresentados e discutidos os resultados obtidos para o estudo da eliminação de ácidos graxos livres, sendo que, no capítulo 6, este estudo foi conduzido em função da razão D/R (massa de destilado/massa de resíduo). No capítulo 7, foi apresentado e discutido o estudo da eliminação de glicerídeos. Para finalizar este trabalho, foi conduzida a simulação da separação de ácidos graxos livres do DDOS utilizando o simulador DISMOL. Os resultados obtidos através desta etapa do trabalho encontram-se no capítulo 8, intitulado “Simulação para eliminação de ácidos graxos livres do DDOS”.

Nos capítulos 5 e 6, a eliminação de AGL foi avaliada de duas formas: (A) utilizando apenas uma etapa de destilação e diversas condições operacionais e (B) utilizando etapas sucessivas de destilações.

No capítulo 7, a eliminação de glicerídeos também foi avaliada de duas formas: (A) utilizando a matéria-prima bruta e (B) utilizando a matéria-prima modificada quimicamente.

Estes resultados foram descritos e analisados em função do comportamento geral da destilação molecular, dos teores de AGL, tocoferóis e fitoesteróis e da recuperação dos mesmos componentes nas correntes de destilado e resíduo. No caso da eliminação de AGL através de uma única etapa de destilação, os resultados também foram discutidos em função da razão destilado/resíduo, também conhecida como *split ratio*.

Para finalizar a apresentação dos resultados, no capítulo 8, estudou-se a simulação da separação de ácidos graxos livres do DDOS utilizando o simulador DISMOL. Os dados obtidos através da simulação foram comparados com os obtidos experimentalmente. Para isto, foram considerados os ensaios para realização da eliminação de AGL em uma única etapa de destilação descritos no capítulo 5.

## CAPÍTULO 4

# CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS E CONSIDERAÇÕES SOBRE OS MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS

#### **4. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS E CONSIDERAÇÕES SOBRE OS MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS**

Este capítulo descreve os resultados obtidos com o processo de caracterização das matérias-primas e das correntes de destilado e resíduo obtidas através do processo de destilação molecular. As matérias primas e produtos da destilação molecular foram caracterizados em função dos teores de ácidos graxos livres, tocoferóis, fitoesteróis e glicerídeos, utilizando os métodos analíticos descritos no item 3.4.

##### **4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA**

A matéria-prima utilizada neste trabalho foi o DDOS. Durante a condução do trabalho, devido ao grande número de ensaios, o DDOS foi solicitado mais de uma vez à empresa fornecedora. As amostras obtidas apresentaram características diferentes e foram identificadas pelos números 1 e 2. Provavelmente, as variações encontradas na composição dos DDOS são provenientes de diferentes épocas de colheita das sementes e do uso de condições operacionais diferenciadas de processamento durante o refino. As composições dos DDOS com relação ao teor de tocoferóis, fitoesteróis, AGL e glicerídeos estão descritas na Tabela 4.1.

Em geral, a quantidade de AGL encontrados nos DDOV é alta (57,8 e 55,89% nas matérias-primas utilizadas), por isso, eles também são conhecidos como destilados de ácidos graxos.

Para avaliar o desempenho de uma estratégia de separação pode-se comparar a composição das matérias-primas com a composição dos produtos obtidos. Dessa forma, a caracterização das matérias-primas é uma etapa extremamente significativa deste trabalho.

Tabela 4.1: Caracterização da matéria-prima DDOS.

<b>Análise</b>	<b>DDOS <sup>(1)</sup></b>	<b>DDOS <sup>(2)</sup></b>
<b><i>AGL (oléico) (%)</i></b>	<b><i>57,8 ± 1,2</i></b>	<b><i>55,9 ± 0,8</i></b>
$\alpha$ -tocoferol (%)	2,91±0,29	1,75±0,29
$\beta$ -tocoferol (%)	0,14±0,07	0,09±0,07
$\gamma$ -tocoferol (%)	4,66±0,14	3,21±0,14
$\delta$ -tocoferol (%)	1,25±0,08	0,87±0,08
<b><i>Tocoferóis totais (%)</i></b>	<b><i>8,97 ±0,63</i></b>	<b><i>5,92 ±0,63</i></b>
Estigmasterol (%)	1,99±0,08	1,43±0,08
Sitosterol (%)	5,70±0,10	4,10±0,10
<b><i>Fitoesteróis (%)</i></b>	<b><i>7,69±0,18</i></b>	<b><i>5,53±0,18</i></b>
Triglicerídeos* (%)	4,7	5,8
Diglicerídeos* (%)	2,6	3,1
Monoglicerídeos* (%)	18,3	21,9
<b><i>Glicerídeos* (%)</i></b>	<b><i>25,6</i></b>	<b><i>30,8</i></b>

\* Teor estimado de glicerídeos

## 4.2 FATOS OBSERVADOS DURANTE A ANÁLISE DE TOCOFERÓIS

O cromatograma obtido para análise de tocoferóis no DDOS <sup>(1)</sup>, com a respectiva identificação das substâncias detectadas é apresentado na Figura 4.1. Foram detectados cinco picos diferentes; quatro deles referentes à presença de tocoferóis, identificados por comparação com os tempos de retenção dos padrões, e um referente à presença de ácidos graxos.

O DDOS <sup>(1)</sup> foi processado por meio da destilação molecular, utilizando-se diferentes condições de temperatura do evaporador e vazão de alimentação. Cada corrida de destilação molecular originou dois produtos: um destilado e um resíduo, os quais foram analisados com relação à concentração de tocoferóis. O perfil cromatográfico obtido para cada um destes produtos evidenciou que as amostras de destilado apresentaram maior quantidade de ácidos graxos do que as amostras de resíduo (Figura 4.2), como era esperado, pois as moléculas de ácidos graxos são mais leves do que os demais componentes das amostras.

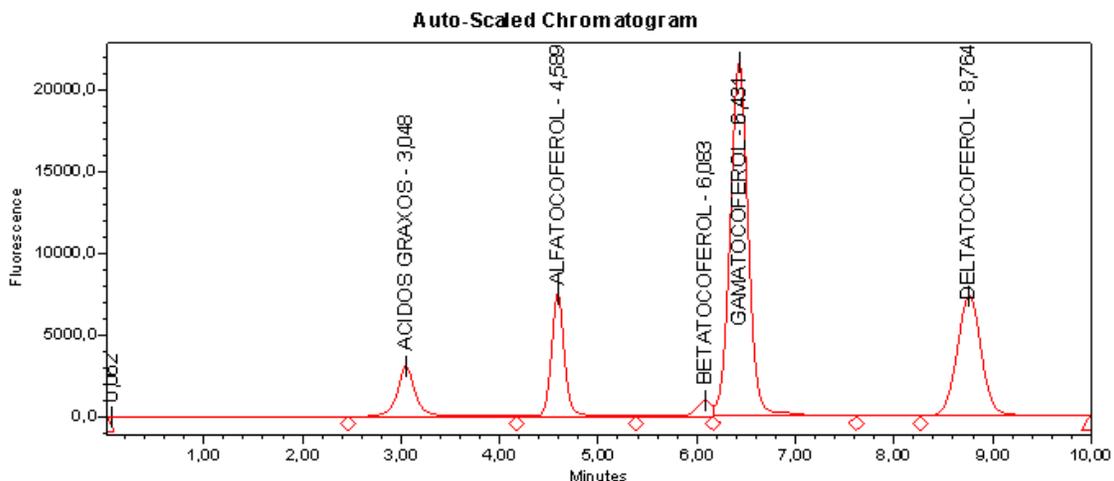


Figura 4.1: Análise de tocoferóis presentes no DDOS <sup>(1)</sup>.

Além disso, para os materiais processados a 100 e 120°C, notou-se o aparecimento de um novo pico a 7,1 min na corrente de destilado, que não foi detectado nas matérias primas originais. O aparecimento deste pico pode ser justificado em função do processo de destilação molecular, que estaria concentrando algum outro componente na corrente de destilado e que estaria muito diluído na matéria prima para aparecer no cromatograma do material de partida.

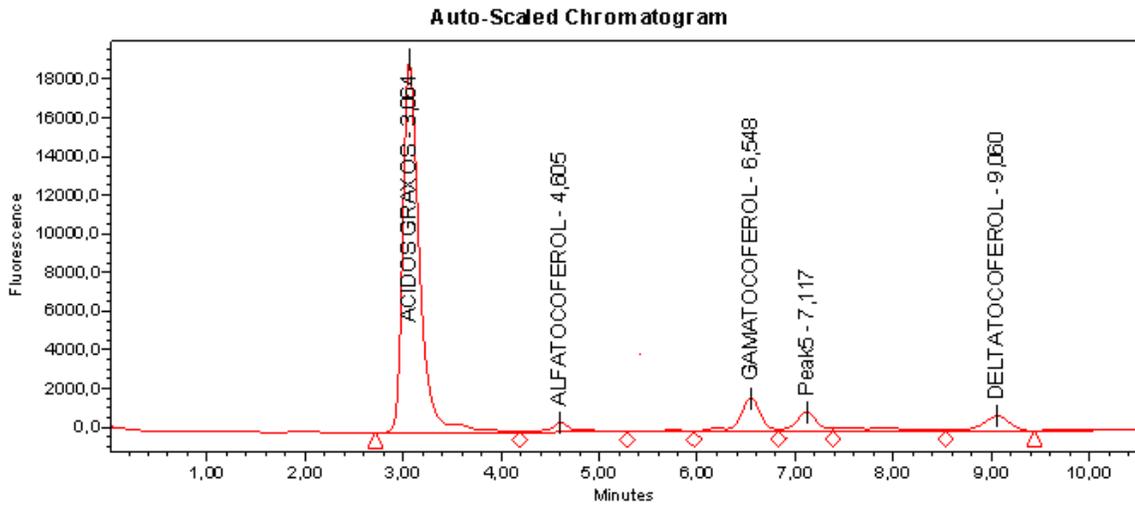
Uma suposição seria atribuir a identidade deste pico à presença de um tocotrienol. Os tocotrienóis são moléculas muito similares aos tocoferóis, apresentam a propriedade de fluorescência, e poderiam estar sendo detectados através da mesma metodologia empregada para a análise dos tocoferóis (AOCS Ce 8-89). Esta metodologia tem sido, por exemplo, utilizada para análise de tocoferóis e tocotrienóis em alimentos funcionais desenvolvidos com oleína de palma (Al-Saquer *et al.*, 2004). Entretanto, se este fosse realmente um pico de tocotrienol, ele também estaria presente nas correntes de resíduo e não apenas na de destilado como foi observado. Os tocoferóis e os tocotrienóis possuem pesos moleculares semelhantes e, por isso, se ambos estivessem presentes na amostra seriam concentrados na mesma corrente.

A hipótese de este pico não identificado ser o resultado de algum subproduto da decomposição térmica dos tocoferóis, durante o processo de destilação molecular, também foi descartada porque a presença do mesmo não foi constatada quando o DDOS foi processado a temperaturas superiores a 120°C. Assim sendo, a identidade deste pico ainda permanece desconhecida.

A ocorrência de grandes quantidades de ácidos graxos e a detecção de novos picos não foram observadas no caso das correntes efluentes de resíduo.

Nos resultados que se seguem, a concentração de tocoferóis nos produtos obtidos por destilação molecular foi expressa em termos de tocoferóis totais que é o que interessa neste trabalho.

A)



B)

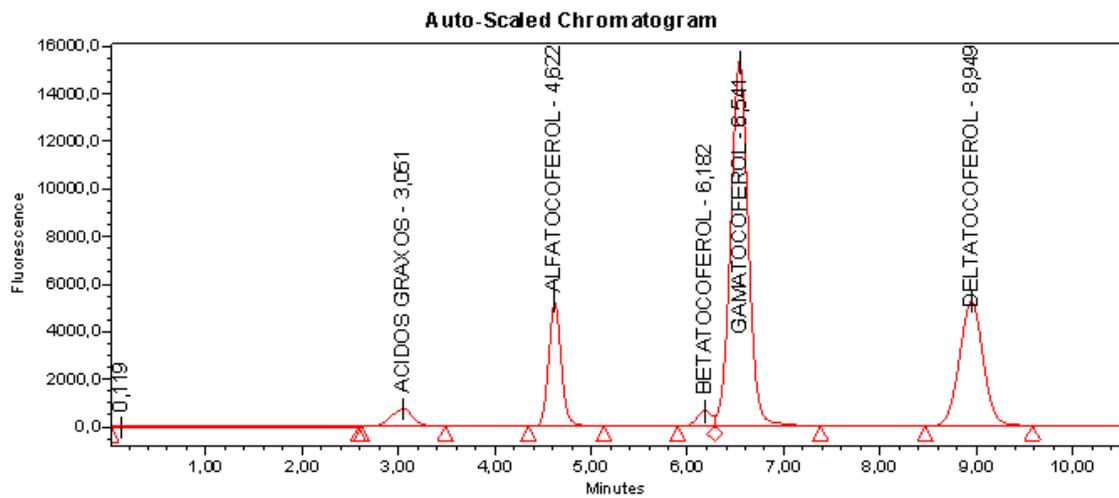


Figura 4.2: Análise de tocoferóis para as correntes de destilado (A) e resíduo (B) processadas por destilação molecular com temperatura do evaporador de 100°C e vazão de alimentação de 1,67g/min.

### 4.3 FATOS OBSERVADOS DURANTE A ANÁLISE DE FITOESTERÓIS

A metodologia utilizada para a análise de fitoesteróis e desenvolvida por Martins (2005), inicialmente apresentava uma boa separação para os três fitoesteróis em estudo: Sitosterol, Campesterol e Estigmasterol (Figura 4.3). Entretanto, o método não se mostrou robusto com o andamento das análises.

Depois de poucas injeções a coluna cromatográfica perdeu a capacidade de separar o estigmasterol. O pico de estigmasterol passou a eluir conjuntamente com o  $\beta$ - e  $\gamma$ - tocoferol num único pico, por isso os produtos obtidos através da destilação molecular foram caracterizados apenas em função do sitosterol, que é o fitoesterol presente em maior quantidade.

Uma maneira de preservar a coluna seria a utilização de uma pré-coluna para que os contaminantes presentes na amostra não passassem para a coluna, aumentando, assim, a sua vida útil.

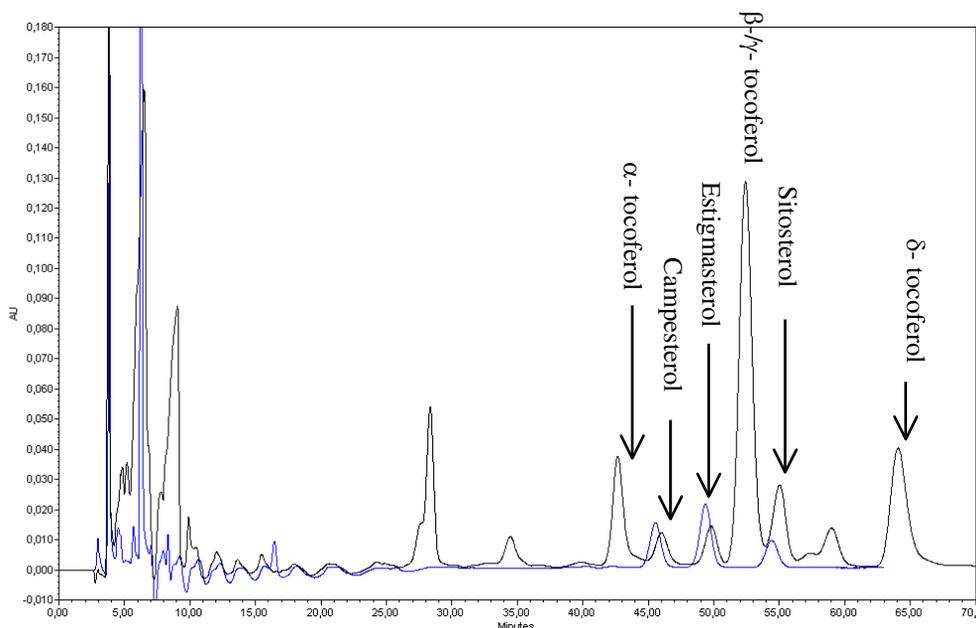


Figura 4.3: Cromatograma do DDOS usando um detector ultravioleta e usando fase móvel acetonitrila:água (74:26), concentração: 2,2mg/ml, fluxo de 0,7ml/min e 50°C.

# CAPÍTULO 5

## ESTUDO DA ELIMINAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES

## **5. ESTUDO DA ELIMINAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES**

### **5.1. CONSIDERAÇÕES SOBRE A PRIMEIRA ETAPA DE DESTILAÇÃO MOLECULAR**

Um dos objetivos deste trabalho é contribuir com o estudo e o desenvolvimento de novos processos para realizar a concentração das moléculas de tocoferóis e fitoesteróis utilizando a destilação molecular.

Os principais componentes do DDOS em ordem crescente de pressão de vapor são: ácidos graxos livres, monoglicerídeos, tocoferóis, fitoesteróis, ésteres de fitoesteróis, diglicerídeos e triglicerídeos. Existem duas possibilidades para dar início ao processo de purificação dos tocoferóis e fitoesteróis utilizando a destilação molecular como a primeira etapa deste processo.

A primeira, é usar uma temperatura do evaporador, tal que, na corrente de destilado sejam retirados os ácidos graxos livres, os monoglicerídeos, os tocoferóis e os fitoesteróis.

A segunda, é usar uma temperatura do evaporador, tal que, na corrente de destilado sejam retirados os ácidos graxos livres e na corrente de resíduo os monoglicerídeos, tocoferóis, fitoesteróis, ésteres de fitoesteróis, diglicerídeos e triglicerídeos.

Como os ácidos graxos livres são as moléculas presentes em maiores quantidades, mais de 50%, maiores concentrações de tocoferóis e fitoesteróis serão obtidas utilizando a segunda opção. Por esse motivo, nesta etapa do trabalho foi enfocada a eliminação de ácidos graxos livres na corrente de destilado.

## 5.2 ELIMINAÇÃO DE AGL

O DDOS é constituído por diversos grupos de substâncias (ácidos graxos livres, tocoferóis, fitoesteróis, ésteres de fitoesteróis, mono-, di- e triglicerídeos). Cada um destes grupos é formado por várias moléculas diferentes. Por esse motivo, o DDOS é considerado uma mistura complexa e requer uma série de etapas químicas e físicas de separação para a preparação de concentrados de tocoferóis e fitoesteróis.

Dentre os principais componentes do DDOS, os ácidos graxos livres são as moléculas presentes em maiores quantidades. Por apresentarem os menores pesos moleculares (180-285g/gmol) e, conseqüentemente, as maiores pressões de vapor, os AGL podem ser retirados do DDOS via destilação molecular, predominantemente, na corrente de destilado. Os demais componentes como os tocoferóis e fitoesteróis, que são as moléculas de interesse deste trabalho, são retirados na corrente de resíduo.

Em decorrência da remoção dos AGL na corrente de destilado, há um aumento dos teores de tocoferóis e fitoesteróis na corrente de resíduo que pode ser submetida à outras técnicas de purificação para a remoção das demais substâncias e produção de tocoferóis e fitoesteróis de alta pureza.

Nesta etapa do trabalho, foram utilizadas diversas condições e estratégias operacionais para realizar a remoção de AGL presente no DDOS, e analisar o processo de destilação molecular como a primeira etapa de purificação de tocoferóis e fitoesteróis. Na condução destes ensaios, foi empregado o DDOS identificado pelo número 1, cuja caracterização encontra-se descrita na seção 4.1. A eliminação de AGL dos DDOS foi conduzida de duas formas: (1) utilizando apenas uma etapa de destilação com diversas condições operacionais e, (2) utilizando sucessivas etapas de destilação.

## 5.2.1 UTILIZANDO APENAS UMA ETAPA DE DESTILAÇÃO MOLECULAR

Diversas condições operacionais de temperatura do evaporador e de vazão de alimentação foram exploradas para estudar o comportamento da eliminação de AGL para concentração de tocoferóis e fitoesteróis através de uma única etapa de destilação molecular. A análise dos resultados foi realizada acompanhando-se as frações de destilado e resíduo, os teores de ácidos graxos livres, tocoferóis, fitoesteróis, e os valores de recuperação destes componentes para cada corrente de destilado e resíduo.

### 5.2.1.1 ANÁLISE GERAL DO PROCESSO

#### 5.2.1.1.1 EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO DE DESTILADO E RESÍDUO

Quando a matéria-prima é submetida ao processo de destilação molecular, ela é dividida em duas correntes, parte do material de partida se volatiliza e é coletado no destilado e a parte restante, no resíduo. Para cada ensaio realizado, foram medidas as massas obtidas nas correntes de destilado e resíduo (Tabela 5.1), e as frações mássicas (Tabela 5.2) foram calculadas como:

$$\text{Fração (\%)} = \frac{\text{massa de resíduo ou destilado}}{\text{massa da alimentação}} \times 100$$

Estas frações foram graficadas em função das diversas condições operacionais (Figura 5.1). Linhas de tendência foram inseridas para facilitar a visualização dos resultados.

Para todas as temperaturas consideradas, nota-se que a fração de destilado diminui (Figura 5.1A) enquanto a fração de resíduo aumenta (Figura 5.1B) quando há um aumento da vazão de alimentação. Quando a vazão de alimentação é maior, o volume de material no interior do evaporador é maior e, conseqüentemente, a eficiência da transferência de massa diminui. Por isso a fração de destilado diminui e, em razão disto, a fração de resíduo aumenta para compensar este fenômeno.

Por outro lado, quanto maior for a temperatura, maior será a fração de destilado, devido à evaporação de um maior número de substâncias. O aumento da temperatura, entretanto, pode facilitar a eliminação de materiais de interesse juntamente com os ácidos graxos livres, como será apresentado mais a seguir.

### 5.2.1.1.2 EM FUNÇÃO DA VAZÃO DE DESTILADO E RESÍDUO

A Figura 5.2 mostra o comportamento da vazão de destilado e resíduo em função das condições operacionais de temperatura do evaporador e vazão de alimentação. A Figura 5.2A revela que para temperaturas mais baixas, a vazão de destilado tende a se estabilizar com o aumento da vazão de alimentação. Verifica-se que a 100 e 120°C, a vazão de destilado é, praticamente, constante para toda faixa de vazão de alimentação utilizada. Isto significa que, mesmo com o aumento da vazão de alimentação, a quantidade de material que se volatiliza para formar a corrente de destilado é a mesma.

Considerando-se a temperatura de 140°C, a vazão de destilado aumenta quando a vazão de alimentação aumenta até alcançar um limite (4,34 g/min de vazão de destilado, aproximadamente), a partir do qual permanece praticamente constante. Neste ponto (140°C e 7,61 g/min de vazão de alimentação), o equipamento atinge sua capacidade máxima de processamento a 140°C, porque um aumento da vazão de alimentação não interfere mais na vazão de destilado.

Isto demonstra que existe uma limitação da taxa de transferência de calor, e consequentemente de massa, no evaporador.

A 160 e 180°C, este limite a partir do qual a vazão de destilado independe da vazão de alimentação não foi alcançado. A vazão de destilado aumenta quando a vazão de alimentação aumenta, mas a tendência da curva sugere que ele seria alcançado para vazões de alimentação maiores do que 24 g/min.

Analisando-se a Figura 5.2B, nota-se que, considerando-se a temperatura do evaporador constante, a vazão de resíduo sempre aumenta com o aumento da vazão de alimentação tendo comportamento inverso ao da Figura 5.2A, porém é mais difícil avaliar o fenômeno de limitação da transferência de calor anteriormente descrito. Nota-se que a 100 e 120°C, a relação entre a vazão de resíduo obtida e a vazão de alimentação é praticamente linear, enquanto que, para temperaturas superiores a 140°C, essa linearidade não mais ocorre.

Considerando-se uma vazão de alimentação fixa, a vazão de destilado aumenta e a de resíduo diminui com o aumento da temperatura. Maiores temperaturas favorecem a evaporação de uma maior quantidade de moléculas e, conseqüentemente, há um aumento de vazão destilada e a redução da vazão de resíduo com a temperatura.

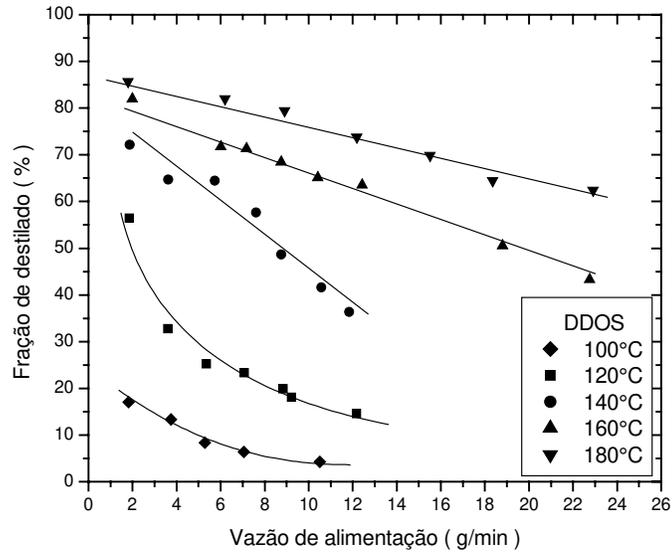
Tabela 5.1: Dados experimentais de massa.

<b>Vazão de Alimentação [g/min]</b>	<b>Massa de destilado [g]</b>	<b>Massa de resíduo [g]</b>
<b>T = 100°C</b>		
1,82	3,10	15,10
3,75	5,00	32,50
5,28	4,40	48,40
7,06	4,50	66,10
10,50	4,50	100,5
<b>T = 120°C</b>		
1,86	10,50	8,10
3,60	11,80	24,20
5,35	13,50	40,00
7,08	16,50	54,30
8,84	17,60	70,80
9,22	16,70	75,50
12,16	17,70	103,90
<b>T = 140°C</b>		
1,87	13,50	5,20
3,63	23,50	12,80
5,74	37,00	20,40
7,61	43,90	32,20
8,76	42,60	45,00
10,57	44,00	61,70
11,84	43,10	75,30
<b>T = 160°C</b>		
2,00	16,40	3,60
6,02	43,20	17,00
7,18	51,20	20,60
8,76	60,00	27,60
10,42	67,80	36,40
12,43	79,00	45,30
18,81	95,00	93,10
22,75	98,60	128,9
<b>T = 180°C</b>		
1,81	15,50	2,60
6,21	50,90	11,20
8,91	70,80	18,30
12,19	90,00	31,90
15,52	108,40	46,80
18,35	118,30	65,20
22,92	143,10	86,10

Tabela 5.2: Dados calculados da fração de destilado e resíduo.

<b>Vazão de Alimentação [g/min]</b>	<b>Fração de destilado [%]</b>	<b>Fração de resíduo [%]</b>
T = 100°C		
1,82	17,03	82,97
3,75	13,33	86,67
5,28	8,33	91,67
7,06	6,37	93,63
10,50	4,29	95,71
T = 120°C		
1,86	56,45	43,55
3,60	32,78	67,22
5,35	25,23	74,77
7,08	23,31	76,69
8,84	19,91	80,09
9,22	18,11	81,89
12,16	14,56	85,44
T = 140°C		
1,87	72,19	27,81
3,63	64,74	35,26
5,74	64,46	35,54
7,61	57,69	42,31
8,76	48,63	51,37
10,57	41,63	58,37
11,84	36,40	63,60
T = 160°C		
2,00	82,00	18,00
6,02	71,76	28,24
7,18	71,31	28,69
8,76	68,49	31,51
10,42	65,07	34,93
12,43	63,56	36,44
18,81	50,51	49,49
22,75	43,34	56,66
T = 180°C		
1,81	85,64	14,36
6,21	81,97	18,03
8,91	79,46	20,54
12,19	73,83	26,17
15,52	69,85	30,15
18,35	64,47	35,53
22,92	62,44	37,56

A)



B)

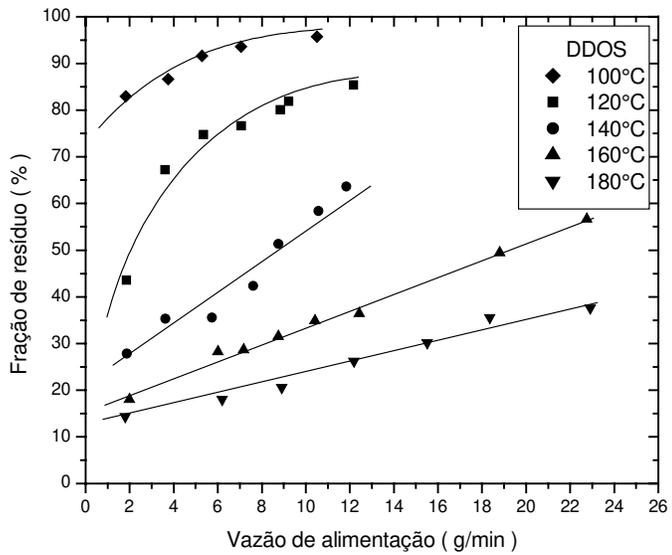
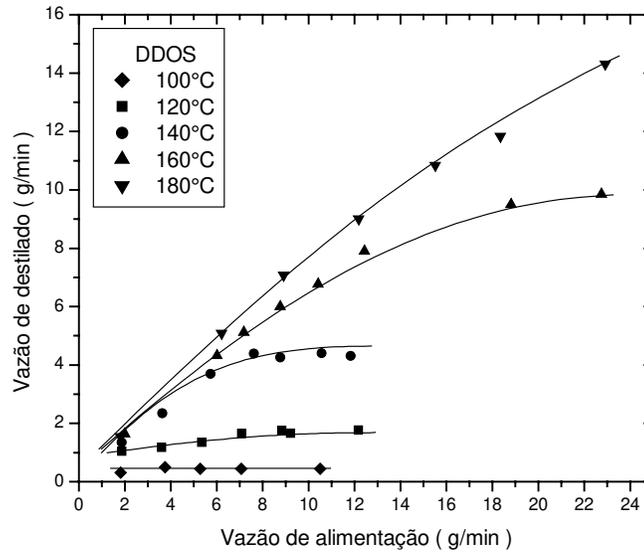


Figura 5.1: Fração de destilado (A) e resíduo (B) em função da vazão de alimentação e da temperatura do evaporador utilizadas na destilação molecular.

A)



B)

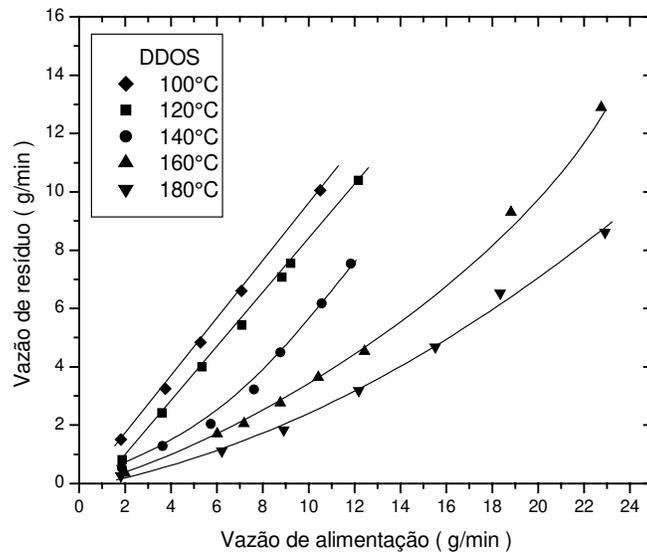


Figura 5.2: Vazão de destilado (A) e de resíduo (B) em função da vazão de alimentação e da temperatura do evaporador utilizadas na destilação molecular.

Além da análise geral do processo de destilação molecular, também foram acompanhados os comportamentos do teor de AGL, tocoferóis e fitoesteróis em função das condições operacionais de vazão de alimentação e temperatura do evaporador.

### **5.2.1.2 ANÁLISE EM FUNÇÃO DOS AGL**

Os AGL foram determinados conforme descrito no item 3.4.4. A concentração de AGL medidas e os valores de recuperação de ácidos graxos livres em cada corrente encontram-se nas Tabelas 5.3 e 5.4.

#### **5.2.1.2.1 EM FUNÇÃO DO TEOR DE AGL**

A variação do teor de ácidos graxos nas correntes de destilado e de resíduo em função das condições operacionais de vazão de alimentação e temperatura do evaporador é apresentada na Figura 5.3.

Acompanhando o teor de AGL na corrente de destilado, nota-se que para as temperaturas de 100 e 120°C, a porcentagem de ácidos graxos livres diminui com o aumento da vazão de alimentação (Figura 5.3A), enquanto que, para temperaturas maiores, o teor de ácidos graxos livres aumenta. Esse comportamento pode ser explicado considerando-se a Figura 5.2. Ao se trabalhar as temperaturas de 100 e 120°C, o aumento da vazão de alimentação não interfere mais na vazão de destilado. O aumento da vazão de alimentação é responsável pelo aumento da quantidade de material no interior do evaporador e prejudica a eliminação de AGL, ou seja, há uma queda na eficiência da separação com o aumento da vazão de alimentação.

Para temperaturas maiores, o aumento da vazão de alimentação é acompanhado do aumento da fração de massa destilada e de uma maior retirada de AGL, por isso o teor de AGL aumenta com a vazão de alimentação para temperaturas superiores a 160°C.

Estes resultados indicam que, para alcançar maiores teores de ácidos graxos livres no destilado, devem-se empregar temperaturas mais baixas acompanhadas de baixas vazões, ou temperaturas mais altas e altas vazões.

Entretanto, não é o teor de ácidos graxos livres na corrente de destilado que deve ser observado para escolha da melhor condição operacional para realizar a eliminação de ácidos graxos livres. Observando-se a Figura 5.3B nota-se que, a temperaturas mais baixas (100 e 120°C), o teor de ácidos graxos livres no resíduo permanece alto para toda faixa de vazão de alimentação avaliada, variando entre 17 e 58%. O uso de temperaturas menores não é suficiente para eliminar grande parte dos ácidos graxos livres do DDOS da corrente de resíduo. Temperaturas maiores produzem resíduos com menores teores de ácidos graxos livres, principalmente com a utilização de baixas vazões.

Também é possível identificar que quanto maior for a taxa de alimentação menor será a eficiência de eliminação de ácidos graxos da corrente de resíduo para uma mesma temperatura.

### **5.2.1.2.2 EM FUNÇÃO DA RECUPERAÇÃO DE AGL**

Como o objetivo destes ensaios é retirar os AGL dos DDOS, e os AGL possuem a maior volatilidade, é desejável que os AGL sejam recuperados, predominantemente, na corrente de destilado.

Para atender a esta especificação, deve-se utilizar altas temperaturas e baixas vazões como pode ser constatado na Figura 5.4. Entretanto, esses resultados demonstram que, apesar de grande parte dos AGL ser retirada na corrente de destilado a altas temperaturas e baixas vazões, a concentração dos mesmos não é alta nestas condições (Tabela 5.5). Isto sugere que a temperaturas mais altas, além dos AGL, outros componentes também estão sendo eliminados.

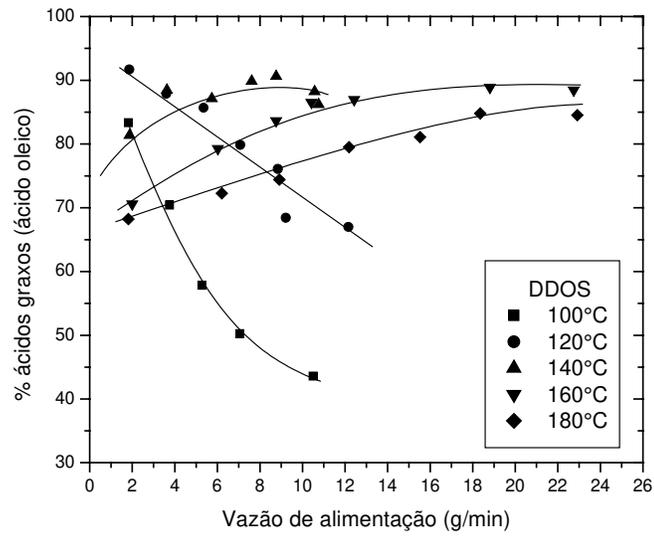
Tabela 5.3: Teor de AGL nas correntes de destilado e resíduo.

<b>Vazão de alimentação [g/min]</b>	<b>Teor de AGL no Destilado [%]</b>	<b>Teor de AGL no Resíduo [%]</b>
T = 100°C		
1,82	83,4	53,4
3,75	70,4	57,6
5,28	57,9	58,2
7,06	50,2	58,8
10,5	43,6	58,4
T = 120°C		
1,86	91,7	18,9
3,6	87,9	44,1
5,35	85,7	46,6
7,08	79,9	51,7
8,84	76,1	54,6
9,22	68,4	55,6
12,16	66,9	57,2
T = 140°C		
1,87	81,4	2,3
3,63	88,5	5,0
5,74	87,1	6,2
7,61	89,9	21,3
8,76	90,6	28,8
10,57	88,2	38,1
10,76	86,2	
T = 160°C		
2,00	70,6	2,7
6,02	79,3	1,6
7,18	83,9	1,7
8,76	83,7	4,1
10,42	86,5	6,4
12,43	86,9	9,6
18,81	88,9	29,8
22,75	88,5	38,3
T = 180°C		
1,81	68,2	3,5
6,21	72,3	1,4
8,91	74,4	2,2
12,19	79,5	4,3
15,52	81,1	5,8
18,35	84,8	9,5
22,92	84,5	15,2

Tabela 5.4: Recuperação de AGL nas correntes de destilado e resíduo.

<b>Vazão de alimentação [g/min]</b>	<b>Recuperação de AGL no Destilado (%)</b>	<b>Recuperação de AGL no resíduo (%)</b>
<b>T = 100°C</b>		
1,82	24,3	75,7
3,75	15,9	84,1
5,28	8,3	91,7
7,06	5,5	94,5
10,5	3,2	96,8
<b>T = 120°C</b>		
1,86	86,3	13,7
3,6	49,3	50,7
5,35	38,3	61,7
7,08	31,9	68,1
8,84	25,7	74,3
9,22	21,4	78,6
12,16	16,6	83,4
<b>T = 140°C</b>		
1,87	98,9	1,1
3,63	97,0	3,0
5,74	96,2	3,8
7,61	85,2	14,8
8,76	74,9	25,1
10,57	62,3	37,7
10,76	--	--
<b>T = 160°C</b>		
2,00	99,2	0,8
6,02	99,2	0,8
7,18	99,9	0,1
8,76	97,8	2,2
10,42	96,2	3,8
12,43	94,0	6,0
18,81	75,3	24,7
22,75	63,8	36,2
<b>T = 180°C</b>		
1,81	99,1	0,9
6,21	99,6	0,4
8,91	99,3	0,7
12,19	98,1	1,9
15,52	96,9	3,0
18,35	94,2	5,8
22,92	90,2	9,8

A)



B)

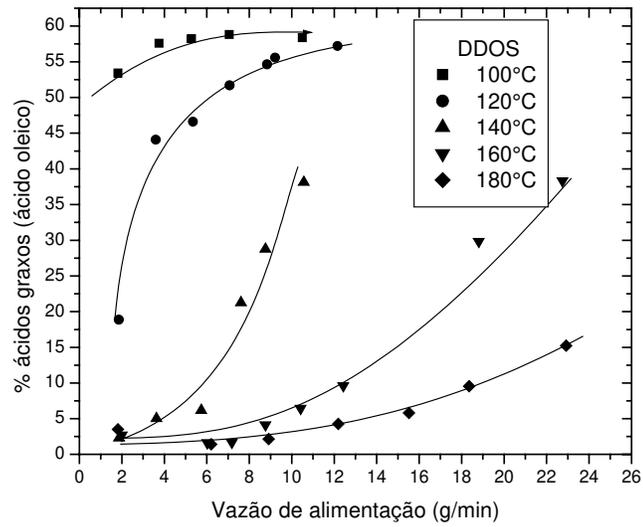
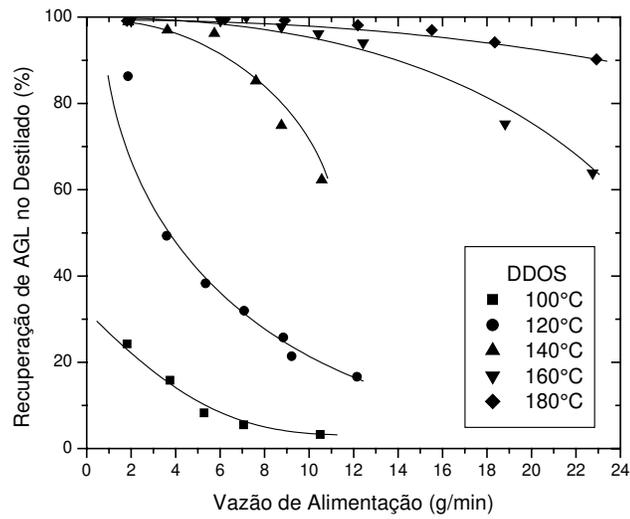


Figura 5.3: Concentração de ácidos graxos livres em função das vazões de alimentação e da temperatura do evaporador para as correntes de destilado (A) e resíduo (B).

(A)



(B)

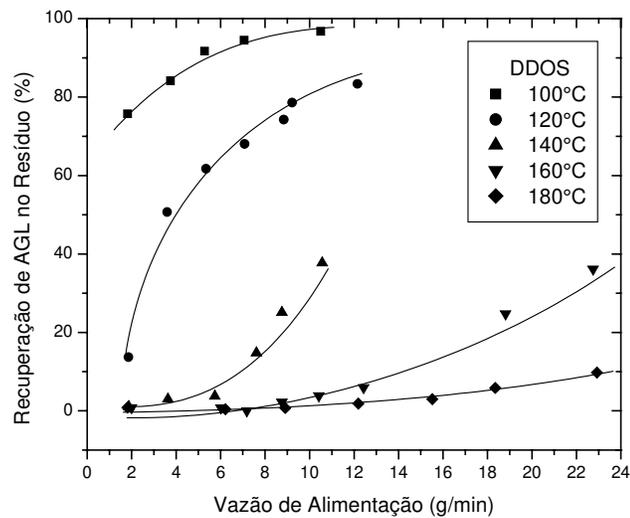


Figura 5.4: Recuperação de ácidos graxos livres em função das vazões de alimentação e da temperatura do evaporador para as correntes de destilado (A) e resíduo (B).

Tabela 5.5: Comparação do teor e recuperação de AGL na corrente de destilado a várias temperaturas e baixas vazões.

<b>Temperatura</b>	<b>Vazão de alimentação</b>	<b>Teor de AGL</b>	<b>Recuperação de AGL</b>
<b>[°C]</b>	<b>[g/min]</b>	<b>[%]</b>	<b>[%]</b>
100	1,82	83,35	24,26
120	1,86	91,70	86,30
140	1,87	81,37	98,92
160	2,00	70,59	99,17
180	1,81	68,22	99,14

### **5.2.1.3 ANÁLISE EM FUNÇÃO DOS TOCOFERÓIS**

Os tocoferóis foram determinados conforme descrito no item 3.4.1. A concentração de tocoferóis medida e os valores de recuperação de tocoferóis calculados em cada corrente encontram-se nas Tabelas 5.6 e 5.7, respectivamente.

#### **5.2.1.3.1 EM TERMOS DE TEOR DE TOCOFERÓIS**

As variações da concentração de tocoferóis nas correntes de destilado e resíduo, a diferentes temperaturas do evaporador e vazões de alimentação, podem ser acompanhadas na Figura 5.5.

Para a corrente de destilado, verificou-se que, a concentração de tocoferóis foi inferior a 1,0%, quando o DDOS foi destilado a 100 e 120°C, para toda a faixa de vazões de alimentação utilizada (Figura 5.5A). Para temperaturas maiores, a tendência é que uma maior quantidade de moléculas de tocoferóis migre para a corrente de destilado. Mantendo-se a temperatura constante, o aumento da vazão de alimentação minimiza a perda de tocoferóis na corrente de destilado (Figura 5.5A).

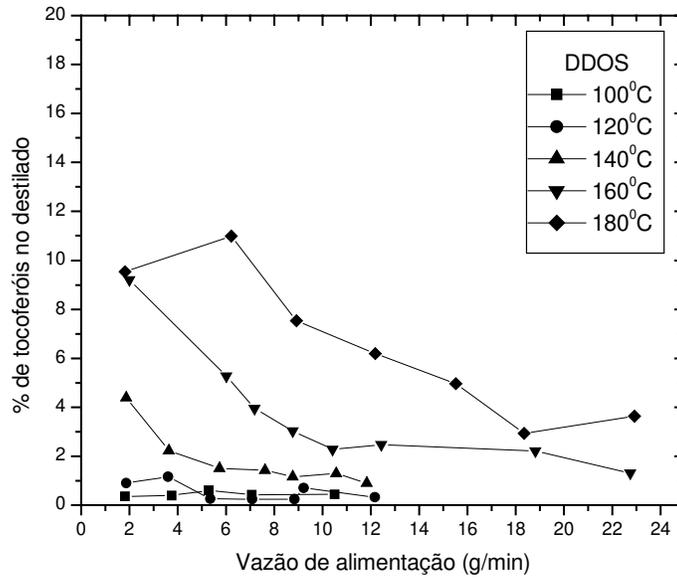
Com relação à corrente de resíduo (Figura 5.5B), o comportamento das concentrações de tocoferóis mostrou-se altamente sensível às condições operacionais. Notou-se que o perfil de concentração de tocoferóis para cada temperatura utilizada se altera grandemente com a vazão de alimentação. A concentração máxima obtida numa única etapa de destilação molecular foi de 18,3%, quando as condições operacionais foram de 160°C e, aproximadamente, 11g/min. Para a temperatura de 140°C, a concentração de tocoferóis atinge seu máximo a uma vazão de alimentação de, aproximadamente, 6g/min. Para as temperaturas de 100 e 120°C, provavelmente, o sistema atingiria a concentração máxima a vazões de alimentação inferiores às utilizadas neste estudo. A 180°C, o comportamento da concentração de tocoferóis com relação à vazão de alimentação apresenta um perfil diferenciado com relação às demais temperaturas. O teor de tocoferóis é menor para baixas vazões e maior para altas vazões, apresentando um perfil sigmoidal.

Considerando um material com 57,8% de ácidos graxos livres e 8,97% de tocoferóis, que corresponde às características da matéria-prima utilizada, se todos os ácidos graxos fossem removidos, a concentração de tocoferóis seria de 21,3%, negligenciando-se as possíveis perdas, uma diferença correspondente a 3% com relação ao valor experimentalmente obtido, 18,3%.

Tabela 5.6: Teor de tocoferóis nas correntes de destilado e resíduo

<b>Vazão de alimentação [g/min]</b>	<b>Teor de tocoferóis no resíduo [%]</b>	<b>Teor de tocoferóis no destilado [%]</b>
<b>T=100°C</b>		
1,82	10,66	0,36
3,75	9,75	0,39
5,28	9,73	0,61
7,06	9,72	0,43
10,50	8,77	0,44
<b>T=120°C</b>		
1,86	16,54	0,90
3,60	10,73	1,17
5,35	11,40	0,27
7,08	9,89	0,25
8,84	9,32	0,24
9,22	8,85	0,70
12,16	9,57	0,33
<b>T=140°C</b>		
1,87	12,92	4,39
3,63	14,98	2,22
5,74	16,39	1,50
7,61	13,74	1,42
8,76	12,77	1,16
10,57	11,53	1,29
11,84	12,38	0,90
<b>T=160°C</b>		
2,00	3,96	9,21
6,02	15,06	5,27
7,18	16,40	3,94
8,76	16,79	3,03
10,42	18,33	2,28
12,43	17,80	2,47
18,81	14,13	2,21
22,75	12,70	1,31
<b>T=180°C</b>		
1,81	2,08	9,53
6,21	3,82	10,99
8,91	7,57	7,53
12,19	13,71	6,19
15,52	15,54	4,96
18,35	15,81	2,93
22,92	16,96	3,63

A)



B)

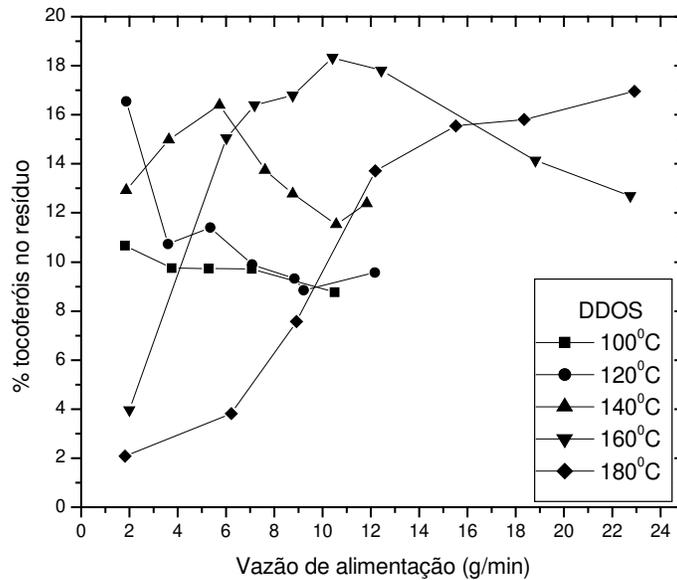


Figura 5.5: Concentração de tocoferóis em função das vazões de alimentação e da temperatura do evaporador para as correntes de destilado (A) e resíduo (B), usando o DDOS como matéria-prima.

#### **5.2.4.2 EM FUNÇÃO DA RECUPERAÇÃO DE TOCOFERÓIS**

Como o objetivo desta etapa do trabalho é eliminar os AGL na corrente de destilado e, conseqüentemente, promover uma pré-concentração de tocoferóis na corrente de resíduo, as moléculas de tocoferóis que deixam o equipamento na corrente de destilado caracterizam-se como perda. A melhor forma de analisar as perdas de tocoferóis no processo é calculando o valor de recuperação. A recuperação corresponde à porcentagem em massa de tocoferóis presente no material de origem e que foi encontrada em cada corrente de destilado e de resíduo. A Figura 5.6 mostra a recuperação de tocoferóis em cada corrente resultante da destilação molecular em função da temperatura do evaporador e da vazão de alimentação.

Verifica-se que, quanto maior a temperatura, maior será a recuperação de tocoferóis no destilado. Analisando-se a Figura 5.6, pode ser visto que a 180°C e 2g/min de vazão de alimentação, grande parte dos tocoferóis (96,6%) foi recuperada na corrente de destilado. O uso de temperaturas maiores favorece a volatilização de um maior número de moléculas. Entretanto, apesar do excelente valor de recuperação, é desejável, nesta etapa do trabalho, que as moléculas de tocoferóis permaneçam no resíduo, de outro modo, as moléculas de tocoferóis serão retiradas juntamente com as moléculas de ácidos graxos livres. O ideal, portanto, seria trabalhar com temperaturas mais brandas para evitar a perda substancial de tocoferóis na corrente de destilado. Às temperaturas de 100 e 120°C e vazão de alimentação superior a 5g/min, aproximadamente, todo tocoferol, 99,6%, foi recuperado no resíduo.

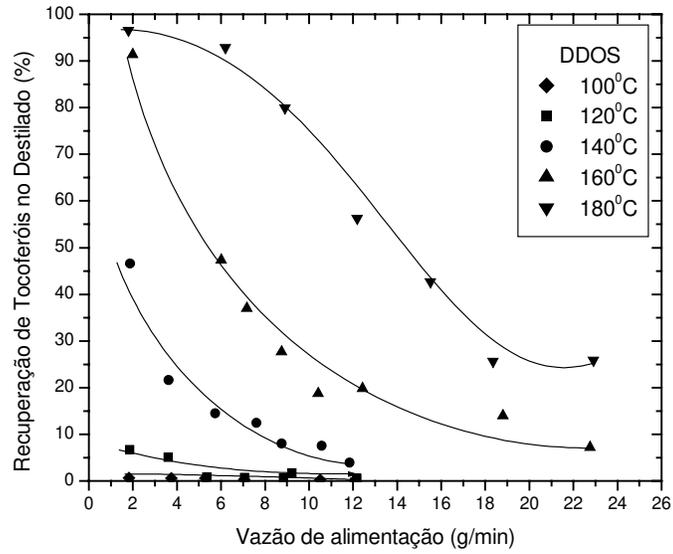
Observando a Figura 5.6, verifica-se que a tendência é que a recuperação de tocoferóis diminua com o aumento da vazão de alimentação na corrente de destilado. Em geral, condições que resultaram nas maiores concentrações de tocoferóis levaram a uma menor recuperação destas moléculas. Por exemplo, para alcançar 18,3% de tocoferóis, a recuperação foi de 81,2% na corrente de resíduo, o que representa uma perda de quase 20% dos tocoferóis presentes no DDOS.

**ESTUDO DA ELIMINAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES**

Tabela 5.7: Recuperação de tocoferóis nas correntes de destilado e resíduo

<b>Vazão de alimentação [g/min]</b>	<b>Recuperação de tocoferóis no resíduo [%]</b>	<b>Recuperação de tocoferóis no destilado [%]</b>
T=100°C		
1,82	99,3	0,7
3,75	99,4	0,6
5,28	99,4	0,6
7,06	99,7	0,3
10,50	99,8	0,2
T=120°C		
1,86	93,3	6,7
3,60	94,9	5,1
5,35	99,2	0,8
7,08	99,3	0,7
8,84	99,4	0,6
9,22	98,3	1,7
12,16	99,4	0,6
T=140°C		
1,87	53,4	46,6
3,63	78,4	21,6
5,74	85,5	14,5
7,61	87,5	12,5
8,76	92,0	8,0
10,57	92,5	7,5
11,84	96,1	3,9
T=160°C		
2,00	8,6	91,4
6,02	52,6	47,4
7,18	63,0	37,0
8,76	72,3	7,7
10,42	81,2	18,8
12,43	80,2	19,8
18,81	86,0	14,0
22,75	92,8	8,2
T=180°C		
1,81	3,4	96,6
6,21	7,1	92,9
8,91	20,1	79,1
12,19	43,8	56,2
15,52	57,3	43,7
18,35	74,4	25,6
22,92	74,1	25,9

A)



B)

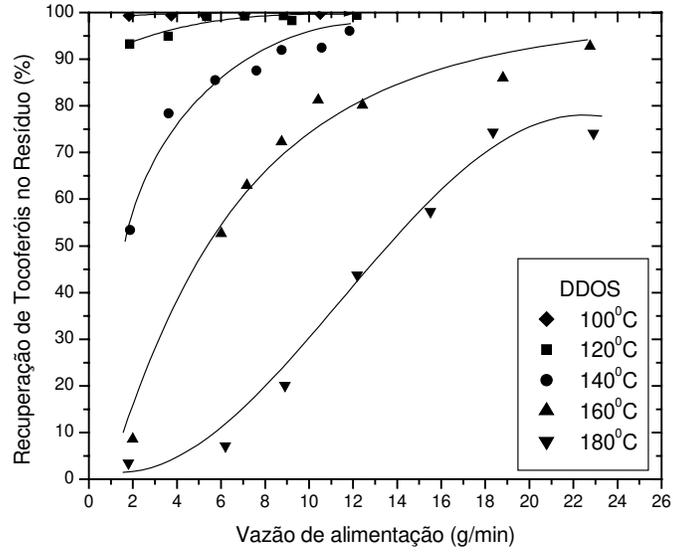


Figura 5.6: Recuperação de tocoferóis em função das condições operacionais.

#### **5.2.1.4 ANÁLISE EM FUNÇÃO DOS FITOESTERÓIS**

##### **5.2.1.4.1 EM FUNÇÃO DO TEOR DE FITOSTERÓIS**

A concentração de fitoesteróis em cada uma das correntes efluentes (Tabela 5.8) do processo de destilação molecular foi calculada segundo descrito no item 3.4.2.

O comportamento da concentração de fitoesteróis em função das condições operacionais foi acompanhada medindo-se a concentração de sitosterol, que é o fitoesterol presente em maior quantidade na matéria-prima utilizada. Devido à similaridade das moléculas de fitoesteróis, acredita-se que o comportamento observado para o sitosterol é semelhante aos demais fitoesteróis livres presentes no material, como o estigmasterol e o campesterol.

Acompanhando a concentração de sitosterol nas correntes de destilado e resíduo, em função das condições operacionais de temperatura do evaporador e vazão de alimentação (Figura 5.7), verifica-se que o comportamento destas moléculas se aproxima do comportamento dos tocoferóis, que apresentam propriedades como peso molecular e pressão de vapor bastante similares aos dos fitoesteróis.

Para a corrente de destilado, verificou-se que a concentração de sitosterol foi inferior a 1% quando o DDOS foi destilado a 120 e 140°C para toda faixa de vazões de alimentação utilizada. Para temperaturas maiores, a tendência é que uma maior quantidade de moléculas de fitoesteróis migre para a corrente de destilado. Mantendo-se a temperatura constante, o aumento da vazão de alimentação minimiza a perda de sitosterol na corrente de destilado.

Com relação à corrente de resíduo, o comportamento da concentração de fitoesteróis mostrou-se altamente sensível às condições operacionais. Notou-se que, o perfil de concentração de fitoesteróis se altera significativamente com a vazão de alimentação.

Mantendo-se a temperatura constante, a concentração de fitoesteróis diminui com o aumento da vazão na corrente de destilado. No resíduo, foram encontradas maiores concentrações de fitoesteróis do que na corrente de destilado. Verificou-se, também, que para as temperaturas de 120, 140 e 160°C, a concentração de fitoesteróis diminui com o aumento da vazão, por outro lado, para a temperatura de 180°C, foi verificado que a concentração de fitoesteróis aumenta com a vazão de alimentação.

Foram selecionadas algumas correntes para realizar a determinação de fitoesteróis. Este critério teve de ser adotado, pois, o método analítico utilizado e desenvolvido na tese de mestrado (Martins, 2005) requer um tempo de análise extremamente grande, cerca de 70 min para analisar os fitoesteróis.

### **5.2.1.4.2 EM FUNÇÃO DA RECUPERAÇÃO DE FITOSTERÓIS**

A recuperação de fitoesteróis foi calculada segundo descrito no item 3.4 e os resultados apresentam-se na Figura 5.8.

Assim como o interesse nesta etapa do trabalho é que os tocoferóis sejam recuperados no resíduo, o mesmo ocorre para os fitoesteróis. As perdas de fitoesteróis no processo foram avaliadas em função de sua recuperação. A Figura 4.10 revela a recuperação de sitosterol em cada corrente resultante da destilação molecular em função da temperatura do evaporador e da vazão de alimentação.

Verifica-se que, quanto maior a temperatura, maior será a recuperação de fitoesteróis no destilado, ou seja, maior será a sua perda uma vez que se deseja que estas moléculas permaneçam na corrente de resíduo.

O uso de temperaturas maiores favorece a volatilização de um maior número de moléculas. Entretanto, é desejável, nesta etapa do trabalho, que as moléculas de fitoesteróis permaneçam no resíduo. O ideal, portanto, seria trabalhar com temperaturas mais brandas para evitar a perda substancial de fitoesteróis na corrente de destilado. À temperatura de 120°C e vazão de alimentação superior a 7g/min, aproximadamente, todo sitosterol, 99,6%, foi recuperado no resíduo (Figura 5.8).

Na corrente de destilado, a tendência é que a recuperação de fitoesteróis diminua com o aumento da vazão de alimentação.

Tabela 5.8: Teor de sitosterol nas correntes de destilado e resíduo

<b>Vazão de alimentação [g/min]</b>	<b>Teor de sitosterol no destilado [%]</b>	<b>Teor de sitosterol no resíduo [%]</b>
T = 120°C		
3,60	1,0	10,4
7,08	0,0	8,6
9,22	0,0	8,2
T=140°C		
3,63	1,0	13,7
7,61	0,6	11,1
10,57	0,4	8,9
T = 160°C		
4,61	2,2	13,5
6,02	1,9	13,6
8,76	1,2	13,1
T=180°C		
4,61	5,4	5,2
7,18	3,7	10,6
10,42	2,6	12,7
15,52	1,9	13,3

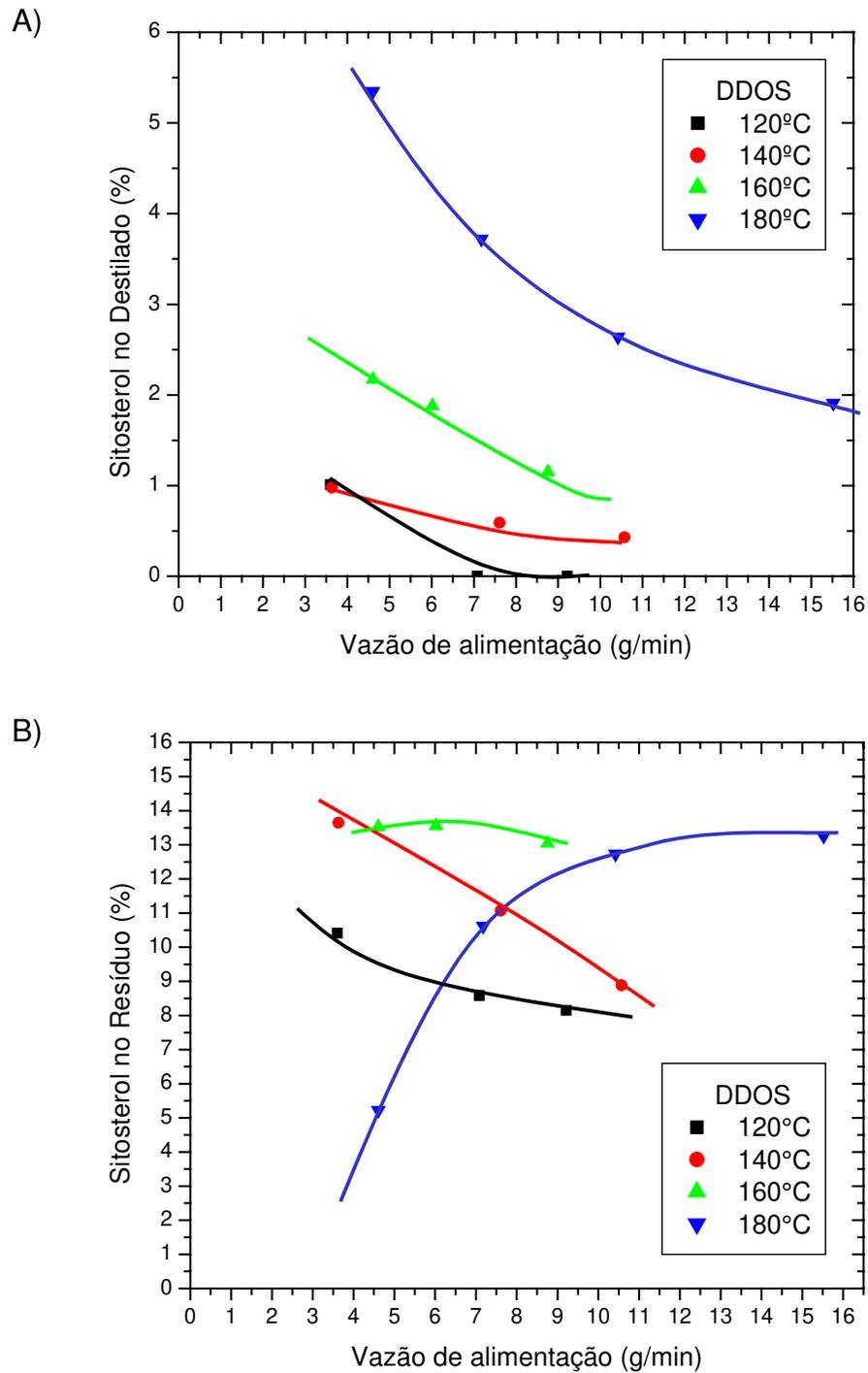


Figura 5.7: Concentração de sitosterol em função das vazões de alimentação e da temperatura do evaporador para as correntes de destilado (A) e resíduo (B), usando o DDOS como matéria-prima.

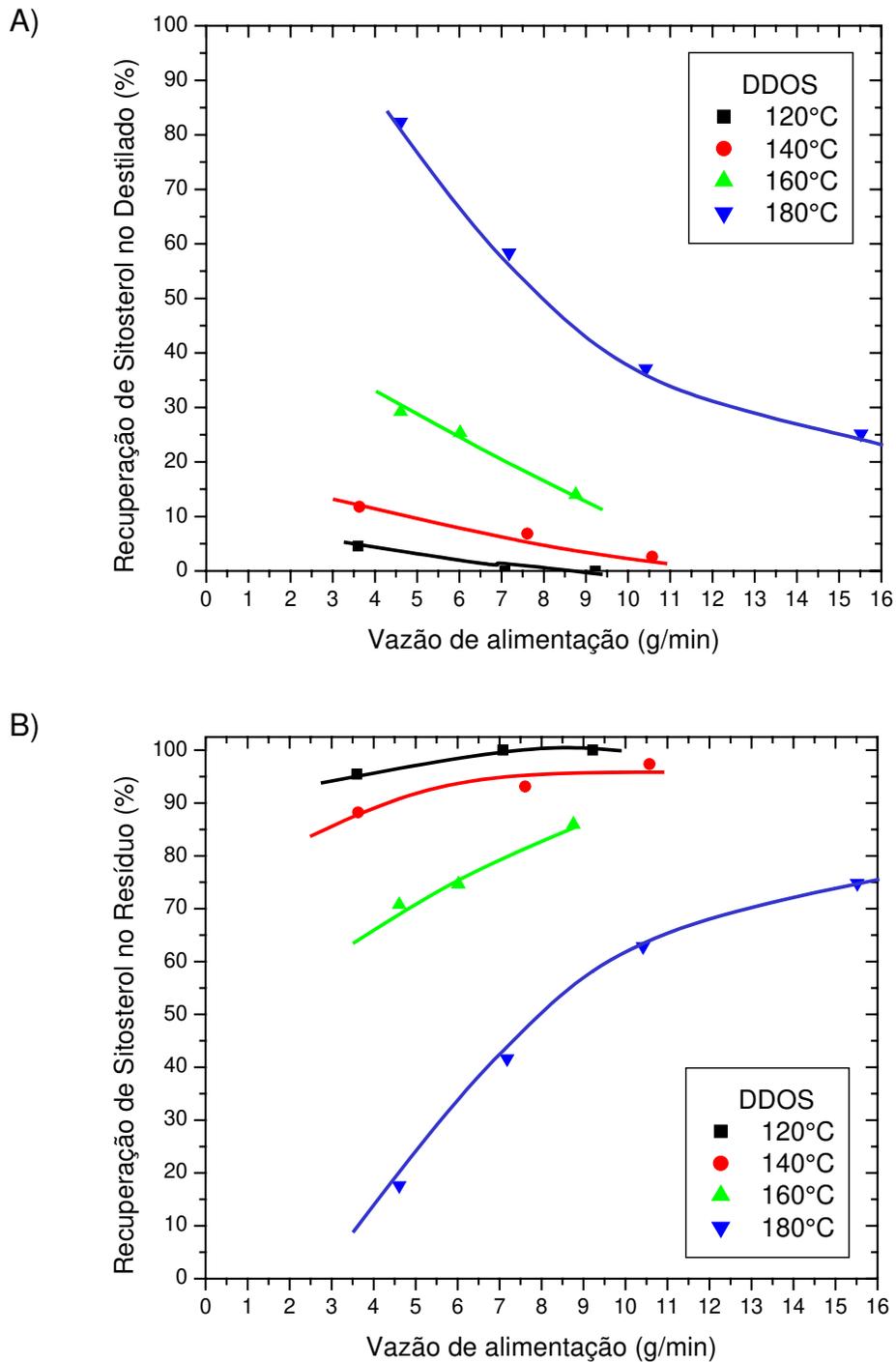


Figura 5.8: Recuperação de fitoesteróis em função das condições operacionais de vazão de alimentação e temperatura do evaporador para as correntes de destilado (A) e resíduo (B).

### 5.2.1.5 COMPARAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS

Considerando-se os resultados obtidos no item 5.2.1.3, as condições operacionais que levaram às maiores concentrações de tocoferóis pela aplicação de uma única etapa de destilação molecular ao DDOS, sem o pré-tratamento da matéria-prima para a retirada de ácidos graxos foram selecionadas. Os resultados podem ser acompanhados na Tabela 5.9, que apresenta as condições operacionais, as concentrações de AGL, tocoferóis, fitoesteróis, a recuperação e a produtividade de tocoferóis.

Tabela 5.9: Quadro comparativo dos resultados obtidos nas correntes de resíduo em função das condições operacionais.

Temperatura do evaporador [°C]	120	140	160	180
Vazão de alimentação [g/min]	1,86	5,74	10,42	22,92
Teor de tocoferóis [%]	16,5	16,4	18,3	17,00
Teor de AGL [%]	18,90	6,20	6,40	15,20
Teor de Sitosterol [%]	11,37	13,12	12,75	11,61
Recuperação de tocoferóis [%]	93,3	85,5	81,2	74,1
Produtividade [g tocoferóis/min]	13,4	33,4	66,7	146,0

Nota-se que, para alcançar, aproximadamente, as mesmas concentrações de tocoferóis, se aumentarmos a temperatura do evaporador, necessariamente, devemos aumentar a vazão de alimentação. Com isso, aumenta-se a produtividade, mas diminui-se a recuperação. Nestas análises, o teor de ácidos graxos livres também foi acompanhado, pois é o componente que se deseja eliminar.

Tanto a 120°C (18,9%) quanto a 180°C (15,2%), o teor de AGL encontrado foi alto. O uso de 120°C no evaporador não é suficiente para eliminar grande parte dos AGL e o uso de 180°C, por outro lado, que é acompanhado de um aumento da vazão de alimentação, tem sua eficiência diminuída devido ao aumento de material dentro do evaporador. Desse modo, o ideal seria utilizar condições intermediárias de temperatura (140 e 160°) para retirada de maior quantidade de AGL (Tabela 5.9).

Até o momento, verifica-se que as condições operacionais ótimas de vazão de alimentação e temperatura do evaporador devem ser determinadas numa análise conjunta. Os resultados apresentados até agora mostram quão complexa é a separação desta mistura por meio da destilação molecular.

# CAPÍTULO 6

## ESTUDO DA ELIMINAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES – OUTRAS ABORDAGENS

## 6. ESTUDO DA ELIMINAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES: OUTRAS ABORDAGENS

Neste capítulo, a eliminação de ácidos graxos livres do destilado desodorizado de óleos vegetais foi abordada de duas maneiras distintas. Primeiramente, a eliminação de AGL usando diferentes condições operacionais de temperatura do evaporador e vazão de alimentação foi avaliada em função da razão D/R e, a seguir, avaliada em função da utilização de várias etapas de destilação.

### 6.1 ANÁLISE DO PROCESSO EM FUNÇÃO DA RAZÃO D/R

O capítulo anterior indicou que baixas vazões de alimentação e altas temperaturas devem ser utilizadas para maximizar a recuperação de AGL na corrente de destilado. Por outro lado, altas vazões e baixas temperaturas devem ser usadas para maximizar a recuperação de fitoesteróis e tocoferóis na corrente de resíduo. Com os resultados apresentados até o momento, é difícil concluir quais seriam as condições ótimas de operação de temperatura do evaporador e vazão de alimentação para realizar a máxima eliminação de AGL do DDOS para concentração de tocoferóis e fitoesteróis, sem que estes últimos sofressem perdas significativas durante o processo.

O propósito desta etapa do trabalho é fazer uma outra abordagem, além da que já foi apresentada, para determinação das melhores condições operacionais para condução das corridas de destilação molecular para eliminação de AGL. Essa abordagem foi realizada em função da razão destilado/resíduo, também conhecida por *split ratio*.

A razão destilado/resíduo ou D/R é calculada da seguinte forma: quando a matéria-prima é submetida à destilação molecular, ela é dividida em duas correntes, parte do material é recolhida no destilado (D) e parte na corrente de resíduo (R). Essas massas são medidas numa balança e a razão é calculada da seguinte forma:

$$\text{Razão D/R} = \frac{\text{massa de destilado}}{\text{massa de resíduo}}$$

A razão D/R é um parâmetro importante para avaliar o processo de destilação molecular, pois incorpora os efeitos da temperatura do evaporador e vazão de alimentação, facilitando a análise dos resultados. Além disso, outra vantagem de apresentar os resultados em função da razão D/R é que, os resultados podem ser utilizados diretamente no *scale up* do equipamento.

Dois aspectos devem ser avaliados na eliminação de AGL do DDOS para concentração de tocoferóis e fitoesteróis: (1) É desejável ter alta recuperação de AGL no destilado, o que significa que a maior parte dos AGL foram removidos da matéria-prima e que, conseqüentemente, foi produzido um resíduo com baixo teor de AGL e maior concentração de tocoferóis e fitoesteróis, e (2) É desejável ter alta recuperação de tocoferóis e fitoesteróis na corrente de resíduo, o que implica que apenas uma pequena quantidade de tocoferóis e fitoesteróis foi perdida durante esta primeira etapa de purificação.

Nesta etapa do trabalho, foram monitoradas a recuperação e o teor de AGL na corrente de destilado, a recuperação de tocoferóis e fitoesteróis na corrente de resíduo e a concentração de tocoferóis e fitoesteróis no resíduo em função da razão D/R (Tabela 6.1).

### 6.1.1. EM RELAÇÃO AOS AGL

A recuperação de AGL na corrente de destilado em função da razão D/R pode ser acompanhada na Figura 6.1. Cada ponto deste gráfico foi obtido com uma combinação de temperatura do evaporador e vazão de alimentação diferente. É interessante notar que, aproximadamente a mesma razão D/R pode ser alcançada usando diferentes combinações de temperatura do evaporador e vazão de alimentação. Recuperações de AGL superiores a 90% podem ser atingidas utilizando razão D/R maiores do que 1,8.

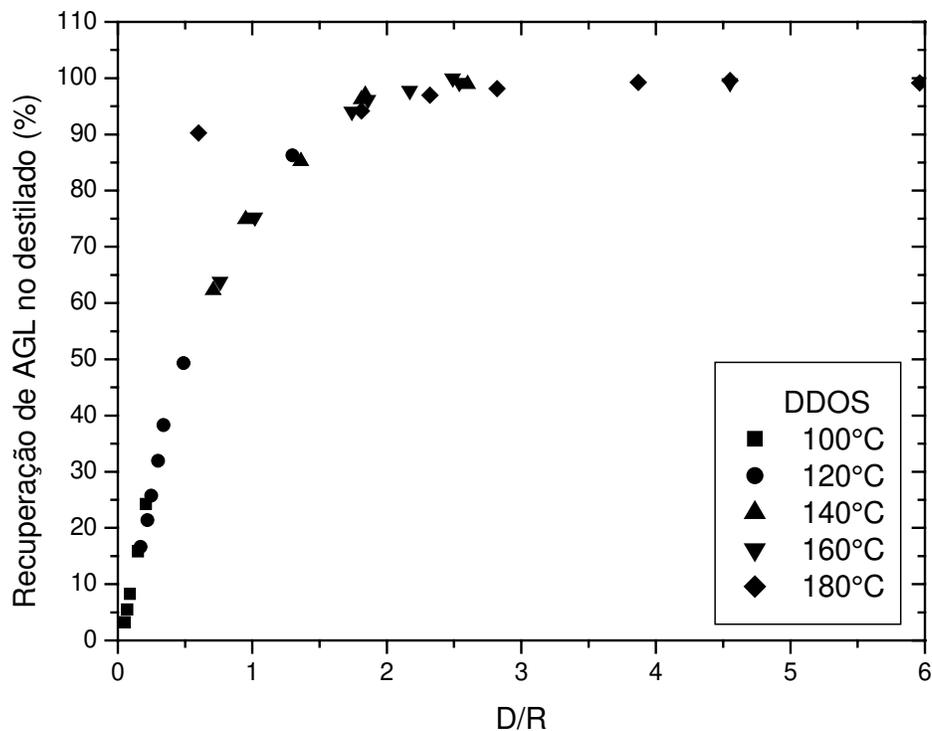


Figure 6.1: Relação entre a recuperação de AGL na corrente de destilado e a razão D/R.

A Figura 6.2 revela que teores de AGL inferiores a 5% podem ser obtidos usando razão D/R maior do que 1,8. Para temperaturas de 100 e 120°C não foi possível alcançar este valor devido a limitações do equipamento. Como pode ser visto na Figura 4.6A, a 100 e 120°C, mesmo com o aumento da vazão de alimentação, a vazão de destilado permanece, praticamente, constante e a razão D/R tende a diminuir.

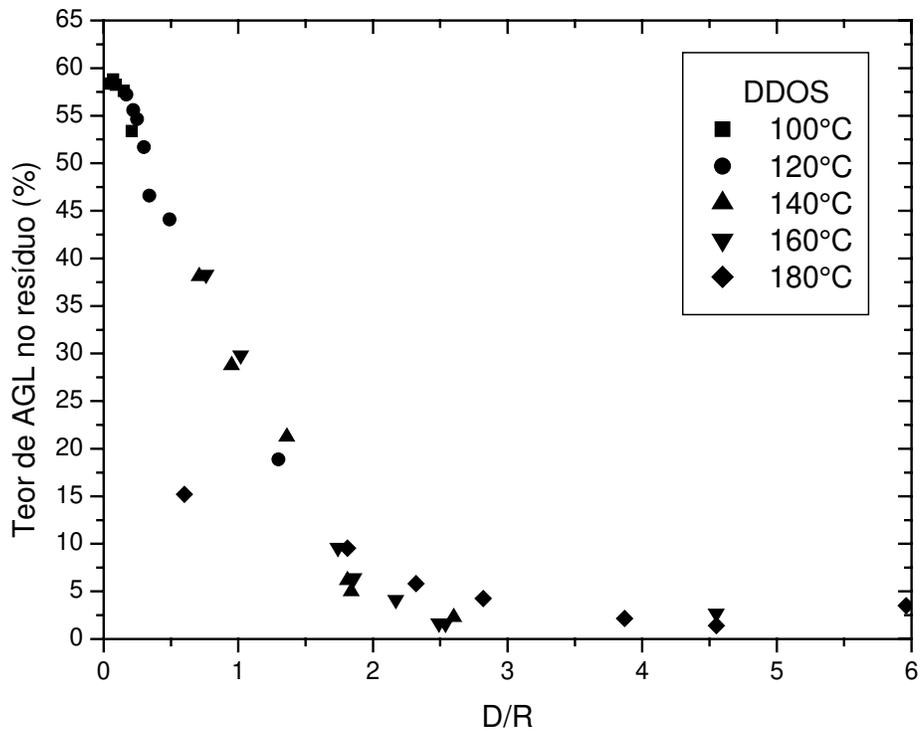


Figura 6.2: Relação entre teor de AGL no resíduo e a razão D/R

Tabela 6.1: Teor de AGL e tocoferóis em função da razão D/R.

Razão D/R	Teor de AGL no destilado [%]	Teor de tocoferóis no resíduo [%]
T = 100°C		
0,21	53,4	10,7
0,15	57,6	9,8
0,09	58,2	9,7
0,07	58,8	9,7
0,05	58,4	8,8
T = 120°C		
1,3	18,9	16,5
0,49	44,1	10,7
0,34	46,6	11,4
0,3	51,7	9,9
0,25	54,6	9,3
0,22	55,6	8,9
0,17	57,2	9,6
T = 140°C		
2,6	2,3	12,9
1,84	5,0	15,0
1,81	6,2	16,4
1,36	21,3	13,7
0,95	28,8	12,8
0,71	38,1	11,5
T = 160°C		
4,55	2,7	4,0
2,54	1,6	15,1
2,49	1,7	16,4
2,17	4,1	16,8
1,86	6,4	18,3
1,74	9,6	17,8
1,02	29,8	14,1
0,76	38,3	12,7
T = 180°C		
5,96	3,5	2,1
4,55	1,4	3,8
3,87	2,2	7,6
2,82	4,3	13,7
2,32	5,8	15,5
1,81	9,5	15,8
0,6	15,2	16,2

Tabela 6.2: Recuperação de AGL e tocoferóis em função da razão D/R.

<b>Razão D/R</b>	<b>Recuperação de AGL no destilado [%]</b>	<b>Recuperação de tocoferóis no resíduo [%]</b>
T = 100°C		
0,21	24,3	99,3
0,15	15,8	99,4
0,09	8,3	99,4
0,07	5,5	99,7
0,05	3,2	99,8
T=120°C		
1,3	86,3	93,3
0,49	49,3	94,9
0,34	38,3	99,2
0,3	31,9	99,3
0,25	25,7	99,4
0,22	21,4	98,3
0,17	16,6	99,4
T=140°C		
2,6	98,9	53,4
1,84	97,0	78,4
1,81	96,2	85,5
1,36	85,2	87,5
0,95	74,9	92,0
0,71	62,3	92,5
T=160°C		
4,55	99,2	8,6
2,54	99,2	52,6
2,49	100,0	63,0
2,17	97,8	72,3
1,86	96,2	81,2
1,74	94,0	80,2
1,02	75,3	86,0
0,76	63,8	92,8
T=180°C		
5,96	99,1	3,4
4,55	99,6	7,1
3,87	99,3	20,1
2,82	98,1	43,8
2,32	97,0	57,3
1,81	94,2	74,4
0,6	90,2	74,1

### 6.1.2 EM RELAÇÃO AOS TOCOFERÓIS

A Figura 6.3 demonstra a relação entre a recuperação de tocoferol no resíduo e a razão D/R. Estes resultados revelaram que recuperações superiores a 90% podem ser alcançadas trabalhando-se com a razão D/R inferior a 1.

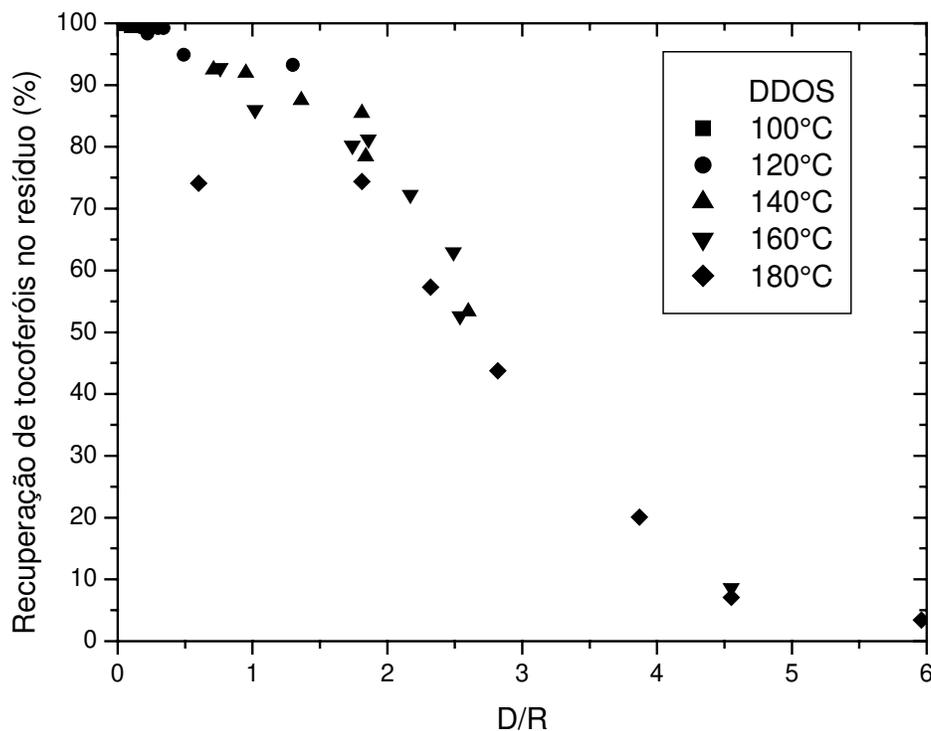


Figura 6.3: Relação entre a recuperação de tocoferóis no resíduo e a razão D/R.

A utilização do conceito de razão D/R auxiliou principalmente a análise do teor de tocoferóis em função das condições operacionais, pois a relação do teor de tocoferóis e as condições operacionais não apresentam uma tendência clara e bem definida (Tabela 6.3).

Considerando-se a razão D/R, os resultados revelaram a seguinte tendência: o teor de tocoferóis tende a aumentar com o aumento da razão D/R até atingir um máximo a partir do qual torna a decrescer (Figura 6.4). Usando apenas um estágio de destilação molecular, o teor máximo de tocoferóis foi obtido com razão D/R igual a 1,8, sendo possível enriquecer em duas vezes o teor de tocoferóis encontrado na matéria-prima.

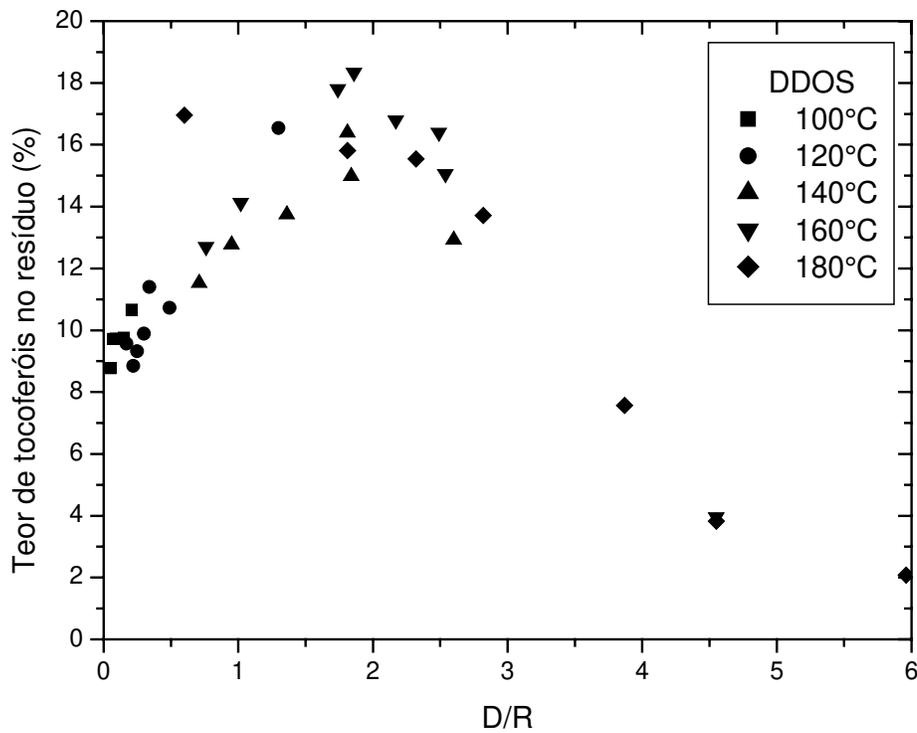


Figura 6.4: Relação entre o teor de tocoferóis no resíduo e a razão D/R.

Tabela 6.3: Teor de tocoferóis em função da temperatura do evaporador e da vazão de alimentação utilizados na destilação molecular.

T E M P E R A T U R A  D O  E V A P O R A D O R	100°C	Vazão de alimentação	1,82	3,75	5,28	7,06	10,5	–	–
		Teor de Tocoferóis	10,66	9,75	9,73	9,72	8,77	–	–
	120°C	Vazão de alimentação	1,86	3,6	5,35	7,08	8,84	9,22	12,16
		Teor de Tocoferóis	16,54	10,73	11,4	9,89	9,32	8,85	9,57
	140°C	Vazão de alimentação	1,87	3,63	5,74	7,61	8,76	10,57	11,84
		Teor de Tocoferóis	12,92	14,98	16,39	13,74	12,77	11,53	12,38
	160°C	Vazão de alimentação	2	6,02	7,18	8,76	10,42	12,43	18,81
		Teor de Tocoferóis	3,96	15,06	16,4	16,79	18,33	17,8	14,13
	180°C	Vazão de alimentação	1,81	6,21	8,91	12,19	15,52	18,35	22,92
		Teor de Tocoferóis	2,08	3,82	7,57	13,71	15,54	15,81	16,96

### 6.1.3 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS

Para determinar as melhores condições operacionais para alcançar a máxima recuperação de AGL no destilado e a máxima recuperação de tocoferóis no resíduo, foi realizada a regressão dos dados apresentados nas Figuras 6.1 e 6.3. Ambas as curvas foram graficadas conjuntamente e a intersecção das mesmas revelou que os melhores resultados foram obtidos com razão D/R igual a 1,3 (Figura 6.5). Usando razão igual a 1,3, e de acordo com a regressão dos dados obtidos, o produto obtido na corrente de resíduo apresentará 18,5% de AGL e 15,8% de tocoferol. 86,4% dos AGL serão removidos na corrente de destilado e 88,8% dos tocoferóis permanecerá na corrente de resíduo.

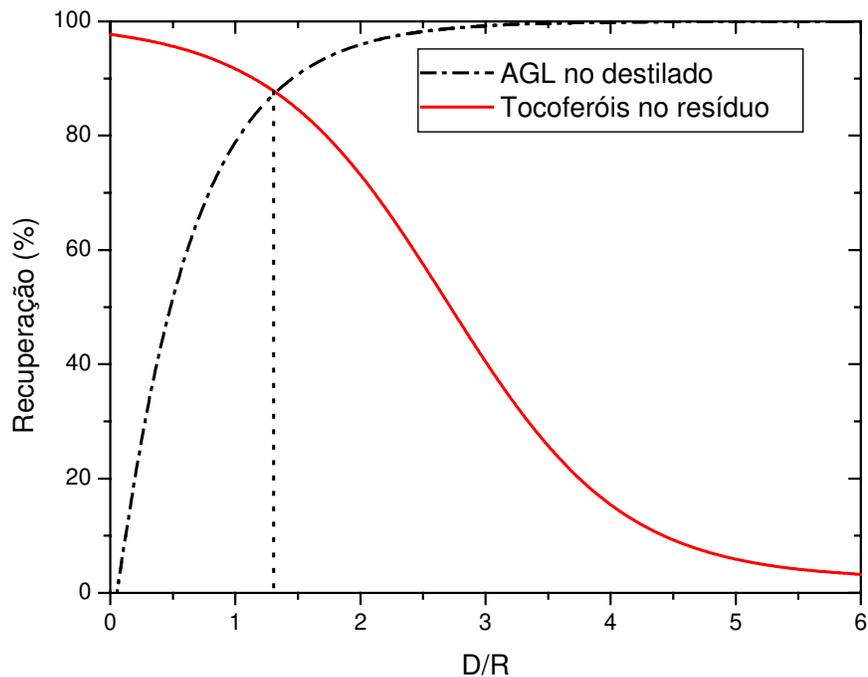


Figura 6.5: Condições para maximizar a recuperação de AGL no destilado e maximizar a recuperação de tocoferóis no resíduo.

Apesar da razão 1,3 ter sido determinada como a melhor condição operacional para a obtenção da maior recuperação de AGL no destilado e da maior recuperação de tocoferóis no resíduo, maiores concentrações de tocoferóis foram obtidas à razão D/R em torno de 1,8, devido à eliminação de maiores quantidades de AGL. Entretanto, a perda de tocoferóis também foi maior.

No projeto de concepção do processo para purificar tocoferóis, o projetista terá que escolher entre obter maiores concentrações de tocoferóis ou perder menor quantidade destas moléculas nessa primeira etapa do processo de purificação. Se a concentração de tocoferóis for considerada mais importante do que sua perda, a condição ótima de operação será ditada pela concentração de tocoferóis. O conhecimento das condições ótimas de operação é crucial para o projeto de uma estratégia de separação.

### **6.2 UTILIZANDO ETAPAS SUCESSIVAS DE DESTILAÇÃO MOLECULAR**

O estudo da eliminação de AGL para concentração de tocoferóis pela aplicação de uma única etapa de destilação molecular ao DDOS demonstrou que, as condições operacionais que produziram maiores teores de tocoferóis na corrente de resíduo também foram responsáveis por perdas significativas destas moléculas na corrente de destilado, de 6,7 a 25,9%. Altos valores de recuperação de tocoferóis na corrente de resíduo significa menor perda de tocoferóis na corrente de destilado. Dessa forma, procurou-se avaliar se a eliminação gradual de ácidos graxos livres através de destilações sucessivas, utilizando temperaturas mais brandas, aumentaria os valores de recuperação de tocoferóis no resíduo, o que representaria menor perda de tocoferóis na corrente de destilado.

### 6.2.1 ANÁLISE GERAL DO PROCESSO

A fração de destilado e de resíduo foram acompanhadas em cada ensaio realizado (Tabela 6.4 e Figura 6.5). A cada etapa de destilação, a fração de destilado diminui. Na primeira destilação foi retirada a maior parte do material volátil, principalmente AGL. Nas destilações subsequentes, que foram realizadas nas mesmas condições operacionais, o material volátil continua sendo retirado, mas por estar presente em menores quantidades, a fração de destilado é menor. A fração de resíduo exibe comportamento inverso já que se trata de uma corrente complementar para manter uma vazão de alimentação constante.

Tabela 6.4: Fração de destilado e resíduo em função das etapas de destilação

<b>Etapa de destilação</b>	<b>Fração de destilado (%)</b>	<b>Fração de resíduo (%)</b>
0	-	-
1	76,64	23,36
2	27,49	72,51
3	17,43	82,57
4	10,81	89,19
5	7,22	92,78

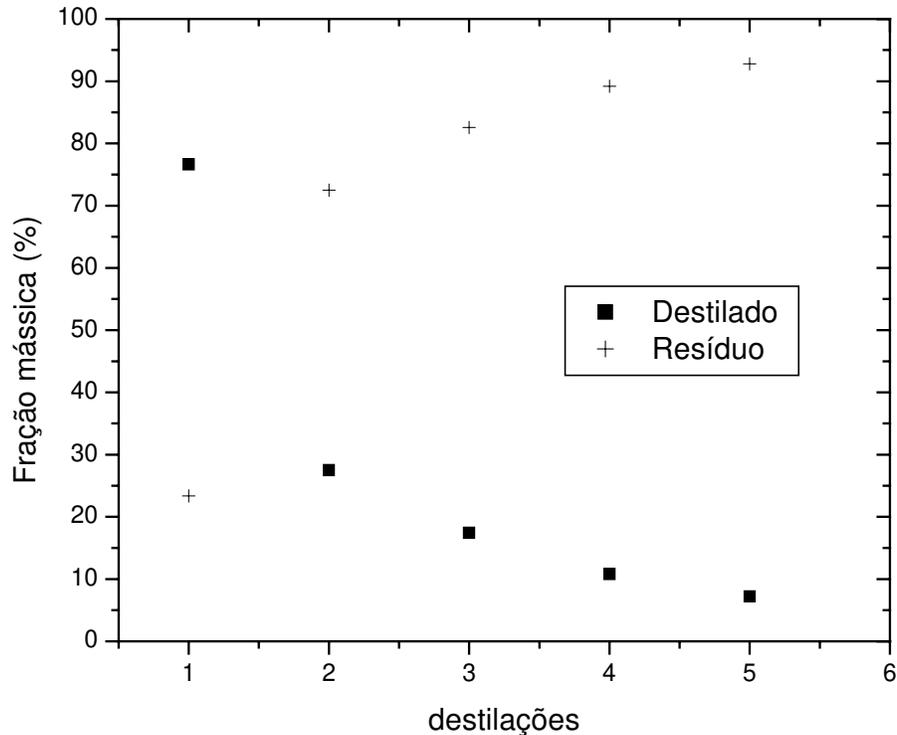


Figura 6.5: Acompanhamento da fração de destilado e resíduo com o número de destilações utilizando o DDOS como matéria-prima. Condições operacionais das destilações: 120°C de temperatura do evaporador e 5g/min de vazão de alimentação.

### 6.2.2 ANÁLISE DO PROCESSO EM FUNÇÃO DOS AGL

O teor de AGL também foi acompanhado nas correntes de destilado e resíduo em cada etapa de destilação (Tabela 6.5 e Figura 6.6). A corrente de destilado apresentou um alto teor de AGL em todos os ensaios (maior do que 70%) e foi descartada, pois os AGL são as substâncias que deseja-se eliminar da mistura. A corrente de resíduo teve uma alíquota retirada para análise de sua composição e foi submetida a uma nova destilação.

A cada etapa de destilação, o teor de AGL diminui na corrente de resíduo. Partindo-se de uma matéria-prima com 57,8% de AGL, o teor de AGL atingiu 6,3% na quarta etapa de destilação e 3,3% na quinta etapa de destilação (Tabela 6.5).

Tabela 6.5: Variação do teor de AGL em função das etapas de destilação

Número de destilações	Teor de AGL no Destilado (%)	Teor de AGL no Resíduo (%)
0		57,80
1	86,1	53,10
2	108,20	34,38
3	98,60	15,13
4	96,63	6,25
5	70,13	3,31

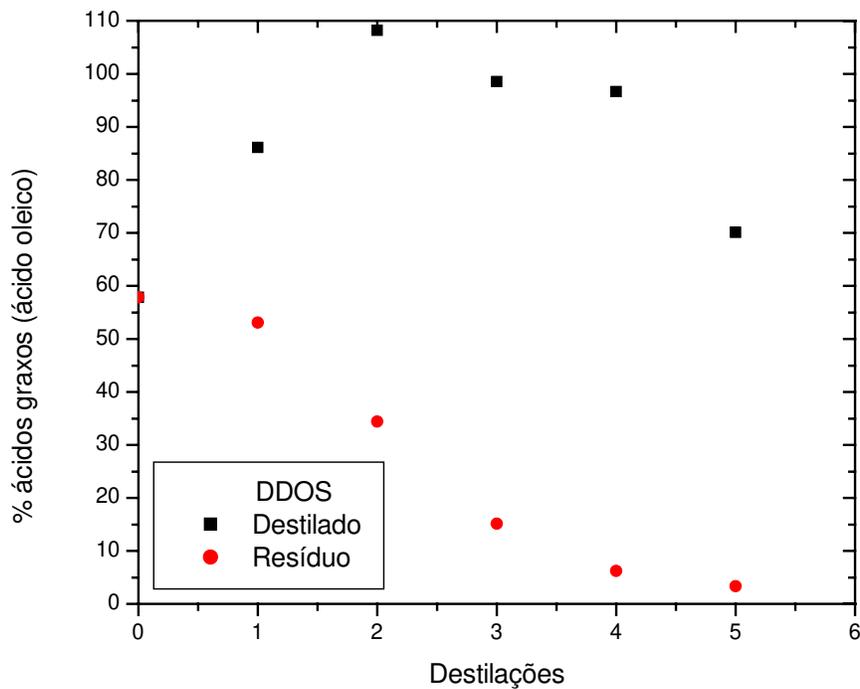


Figura 6.6: Acompanhamento do teor de AGL com o número de destilações. Condições operacionais das destilações: 120°C de temperatura do evaporador e 5g/min de vazão de alimentação.

### 6.2.3 ANÁLISE DO PROCESSO EM FUNÇÃO DOS TOCOFERÓIS

A Tabela 6.6 indica o teor de tocoferóis nas correntes de destilado e resíduo em cada etapa de destilação. Na Figura 6.7 pode-se observar que o teor de tocoferóis aumentou tanto na corrente de destilado como na de resíduo. O aumento do teor de tocoferóis na corrente de destilado sugere que pode haver perdas consideráveis de tocoferóis com o aumento do número de destilações. Este valor deve ser avaliado antes de optar por uma estratégia de separação. O aumento do teor de tocoferóis na corrente de resíduo é consequência da remoção de AGL na corrente de destilado como foi verificado no item 5.2.2.2. Foram realizadas cinco redestilações. Após quatro destilações, o teor de tocoferóis alcançou 17,2% e, após cinco destilações, 20,2% na corrente de resíduo, o que equivale, respectivamente, a uma concentração 2 e 2,3 vezes superior ao teor de tocoferóis inicial da matéria prima.

Tabela 6.6: Teor de tocoferóis em cada etapa de destilação realizada a 120°C.

<b>Etapas de destilação</b>	<b>Teor de tocoferóis no destilado [%]</b>	<b>Teor de tocoferóis no resíduo [%]</b>
0		8,84
1	0,52	10,65
2	0,82	14,63
3	1,88	15,53
4	4,98	17,16
5	7,74	20,20

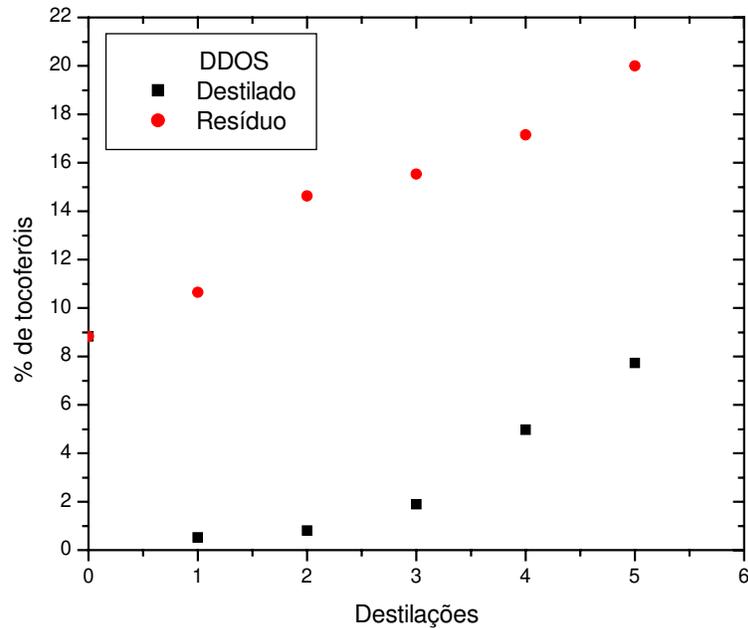


Figura 6.7: Acompanhamento do teor de tocoferóis com o número de destilações. Condições operacionais das destilações: 120°C de temperatura do evaporador e 5g/min de vazão de alimentação.

A recuperação de tocoferóis pode ser calculada para cada etapa de destilação molecular. Estes valores foram calculados e apresentados na Tabela 6.7. Para calcular a recuperação de tocoferóis total do processo, deve-se considerar a recuperação obtida em cada etapa de destilação individualmente. A recuperação total foi calculada pela multiplicação das recuperações de cada etapa de destilação.

Enquanto na primeira destilação 86,2% dos tocoferóis presentes na matéria-prima foram encontrados no resíduo, para as demais destilações, foram encontrados, aproximadamente, 97% nesta mesma corrente. Fazendo os cálculos, após 5 destilações, foi obtida uma recuperação de 77% de tocoferóis, o que implica uma perda de 23% dos tocoferóis durante as destilações. Caso o processo fosse finalizado na quarta etapa de destilação, a recuperação seria de 80%, o que significa que 20% dos tocoferóis totais presentes na matéria-prima seriam perdidos durante o processamento (Tabela 6.7 e Figura 6.8).

Tabela 6.7: Recuperação de tocoferóis em cada etapa de destilação utilizando 120°C de temperatura do evaporador e 5g/min de vazão de alimentação.

Etapas de destilação	Recuperação de tocoferóis no resíduo [%]	Recuperação de tocoferóis no destilado [%]
0		
1	86,2	13,8
2	97,9	2,1
3	97,5	2,5
4	96,6	3,4
5	97,1	2,9

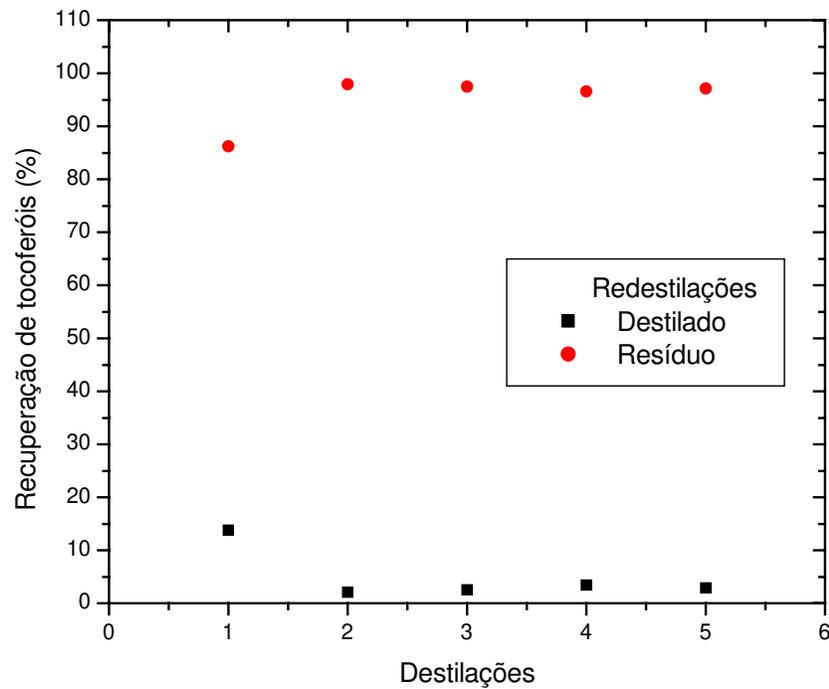


Figura 6.8: Recuperação de tocoferóis em cada etapa de redestilação utilizando 120°C de temperatura do evaporador e 5g/min de vazão de alimentação.

### 6.3 COMPARAÇÃO DAS ESTRATÉGIAS PARA ELIMINAÇÃO DE AGL

Os resultados obtidos para realizar a eliminação de AGL utilizando apenas uma ou várias etapas de destilação foram comparados para avaliar qual deles seria o mais apropriado para alcançar este objetivo. Para realizar esta comparação, tomou-se o produto com maior teor de tocoferóis obtido através de apenas uma destilação e os produtos obtidos após a quarta e quinta etapas de destilação.

Utilizando apenas uma etapa de destilação a 160°C e 10,8g/min, o produto obtido continha 18,3% de tocoferóis, 6,4% de AGL e a recuperação de tocoferóis foi de 81,2% no resíduo. Valores similares foram encontrados com o emprego de 4 destilações a 120°C e 5 g/min, o produto obtido deste procedimento gerou um produto com 17,2% de tocoferóis, 6,3% de AGL com recuperação de tocoferóis de 80,0% (Tabela 6.8).

Tabela 6.8: Comparação das estratégias para eliminação de AGL e concentração dos tocoferóis.

<b>Estratégia</b>	<b>Teor de Tocoferóis (%)</b>	<b>Teor de AGL (%)</b>	<b>Recuperação de Tocoferóis (%)</b>
Destilação 160°C e 10,8g/min	18,3	6,4	81,2
Redestilações (4 etapas)	17,2	6,3	80,0
Redestilações (5 etapas)	20,0	3,3	77,0

Apesar dos produtos obtidos apresentarem, aproximadamente, os mesmos teores de tocoferóis e ácidos graxos livres e as duas estratégias de processamento conduzirem a valores muito próximos de recuperação de tocoferóis, o uso de uma única etapa de destilação é mais interessante do que a utilização de diversas etapas para a obtenção de produtos com características similares em virtude da simplicidade operacional.

Comparando-se a utilização de quatro e cinco etapas de destilação, verifica-se o aumento do teor de tocoferóis de 17,2 para 20,0%, a diminuição do teor de AGL de 6,3 para 3,3%, e um decréscimo no valor de recuperação de tocoferóis que diminuiu de 80,0 para 77,0%. O aumento do teor de tocoferóis e a redução do teor de AGL com a utilização de uma etapa a mais de destilação, apesar de desejável, implicou em maiores perdas de tocoferóis. A definição das melhores condições operacionais, neste caso, dependerá das especificações que se deseja obter no produto final. Caso o interesse seja obter um produto com o menor teor de AGL possível ou o maior teor de tocoferóis, deve-se realizar as 5 redestilações, entretanto isso acarretará, em maiores perdas de tocoferóis.

# CAPÍTULO 7

## ESTUDO DA ELIMINAÇÃO DE GLICERÍDEOS

## 7. ESTUDO DA ELIMINAÇÃO DE GLICERÍDEOS DO DDOS

Para a produção de concentrados de tocoferóis não basta apenas retirar os ácidos graxos livres, outros componentes como di- e triglicerídeos também devem ser eliminados. Para isso, foi avaliada a retirada de AGL seguida da retirada dos glicerídeos. Essa avaliação foi conduzida com o DDOS bruto e com o DDOS modificado quimicamente para fins comparativos. Na condução destes experimentos foi empregado o DDOS (2).

### 7.1 A PARTIR DO DDOS BRUTO

Como já foi comentado, para a concentração de tocoferóis e fitoesteróis a partir do DDOS bruto, é necessário utilizar duas condições distintas de temperaturas. Uma mais baixa, para remover os ácidos graxos livres e outra, mais elevada, para destilar os tocoferóis e fitoesteróis, eliminando-os dos glicerídeos de alto peso molecular.

Para isso, o DDOS foi submetido, primeiramente, a três destilações consecutivas a 125°C para a retirada dos ácidos graxos livres e a seguir, elevou-se a temperatura do evaporador para 185°C para que os tocoferóis saíssem na corrente de destilado e as moléculas mais pesadas como di- e triglicerídeos ficassem retidas no resíduo. Nos gráficos e tabelas apresentados a seguir, cada uma das etapas de destilação foi representada por um número de 1 a 5. A destilação 0 (zero) corresponde às características da matéria-prima na alimentação. A seguir, são apresentados os resultados obtidos através deste estudo.

### 7.1.1 ANÁLISE GERAL DO PROCESSO

Para cada etapa de destilação foram medidas as massas de destilado e resíduos obtidos bem como foi cronometrado o tempo de cada destilação (Tabela 7.1)

Tabela 7.1: Dados experimentais de massa e tempo.

<b>Etapas de destilação</b>	<b>Massa de destilado [g]</b>	<b>Massa de resíduo [g]</b>	<b>Tempo [min]</b>
0			
1	214,83	248,93	85
2	72,60	155,62	42
3	22,20	121,16	25
4	54,7	50,61	—
5	8,59	34,04	7,75

As concentrações de ácidos graxos livres, tocoferóis e fitoesteróis podem ser acompanhadas nas Figuras 7.1, 7.2 e 7.3, respectivamente.

### 7.1.2 ANÁLISE DO PROCESSO EM FUNÇÃO DOS AGL

O teor de AGL foi acompanhado em cada corrente do processo de destilação molecular e em todas as etapas realizadas. Os resultados destes ensaios encontram-se descritos na Tabela 7.2.

A Figura 7.1 revela que altos teores de AGL são obtidos na corrente de destilado até a terceira etapa de destilação. Na corrente de resíduo, o teor de AGL diminui até alcançar o valor de 3,7% na terceira etapa de destilação.

Na quarta e quinta etapas de destilação, a temperatura foi elevada e o teor de AGL permaneceu constante e igual a 1,0%.

Tabela 7.2: Teor de AGL em cada etapa de destilação.

Etapas de destilação	Teor de AGL no destilado[%]	Teor de AGL no resíduo [%]
0		55,89
1	81,6	36,48
2	84,3	12,2
3	72,7	3,7
4	1,0	1,0
5	1,0	1,0

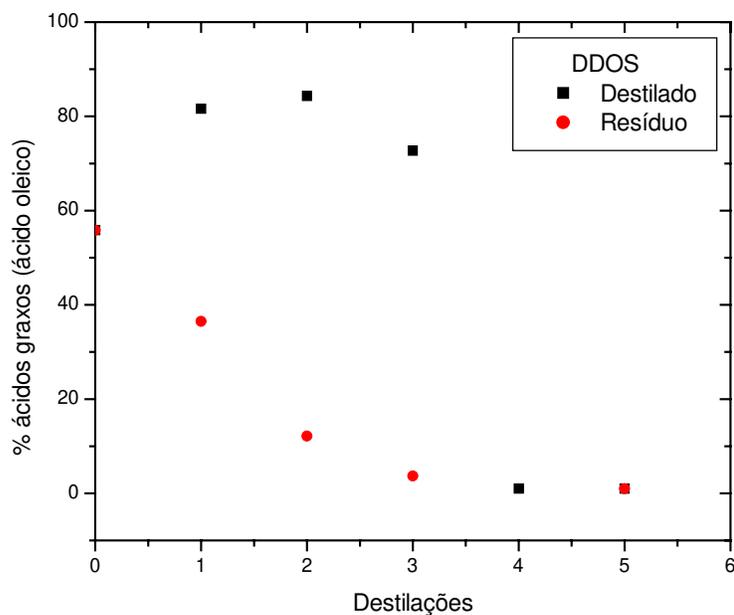


Figura 7.1: Acompanhamento do teor de ácidos graxos com o número de destilações.

### 7.1.3 ANÁLISE DO PROCESSO EM FUNÇÃO DOS TOCOFERÓIS

Observando-se a Figura 7.2, pode ser visto que a concentração de tocoferóis aumenta na corrente de resíduo até a terceira etapa de destilação em razão da retirada de ácidos graxos livres. Na quarta e quinta destilações, os tocoferóis passam a ser obtidos na corrente de destilado com teores de 24,4% em função do aumento da temperatura do evaporador, sendo separados das moléculas mais pesadas que permanecem no resíduo. Esta estratégia é responsável por concentrar em quatro vezes a concentração de tocoferol inicial.

Ao passar da quarta para a quinta destilação, não houve uma alteração significativa dos teores de tocoferóis e ácidos graxos livres, demonstrando que não seria necessária a realização da quinta etapa de destilação.

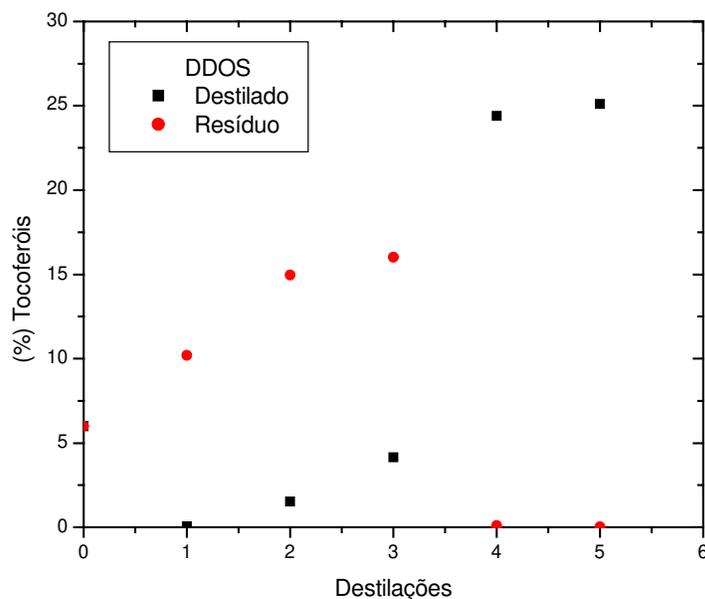


Figura 7.2: Acompanhamento da concentração de tocoferóis com o número de destilações. Condições operacionais: 5g/min de vazão de alimentação e 125 °C de temperatura do evaporador nas três primeiras destilações e 180°C na quarta e quinta etapas de destilação.

#### 7.1.4 ANÁLISE DO PROCESSO EM FUNÇÃO DOS FITOESTERÓIS

O teor de fitoesteróis apresentou um perfil muito semelhante ao de tocoferóis, devido à similaridade de suas propriedades físicas como pressão de vapor e peso molecular. O teor de fitoesteróis aumentou na corrente de resíduo nas três primeiras destilações a 125°C e, a seguir, devido ao aumento da temperatura do evaporador para 180°C, as moléculas de fitoesteróis migraram para a corrente de destilado. Após a quarta e quinta etapas de destilação, o teor de fitoesteróis encontrado foi de 19,1 e 20,0% (Figura 7.3).

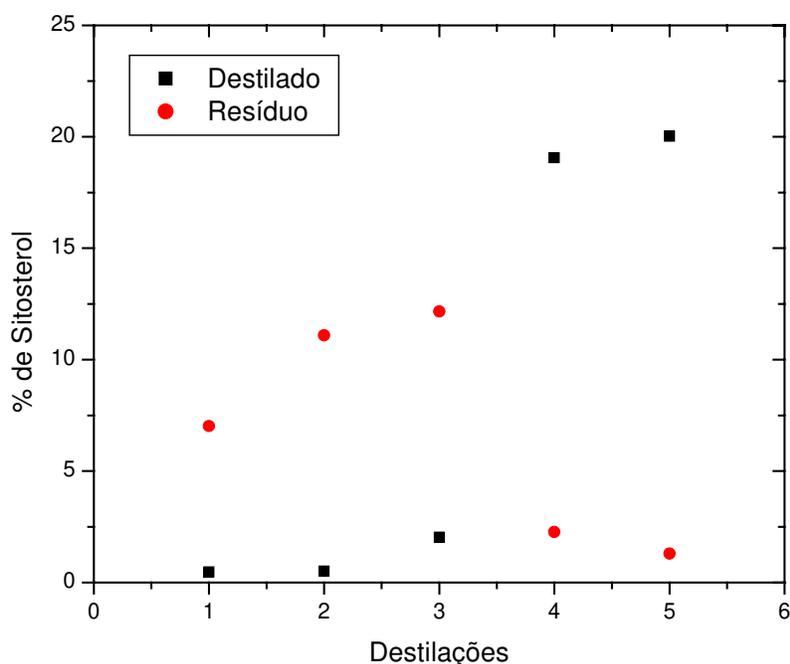


Figura 7.3: Acompanhamento da concentração de fitoesteróis com o número de destilações. Condições operacionais: 5g/min de vazão de alimentação e 125 °C de temperatura do evaporador nas três primeiras destilações e 180°C na quarta e quinta etapas de destilação.

O produto final obtido, apesar de apresentar aplicação comercial, pode ser substancialmente melhorado com relação aos teores de tocoferóis e fitoesteróis se a matéria-prima passar por um processo de modificação ou preparação química.

### **7.2 A PARTIR DO DDOS MODIFICADO QUIMICAMENTE**

A etapa envolve a realização de uma reação química para conversão de uma determinada classe de substâncias em outras que apresentem diferentes propriedades, como pesos moleculares e pressões de vapor, com o objetivo de facilitar a separação das substâncias presentes no DDOV.

Neste trabalho, o objetivo de modificar quimicamente o DDOS antes de submetê-lo ao processo de destilação molecular é alcançar maiores teores de tocoferóis e fitoesteróis a partir da eliminação, não apenas dos ácidos graxos livres, mas, também, dos glicerídeos presentes na matéria-prima.

#### **7.2.1 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA MATÉRIA-PRIMA**

Neste trabalho, a preparação do destilado desodorizado do óleo de soja consistiu na condução de uma reação de saponificação seguida de uma etapa de acidulação (Hidrólise).

Os tri-, di- e monoglicerídeos presentes em óleos e nos DDOV são ésteres de glicerol (1,2,3 propanotriol). A reação de saponificação é uma reação química, na qual uma molécula de éster é quebrada para formar um álcool e sais do ácido carboxílico.

Esta reação pode ser realizada, tanto em meio alcoólico quanto aquoso. Ao serem submetidos à saponificação, os ésteres de glicerol são transformados em glicerol e sais de ácidos carboxílicos (Figura 7.4).

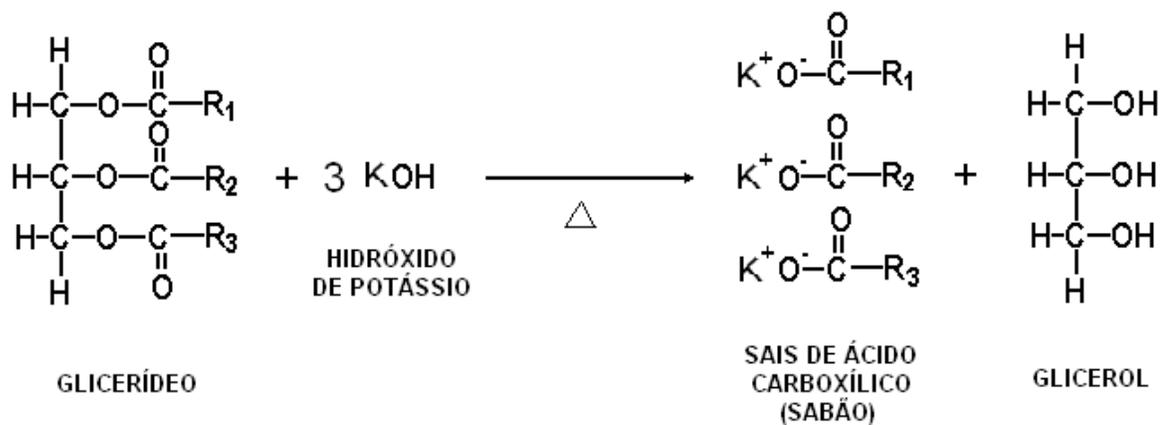


Figura 7.4: Reação de saponificação.

A acidulação é realizada pela adição de um ácido inorgânico para conversão dos sabões em ácidos graxos livres (Figura 7.5).

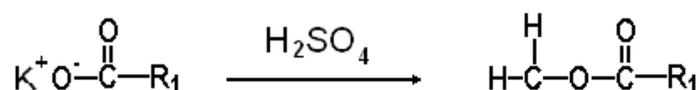


Figura 7.5: Etapa de acidulação.

Neste trabalho, a matéria-prima foi saponificada utilizando KOH em meio etanólico e a seguir acidulada com ácido sulfúrico. A mistura resultante se separa em duas fases: oleosa e aquosa.

A fase aquosa possui ácido inorgânico livre, sais de sódio e impurezas solúveis em água e é descartada. A fase oleosa contém ácidos graxos livres, tocoferóis e fitoesteróis.

Os ácidos graxos livres são moléculas mais voláteis do que os glicerídeos, tocoferóis e fitoesteróis e, por isso, são mais facilmente retirados da matéria-prima por destilação molecular. As características do DDOS antes e depois da reação de saponificação são apresentadas na Tabela 7.3.

Tabela 7.3: Características do DDOS antes e depois da modificação química.

Análise	DDOS (2)	DDOS modificado
AGL (% ácido oleico)	55,9 ± 1,2	75,9 ± 1,2
Tocoferóis (%)	5,92 ± 0,63	6,17 ± 0,63
Fitoesteróis (%)	5,53 ± 0,18	5,69 ± 0,18
*triglicerídeos	5,78	0
*diglicerídeos	3,10	0
*monoglicerídeos	21,87	12,24

Com a reação de saponificação, houve um aumento de 20% no teor de AGL. Esse aumento é resultado da conversão dos ésteres de glicerol (tri-, di- e monoglicerídeos) presentes no DDOS em AGL e glicerol. Os teores de tocoferóis e fitoesteróis foram bastante similares comparando-se o DDOS e o DDOS quimicamente modificado. Depois da reação, não foi detectada a presença das espécies de tri- e diglicerídeos.

No caso do DDOS apresentar ésteres de tocoferila e ésteres de fitoesteróis, que são moléculas esterificadas com ácidos graxos, a saponificação quebraria estas moléculas originando tocoferóis ou fitoesteróis livres o que poderia justificar o aumento da concentração destas moléculas no DDOS saponificado. Entretanto, nenhuma análise foi conduzida para avaliar a presença de ésteres de tocoferila ou ésteres de fitoesteróis na matéria-prima e as diferenças (0,25) entre os valores de tocoferóis livres e (0,16) entre os valores de fitoesteróis livres encontrados para o DDOS e para o DDOS modificado quimicamente encontram-se dentro do erro experimental que corresponde a 0,63 para a análise de tocoferóis e 0,18 para a análise de fitoesteróis.

A realização da saponificação em etapa anterior à destilação molecular foi realizada para alcançar maiores concentrações de tocoferóis e fitoesteróis do que os procedimentos realizados anteriormente, pois, com a reação de saponificação, não apenas os AGL podem ser eliminados da matéria-prima por destilação molecular, mas também os ácidos graxos conjugados com as moléculas de glicerídeos.

### **7.2.2 DESTILAÇÃO MOLECULAR**

Depois de quimicamente modificada, a matéria-prima foi submetida a 5 etapas de destilação molecular. Cada uma destas etapas foi representada por um número de 1 a 5. A destilação 0 (zero) corresponde às características da matéria-prima na alimentação. As primeiras quatro destilações foram conduzidas a 125°C e 5ml/min e a quinta destilação conduzida a 195°C e 5ml/min. As correntes efluentes foram acompanhadas, em cada etapa de destilação, com relação às concentrações de tocoferóis, sitosterol e ácidos graxos livres (Tabelas 7.4 a 7.6) para análise do processo.

A partir da Figura 7.6, pode-se acompanhar o teor de ácidos graxos livres nas correntes de destilado e resíduo em cada etapa de destilação. Partindo-se de uma alimentação contendo 75,9% de AGL, foi possível reduzir este teor para 9% na corrente de resíduo, após 4 etapas de destilação a 125°C e 5 ml/min. O aumento da temperatura do evaporador na quinta etapa de destilação não trouxe melhoras significativas no teor de AGL, ou seja, redução do teor de AGL na corrente de resíduo. A 195°C houve um pequeno aumento do teor de AGL na corrente de resíduo, provavelmente devido à eliminação de outros componentes da amostra nesta temperatura.

Na Figura 7.7, pode-se acompanhar o teor de tocoferóis nas correntes de destilado e de resíduo em cada etapa de destilação. Diferentemente dos resultados obtidos sem a preparação do DDOS, nos quais a maior concentração de tocoferóis e fitoesteróis foi obtida no destilado, com o aumento da temperatura do evaporador, para que os tri- e diglicerídeos ficassem na corrente de resíduo, com a preparação da matéria-prima, as maiores concentrações de tocoferóis e fitoesteróis foram obtidas na corrente de resíduo. Verificou-se o aumento da concentração de tocoferóis na corrente de resíduo a cada etapa de destilação. Após 4 destilações, o teor de tocoferóis no resíduo foi de 34,1%.

Nota-se pelo gráfico apresentado na Figura 7.7, que a quinta e última destilação a 195°C levou a perdas significativas de tocoferóis na corrente de destilado sem, contudo, melhorar o teor de tocoferóis no resíduo. O teor de tocoferóis no destilado após a quinta destilação é, praticamente, o mesmo teor de tocoferóis no resíduo após a quarta destilação. Esses resultados indicam que o aumento da temperatura para 195°C é pouco efetivo e desnecessário para concentrar tocoferóis, devido à conversão total dos di- e triglicerídeos em ácidos graxos livres através da reação de saponificação.

Com relação ao teor de fitoesteróis, representado pelo teor de sitosterol na Figura 7.8, percebeu-se que estas moléculas seguem o mesmo comportamento dos tocoferóis, ou seja, há um aumento do teor de fitoesteróis no resíduo até a quarta destilação. A quinta destilação levou a perdas consideráveis de fitoesteróis no destilado sem, contudo, promover uma maior concentração no resíduo, sendo, portanto, desnecessária.

Tabela 7.4: Teor de AGL em cada etapa de destilação do DDOS modificado.

<b>Etapas de destilação</b>	<b>Teor de AGL no destilado [%]</b>	<b>Teor de AGL no resíduo [%]</b>
0	75,9	75,9
1	81,7	74,0
2	94,0	38,2
3	85,7	16,4
4	68,2	9,0
5	15,6	11,2

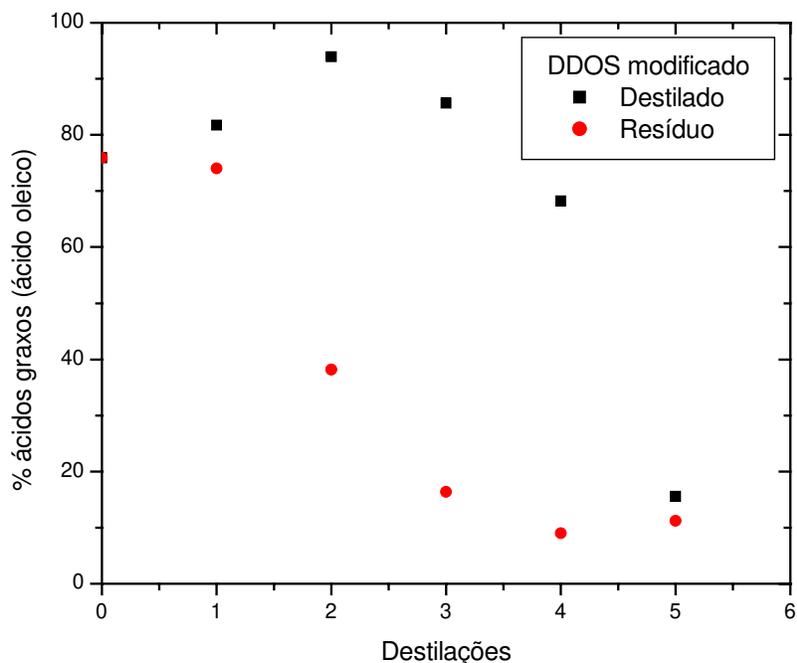


Figura 7.6: Acompanhamento da concentração de ácidos graxos livres nas correntes de destilado e resíduo com o número de destilações partindo-se da matéria-prima quimicamente modificada.

Tabela 7.5: Teor de tocoferóis em cada etapa de destilação do DDOS modificado.

Etapas de destilação	Teor de tocoferóis	
	no destilado [%]	no resíduo [%]
0	6,17	
1	0,35	8,01
2	0,78	16,09
3	3,34	29,07
4	10,37	34,14
5	34,10	27,33

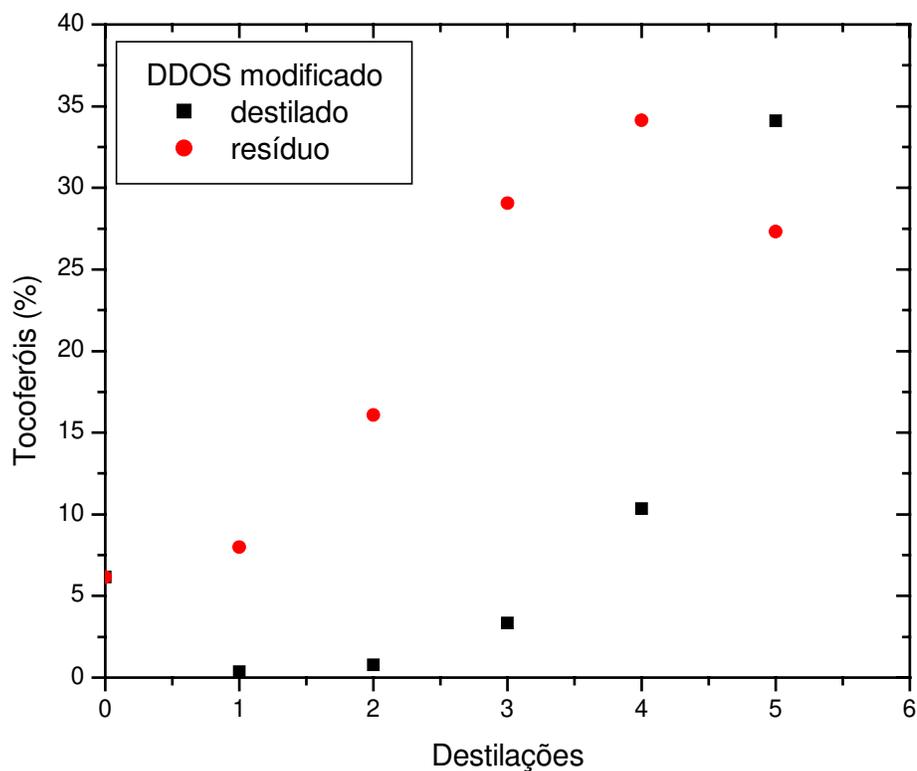


Figura 7.7: Acompanhamento da concentração de tocoferol nas correntes de destilado e resíduo com o número de destilações, partindo-se da matéria-prima quimicamente modificada.

Tabela 7.6: Teor de sitosterol em cada etapa de destilação do DDOS modificado.

Etapas de destilação	Teor de sitosterol no destilado	Teor de sitosterol no resíduo
	[%]	[%]
0	5,69	
1	0,33	6,3
2	0,3	14,13
3	1,59	20,45
4	5,6	24,25
5	21,4	22,45

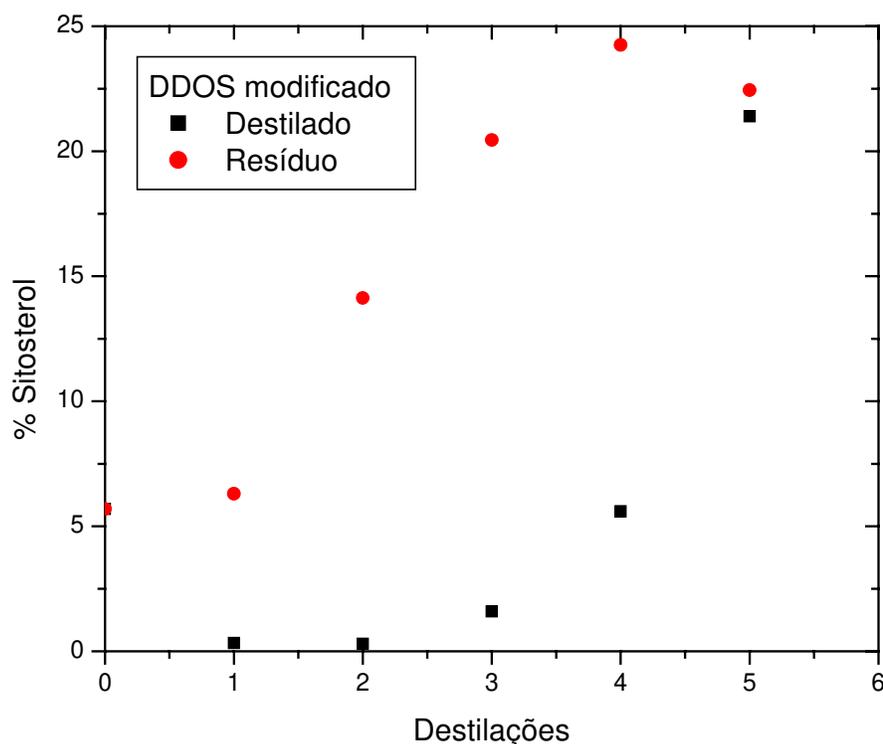


Figura 7.8: Acompanhamento da concentração de sitosterol nas correntes de destilado e resíduo com o número de destilações, partindo-se da matéria-prima quimicamente modificada.

### 7.3 COMPARAÇÃO DAS ESTRATÉGIAS PARA ELIMINAÇÃO DE GLICERÍDEOS

Para comparar os resultados obtidos a partir da eliminação de AGL e glicerídeos utilizando o DDOS bruto e o DDOS modificado quimicamente, foram considerados os produtos obtidos na quarta etapa de destilação para ambos os casos. Trabalhando com o DDOS bruto, os tocoferóis foram obtidos na corrente de destilado, enquanto que trabalhando com o DDOS quimicamente modificado eles foram obtidos no resíduo.

Foi possível aumentar em 5,7 vezes o teor de tocoferol inicialmente presente na matéria prima, quando o DDOS foi modificado quimicamente e 4,1 vezes com o DDOS bruto.

O teor de fitoesterol também foi avaliado e aumentou 3,1 e 4,3 trabalhando com o DDOS bruto e quimicamente modificado, respectivamente.

A partir da Tabela 7.7 observa-se que, apesar do DDOS quimicamente modificado gerar um produto com 9% de AGL, nove vezes superior ao teor de AGL obtido com o DDOS bruto, os teores de tocoferol e sitosterol foram maiores. Em relação ao teor de monoglicerídeos, o DDOS modificado quimicamente apresentou menor valor porque parte deles foi transformado em ácidos graxos livres e glicerol.

Os monoglicerídeos podem ser considerados os principais contaminantes da amostra, entretanto os monoglicerídeos apresentam propriedades emulsificantes que conferem importantes características para muitos produtos manufaturados.

Tabela 7.7: Comparação dos produtos finais obtidos através da destilação molecular a partir do DDOS bruto e quimicamente modificado.

<b>Substância</b>	<b>Bruto</b>	<b>Modificado</b>
AGL (%)	1,00	9,00
Tocoferóis (%)	24,40	34,14
Sitosterol (%)	19,06	24,25
*Monoglicerídeos (%)	55,54	32,61

\*Estimados

#### 7.4 COMPARAÇÃO DE DIFERENTES ESTRATÉGIAS OPERACIONAIS PARA CONCENTRAÇÃO DE TOCOFERÓIS E FITOESTERÓIS

Com o objetivo de comparar os resultados obtidos para concentração de tocoferóis e fitoesteróis, utilizando diferentes estratégias operacionais foi montada a Tabela 7.8. Como matérias primas diferentes foram utilizadas no andamento do trabalho, os resultados foram reportados em relação à concentração inicial da matéria-prima, aqui representada pela sigla Co.

A Tabela 7.8 demonstra que quando o DDOS foi submetido a uma única etapa de destilação, 160°C e 10,8g/min, dobrou-se o teor de tocoferóis. Este procedimento retira, basicamente, os ácidos graxos livres presentes na amostra, por isso não é possível se alcançar concentrações de tocoferóis maiores.

Tabela 7.8: Comparação das estratégias de separação

Estratégia	Concentração de tocoferóis
1. Uma destilação a 160°C e 10,8g/min	2 Co
2. Cinco destilações a 125°C e 4,61g/min	2,5 Co
3. Três destilações a 125°C e uma a 185°C e 4,61g/min	4,1 Co
4. Quatro destilações do DDOS modificado quimicamente a 125°C e 5ml/min	5,7 Co

Co = Concentração presente na matéria-prima.

Redestilando o DDOS por cinco vezes a 125°C e 4,61g/min, o teor de tocoferóis foi 2,5 vezes maior ao encontrado na matéria-prima.

Maiores concentrações foram obtidas utilizando este procedimento do que apenas uma etapa de destilação, devido à maior eliminação dos ácidos graxos, mas, entretanto, os demais componentes da mistura permanecem juntamente com as moléculas de interesse.

A utilização de três destilações realizadas a 125°C e uma a 185°C levou a uma concentração de tocoferóis 4,5 vezes superior à encontrada na matéria-prima. Neste procedimento, os ácidos graxos livres são retirados do DDOS na corrente de destilado nas três primeiras destilações e os tocoferóis e fitoesteróis são retirados na corrente de destilado com a elevação da temperatura a 185°C eliminando com isso, além dos ácidos graxos livres, também parte dos tri- e diglicerídeos.

Comparando este procedimento com os dois anteriores nota-se que maiores concentrações de tocoferóis e fitoesteróis foram alcançadas devido à eliminação tanto dos ácidos graxos livres quanto dos tri- e diglicerídeos.

Outra maneira de realizar a eliminação de tri- e di- e monoglicerídeos da mistura é submeter a matéria-prima a uma reação de hidrólise. Deste modo essas moléculas, relativamente grandes são convertidas em moléculas menores, de menor peso moléculas e maior volatilidade, permitindo que as mesmas sejam eliminadas utilizando apenas baixas temperaturas. A hidrólise da matéria-prima seguida de 4 etapas de destilação molecular a 125°C conduziu a um teor de tocoferóis 5,7 vezes maior do que o presente no material de origem.

# CAPÍTULO 8

## SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR PARA ELIMINAÇÃO DE AGL DO DDOS

## **8. SIMULAÇÃO DA ELIMINAÇÃO DE AGL DO DDOS**

A simulação do processo de destilação molecular para avaliar a eliminação de ácidos graxos livres do DDOS foi realizada através do software DISMOL. O objetivo desta etapa do trabalho é apresentar uma comparação entre os dados experimentais e simulados, com o intuito de validar o software para o caso de estudo.

Em geral, os simuladores são ferramentas poderosas utilizadas em indústrias químicas para estabelecer a viabilidade ou inviabilidade de um processo e suas condições operacionais para melhorar o rendimento e pureza do produto final. Normalmente, a simulação é realizada em etapa precedente aos ensaios experimentais para prever as melhores condições operacionais que pode ser utilizada numa separação, ou para observar o comportamento do sistema. Com o uso do simulador, é possível planejar os experimentos a serem realizados, economizando tempo e dinheiro que seriam gastos em ensaios experimentais.

Para garantir que os dados gerados pelo simulador são de confiança, o simulador precisa ser avaliado. Deste modo, este capítulo traz uma comparação entre os dados obtidos experimentalmente e aqueles obtidos por simulação para o caso de estudo.

### **8.1 O SIMULADOR DISMOL**

O simulador DISMOL é um software que permite prever o comportamento de diversos sistemas quando submetidos ao processo de destilação molecular, e permite a simulação tanto de equipamentos de destilação molecular centrífugos como de filme descendente. Este software foi desenvolvido por Batistella (1996), pertencente ao nosso grupo de pesquisa, e já foi avaliado considerando os sistemas dietilftalato-dietilsebacato e dibutilftalato-dibutilsebacato.

A concordância dos resultados experimentais e simulados referentes à recuperação de carotenos (pró-vitamina A) a partir do óleo de palma neutro e transesterificado também foi verificada através do software DISMOL (Batistella e Maciel, 1998).

Batistella *et al.* (2002) também realizaram a simulação do processo de destilação molecular para recuperação da vitamina E a partir dos destilados desodorizados de óleos vegetais neutralizados e transesterificados. Seguindo a mesma linha de pesquisa, Moraes *et al.* (2004) realizaram a simulação do processo de destilação molecular para recuperação da vitamina E a partir dos destilados desodorizados dos óleos vegetais sem nenhuma espécie de tratamento químico. Entretanto, nestes dois últimos trabalhos os dados não foram validados.

Assim sendo, neste trabalho desenvolvido em conjunto com a pesquisadora do LDPS Dra. Elenise Bannwart de Moraes Torres, complementou-se o estudo que havia sido realizado experimentalmente para a eliminação de AGL dos DDOS como primeira etapa do processo para realizar a concentração de tocoferóis e fitoesteróis, com a simulação do processo para validar o simulador DISMOL para este caso de estudo. As equações utilizadas, os métodos de solução e a rotina de cálculo empregados pelo simulador DISMOL encontram-se descritas em Batistella (1996). As características das propriedades do sistema em estudo podem ser encontradas em Torres (2004).

### **8.2 MODELAGEM MATEMÁTICA DO DESTILADOR DE FILME DESCENDENTE**

A modelagem foi realizada considerando um equipamento de destilação molecular de filme descendente, por isso, a modelagem para o mesmo será apresentada a seguir.

## 8.2.1. PERFIL DE VELOCIDADE

A Figura 8.1(b) apresenta a distribuição da velocidade num filme líquido fluindo descendente na superfície do evaporador de um destilador molecular de filme descendente.

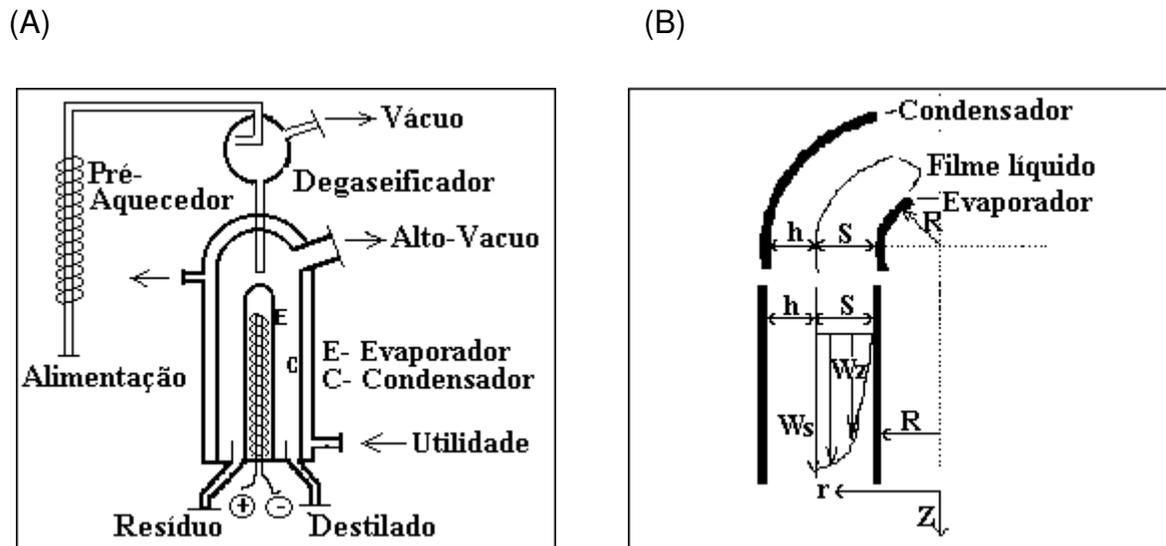


Figura 8.1: Esquema simplificado de um destilador molecular de filme descendente (A) e Perfil do escoamento e coordenadas (B).

Esse perfil de velocidade se refere ao escoamento laminar e isotérmico de um filme. Em muitos casos de destilação molecular, o líquido destilante é altamente viscoso e, assim, o número de Reynolds é pequeno. Pode-se assumir nessas hipóteses que praticamente nenhuma onda é formada na superfície do filme descendente (Kawala e Stephan, 1989). Sob tais condições, o perfil de velocidade no filme é dado pela equação (Stephan, 1988):

$$W_Z = \frac{g\rho}{\eta} S^2 \left[ \frac{r-R}{S} - \frac{1}{2} \left( \frac{r-R}{S} \right)^2 \right] \quad (8.1)$$

sendo que  $r$  varia na faixa de  $R < r < R+S$ , e onde  $\eta$  e  $\rho$  representam a viscosidade e a densidade médias do líquido destilante, respectivamente.

A taxa do fluxo de massa do líquido ( $m$ ) é dado por:

$$\dot{m} = \frac{2\pi R g \rho^2}{3\eta} S^3 \quad (8.2)$$

Para o cálculo da espessura do filme líquido em um dado ponto do evaporador do equipamento, o fluxo de massa do vapor ( $G$ ) deve ser levado em consideração; ele é obtido a partir da equação da continuidade do filme evaporando:

$$\frac{d\dot{m}}{dz} + 2\pi r R \dot{G} = 0 \quad (8.3)$$

ou

$$\dot{m} = \dot{m}_0 - 2\pi R \int_{z_0}^z \dot{G} dz \quad (8.4)$$

Substituindo-se a equação 8.4 na equação 8.2 chega-se à expressão para a espessura do filme:

$$S = \left[ 3\eta \left( \frac{\dot{m}_0}{2\pi R g \rho^2} - \frac{1}{g \rho^2} \int_{z_0} \dot{G} dz \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (8.5)$$

### 8.2.2 TAXA DE EVAPORAÇÃO DA SUPERFÍCIE NO VÁCUO

A taxa efetiva da evaporação superficial é obtida da teoria cinética dos gases, levando-se em conta as propriedades anisotrópicas do vapor (Kawala, 1983). A equação para a taxa foi derivada de uma modificação do modelo de Burrows (1960). A modificação está baseada na suposição de que a propriedade anisotrópica das moléculas vaporizadas perde sentido se o número de colisões for maior que dois (Kawala e Stephan, 1989). Desta forma, a equação da taxa fica:

$$\dot{E}_i = C_i P_i^{sat} \left( \frac{M_i}{2\pi R_g T} \right)^{\frac{1}{2}} \left[ 1 - (1 - F) \left( 1 - e^{-\frac{h}{k\beta}} \right)^B \right] \quad (8.6)$$

onde,

$$F = \frac{A_k}{A_k + A_v} \quad (8.7)$$

Resultados experimentais (Kawala, 1983) indicam que a melhor concordância entre experimentos e modelo é obtida quando a equação 8.6 for usada com  $B = 5$ . O grau de anisotropia,  $K$ , da fase vapor no espaço entre o evaporador e o condensador é dado por (Kawala e Stephan, 1989):

$$\log k = 0,2F + 1,38(F + 0,1)^4 \quad (8.8)$$

### 8.2.3 PERFIL DE TEMPERATURA NA CAMADA LÍQUIDA

A entalpia de vaporização de um líquido escoando sobre a superfície do evaporador sem aquecimento e evaporando sob vácuo é suprida pela energia contida internamente nas camadas do líquido. A evaporação ocorre na superfície livre do líquido e o calor requerido é suprido pelas camadas interiores do líquido por condução e convecção. Isto produz um gradiente radial de temperatura no líquido. Em adição, um gradiente axial de temperatura também ocorre, o que provoca alteração na taxa de evaporação. O fluxo de calor devido à convecção natural é pequeno e pode ser desprezado (Kawala e Stephan, 1989).

A temperatura no líquido obedece à equação de Fourier-Kirchhoff, a qual tem a seguinte forma em coordenadas cilíndricas para fluxo de calor estacionário (somente fluxo vertical do líquido e transferência de calor axial desprezível):

$$W_z \frac{\partial T}{\partial z} = \alpha \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right] \quad (8.9)$$

Esta equação representa o balanço de energia para um sistema multicomponente.

A condição inicial e as condições de contorno são:

$$1) T = T_0 \quad \text{para } z = 0 \quad \text{e } R \leq r \leq R + S \quad (8.10)$$

$$2) \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (\text{evaporador sem aquecimento}) \quad (8.11)$$

ou } para  $r = R$  e  $0 \leq z \leq L$

$$T = T_w \quad (\text{evaporador com aquecimento}) \quad (8.12)$$

$$3) \frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{\sum(E_i \Delta H_i^{vap})}{\lambda} \quad \text{para } r = R + S \quad \text{e } 0 \leq z \leq L \quad (8.13)$$

#### 8.2.4. PERFIL DE CONCENTRAÇÃO NA CAMADA LÍQUIDA

Na destilação de misturas multicomponentes, a taxa de evaporação na superfície é rápida comparada com a taxa de difusão do filme líquido o que, adicionalmente, resulta numa distribuição de concentração radial e axial.

A concentração na camada líquida para uma mistura multicomponente pode ser expressa pela seguinte equação, a qual é válida para difusão axial e fluxos radial e azimutal (circular) desprezíveis:

$$Wz \frac{\partial C_i}{\partial z} = D_i \left( \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} \right) \quad (8.14)$$

Esta equação representa o balanço de massa de uma mistura multicomponente, onde a transferência de massa é representada pela difusividade mássica ( $D$ ).

A condição inicial e as condições de contorno são:

$$1) C_i = C_{i0} \quad \text{para } z = 0 \quad \text{e} \quad R \leq r \leq R + S \quad (8.15)$$

$$2) \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \quad \text{para } r = R \quad \text{e} \quad 0 \leq z \leq L \quad (8.16)$$

$$3) \frac{\partial C_i}{\partial r} = -\frac{E_i - X_i \left( \sum E_j \right)}{D_i} \quad \text{para } r = R + S \quad \text{e} \quad 0 \leq z \leq L \quad (8.17)$$

### 8.2.5. COMPOSIÇÃO LOCAL DO DESTILADO

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

$$Y_i = \frac{E_i / M_i}{\sum_{j=1}^n (E_j / M_j)} \quad (8.18)$$

onde  $M$  é o número de componentes do líquido destilante.

### 8.2.6. FATOR DE SEPARAÇÃO LOCAL

O fator de separação local,  $\gamma$ , pode ser calculado através da equação:

$$\gamma_i = \frac{Y_i}{1 - Y_i} \frac{1 - C_{iS}}{C_{iS}} \quad (8.19)$$

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

### 8.2.7. RESOLUÇÃO NUMÉRICA DO SISTEMA DE EQUAÇÕES

As equações diferenciais parciais 8.9 a 8.17 são resolvidas numericamente por um método implícito das diferenças finitas (Carnahan *et. Al.*, 1969). Este método se apresentou extremamente estável e consistente para o sistema de equações em estudo.

A espessura do filme foi dividida em 200 intervalos iguais, e o comprimento do evaporador foi dividido em 100 intervalos iguais.

O sistema de equações resultantes das equações 8.9 a 8.17 em diferenças finitas é resolvido da seguinte forma: para cada valor de  $z$ , o valor de  $r$  variará de  $r = R$  (parede do evaporador) até  $r = R+S$  (superfície de evaporação). Dessa forma é gerado um conjunto de  $\frac{[(R+S) - S]}{\Delta r} + 1$  equações independentes. Essas equações apresentam coeficientes que geram uma matriz tridiagonal, a qual é facilmente resolvida pelo método de eliminação de Gauss (Carnahan, *et. Al.*, 1969).

### **8.2.8. ALGORÍTMO**

O sistema de equações representante da modelagem do destilador molecular de filme descendente pode ser resolvido da seguinte forma simplificada:

- 1- Resolução da equação 8 .6
- 2- Resolução da equação 8 .5
- 3- Resolução da equação 8 .1
- 4- Resolução do sistema de equações em diferenças finitas geradas pelas equações 8.9 a 8.13
- 5- Resolução do sistema de equações em diferenças finitas geradas pelas equações 8.14 a 8.17
- 6- Incrementar o valor de  $r$  em  $\Delta r$
- 7- Retornar ao passo 4 até  $r = R+ S$
- 8- Incrementar o valor de  $z$  em  $\Delta z$
- 9- Retornar ao passo 1 até  $z = L$
- 10-Fim

### **8.3 METODOLOGIA**

A modelagem do destilador de filme descendente considera um fluxo laminar do líquido sobre o evaporador. No caso do destilador de filme agitado, como há agitação, o fluxo não é laminar. Para utilizar a modelagem desenvolvida para um destilador de filme descendente para um destilador de filme agitado, foram utilizados valores de difusividade mássica e térmica maiores do que as utilizadas no fluxo laminar.

Deste modo, os valores de difusividade mássica e térmica utilizados não influenciam o gradiente de concentração e temperatura na espessura do filme evaporante, ou seja, as concentrações e as temperaturas no filme líquido são as mesmas da superfície do evaporador à superfície de evaporação, e a modelagem do destilador molecular de filme descendente pode ser aplicada para simulação do destilador molecular de filme agitado.

Além desta consideração, para simular o processo de destilação molecular, o simulador DISMOL necessita de propriedades do sistema a ser estudado como a pressão de vapor, entalpia, peso molecular, difusividade mássica, composição dos componentes envolvidos, condutividade térmica, capacidade calorífica e o livre percurso médio da mistura.

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

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

Assim sendo, para conduzir esta simulação, primeiramente, foi necessário estimar algumas propriedades físicas como pressão crítica, temperatura crítica, volume crítico e fator acêntrico. Estas propriedades foram utilizadas no cálculo de outras propriedades como, livre percurso médio, entalpia de vaporização, difusividade mássica, pressão de vapor, densidade do líquido, capacidade calorífica, condutividade térmica e viscosidade do sistema a ser estudado, que são propriedades necessárias de serem inseridas no simulador.

Para estimar estas propriedades recorreu-se ao software HYSYS. Com a ajuda do software foram criados componentes hipotéticos, pois as substâncias envolvidas neste trabalho não estavam presentes em seu banco de dados. Após a criação destas moléculas, as propriedades físicas foram calculadas usando o método de contribuição de grupos UNIFAC.

O simulador DISMOL requer, além das propriedades dos componentes puros e das propriedades da mistura, as características do equipamento. Taxa de evaporação, perfil de temperatura e concentração, tempo de residência, composição e vazão das correntes geradas são o *output* da simulação.

A validação foi realizada comparando-se os dados experimentais com os simulados. A parte experimental desta análise foi realizada de acordo com o item 3.3.1 e os métodos analíticos conduzidos conforme descritos no item 3.4

### 8.4 RESULTADOS

Nesta etapa do trabalho, uma comparação entre os dados obtidos experimentalmente e através da simulação, para realizar a eliminação de AGL, é apresentada. O intuito é fazer a validação do software DISMOL para este caso de estudo.

Os resultados indicaram boa concordância entre os dados experimentais e simulados para eliminação de AGL e para concentração de tocoferóis a partir do DDOS, utilizando o simulador DISMOL. Os desvios encontrados devem-se a diferenças na composição da matéria-prima (Tabelas 8.1 e 8.2) e ao uso de propriedades estimadas. Foi verificado que maiores desvios ocorreram quando baixas vazões foram utilizadas.

Tabela 8.1: Caracterização da matéria prima utilizada nos ensaios experimentais e na simulação.

Análise	Experimental	Simulada
	DDOS (1)	(Moraes <i>et al.</i> , 2006)
Tocoferóis (%)	8,97	8,9
Fitoesteróis (%)	7,69	7,7
Glicerídeos*	25,54	
Triglicerídeos (%)	2,04	
Diglicerídeos(%)	1,10	10,9
Monoglicerídeos(%)	7,86	
AGL	14,67	
Esqualeno	-	14,7
AGL (oléico) (%)	57,80	57,8

As principais diferenças entre a composição da matéria-prima simulada e experimental estão relacionadas às concentrações de AGL e glicerídeos. Experimentalmente, o teor de AGL foi medido por titulação e calculado como se todos os AGL fossem compostos unicamente por ácido oleico. A concentração de glicerídeos foi estimada considerando os mono-, di- e triglicerídeos. Por outro lado, a matéria-prima simulada considerou cada ácido graxo livre, como palmítico, esteárico, oleico, linoleico, láurico e araquídico, como espécies individuais (Tabela 8.2) e os glicerídeos como apenas um grupo de substâncias, incluindo mono-, di- e triglicerídeos.

Tabela 8.2: Distribuição de ácidos graxos livres do DDOS simulado

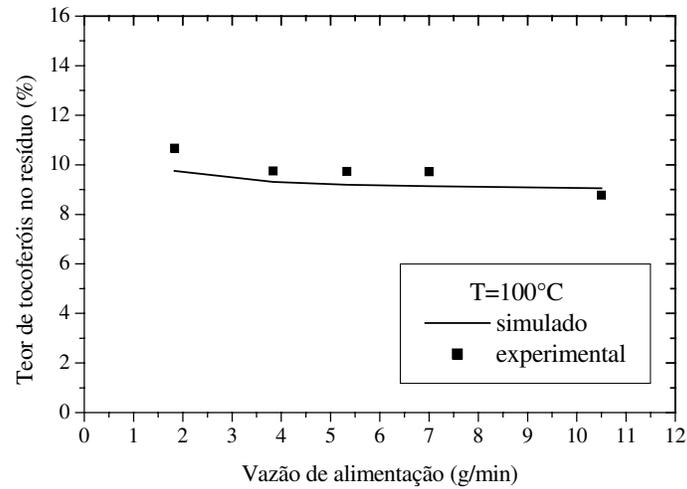
<b>Componentes</b>	<b>%</b>
Palmítico	18,69
Esteárico	4,15
Linoleico	26,20
Oléico	45,33
Láurico	3,29
Araquídico	7,27

A composição da matéria-prima e as propriedades estimadas individuais das substâncias influenciam as propriedades de mistura usada na simulação da destilação molecular e pode ser responsável pelos desvios encontrados entre os resultados simulados e os experimentais.

É importante observar que, apesar das diferenças na composição da matéria-prima, uma boa concordância entre os dados simulados e os experimentais foram alcançados. Nas Figuras 8.2a, 8.3a, 8.4a, e 8.5a, foram observados maiores desvios utilizando baixas vazões.

Isto pode ser explicado pela alta taxa de destilação e distribuição irregular do filme sobre o evaporador devido à baixa vazão de alimentação, a qual faz o processo mais sensível e sujeito a maiores desvios.

A)



B)

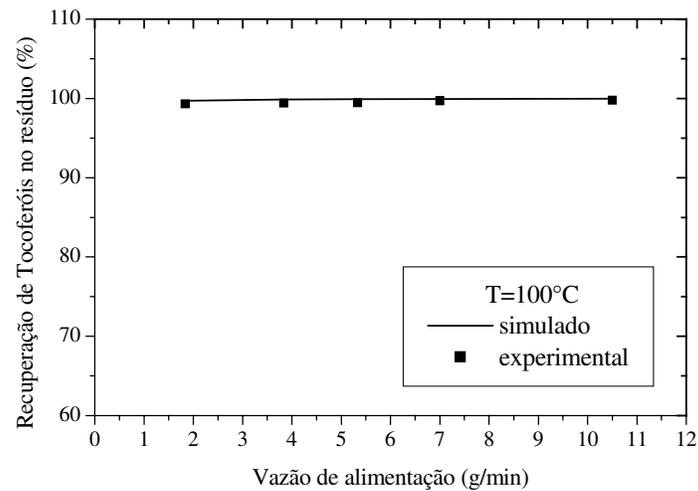
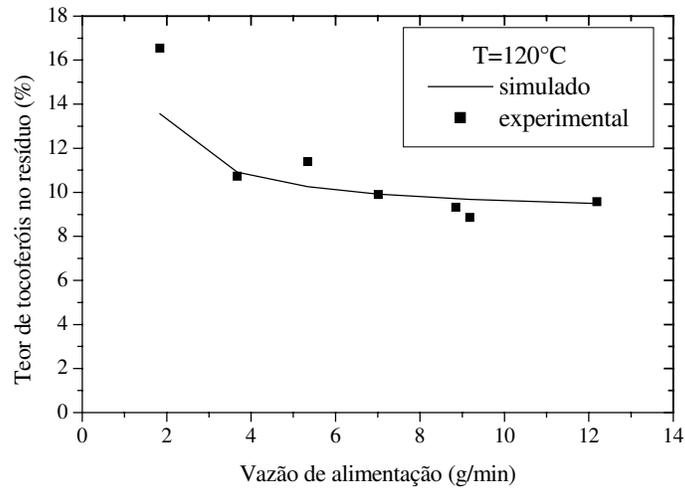


Figura 8.2: Comparação dos resultados experimentais e simulados da concentração (A) e recuperação (B) de tocoferóis no resíduo a 100°C.

A)



B)

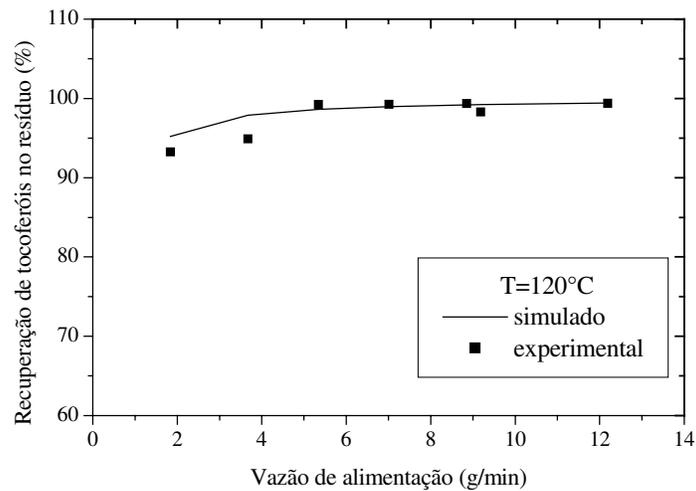
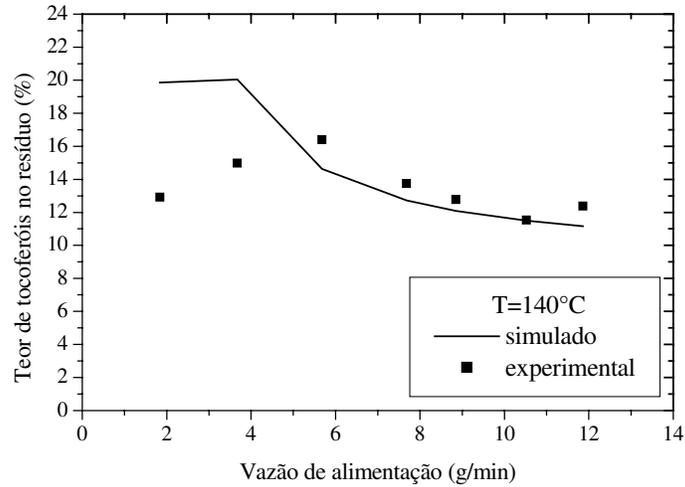


Figura 8.3: Comparação dos resultados experimentais e simulados da concentração (A) e recuperação (B) de tocoferóis no resíduo a 120°C.

A)



B)

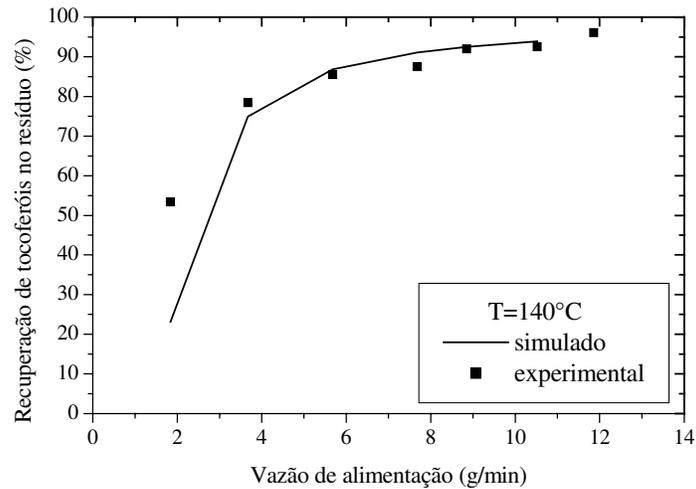
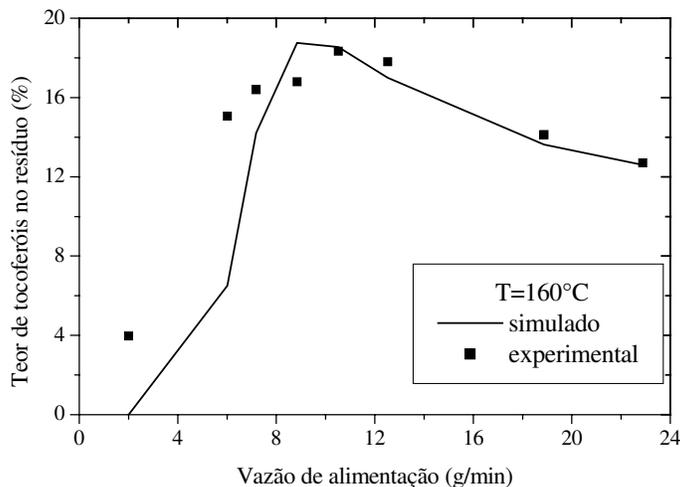


Figura 8.4: Comparação dos resultados experimentais e simulados da concentração (A) e recuperação (B) de tocoferóis no resíduo a 140°C.

A)



B)

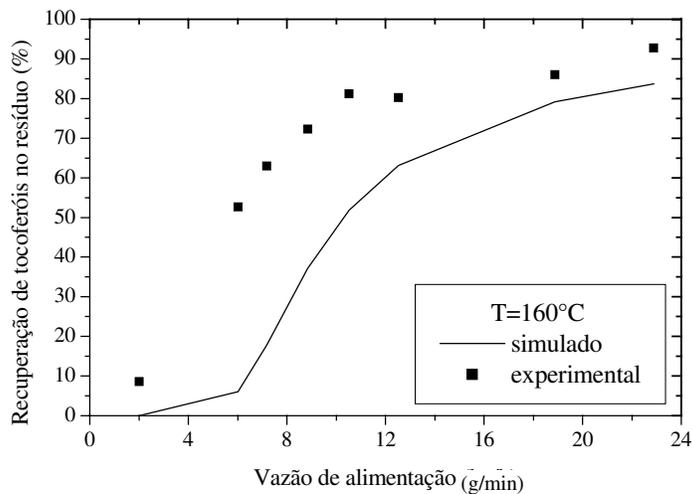


Figura 8.5: Comparação dos resultados experimentais e simulados da concentração (A) e recuperação (B) de tocoferóis no resíduo a 160°C.

Em geral, uma boa concordância de comportamento foi obtida entre os resultados experimentais e os simulados. As diferenças encontradas devem-se, principalmente, a variações na composição da matéria-prima e ao uso de baixas vazões de alimentação.

# CAPÍTULO 9

## CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

## **9. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Os resultados provenientes deste trabalho tiveram um impacto positivo no estudo da aplicação da destilação molecular para realizar a concentração de tocoferóis e fitoesteróis a partir do DDOS. Diferentes estratégias de purificação puderam ser analisadas, comparadas e discutidas. Os resultados mais importantes foram sintetizados e serão apresentados a seguir.

O estudo da remoção de ácidos graxos livres por meio de uma única etapa de destilação molecular, utilizando diversas condições operacionais de temperatura do evaporador e de vazão de alimentação, evidenciou que:

- a eliminação de AGL requer condições operacionais específicas para minimizar as perdas de tocoferóis;
- a maior eliminação de AGL na corrente de destilado ocorre a altas temperaturas e baixas vazões de alimentação;
- a menor perda de tocoferóis na corrente de destilado ocorre a baixas temperaturas e altas vazões de alimentação;
- as condições operacionais para maximizar a eliminação de AGL e minimizar as perdas de tocoferóis e fitoesteróis na corrente de destilado são opostas entre si.
- a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação empregadas na destilação molecular devem ser escolhidas conjuntamente para a obtenção dos objetivos propostos, isto é, maximizar a remoção de AGL e minimizar as perdas de tocoferóis na corrente de destilado.

Através destes ensaios, também foi possível identificar o seguinte comportamento:

- ao se selecionar os produtos que apresentaram aproximadamente o mesmo teor de tocoferóis e analisar as condições operacionais em que foram obtidos, nota-se que, o aumento da temperatura do evaporador deve ser acompanhado do aumento da vazão de alimentação para produzir produtos com aproximadamente o mesmo teor de tocoferóis.
- o aumento da vazão de alimentação permite atingir maiores valores de produtividade, entretanto, o uso de temperaturas mais elevadas ocasiona maiores perdas de tocoferóis.

Também verificou-se que:

- a análise dos resultados em função da razão D/R pode simplificar a determinação das condições operacionais ótimas para realizar a eliminação de AGL do DDOS para concentração de tocoferóis e fitoesteróis, pois incorpora tanto os efeitos da temperatura como da vazão de alimentação.
- os maiores teores de tocoferóis foram obtidos com razão D/R em torno de 1,8.
- a recuperação de tocoferóis é maior do que 90% utilizando razão D/R inferior a 1,0.
- a eliminação de ácidos graxos livres é maior do que 90% trabalhando com razão D/R superior a 1,8.

- para maximizar a eliminação de ácidos graxos livres e minimizar as perdas de tocoferóis, a regressão dos dados experimentais demonstrou que deve ser utilizada uma razão D/R em torno de 1,3.
- na definição das condições operacionais, o projetista terá que escolher entre obter maiores concentrações de tocoferóis ou perder menor quantidade destas moléculas nessa primeira etapa do processo de purificação.
- o conhecimento das condições ótimas de operação da destilação molecular é crucial para a escolha de uma estratégia de separação.

O estudo da remoção de ácidos graxos livres utilizando cinco etapas sucessivas de destilação a 125°C, na tentativa de minimizar a perda de tocoferóis encontrada com a realização de apenas uma etapa de destilação (160°C e 10,8 g/min de vazão de alimentação) revelou que:

- produtos com características semelhantes, com relação ao teor de ácidos graxos livres e tocoferóis, foram obtidos através destas duas estratégias operacionais.
- além de características semelhantes, a perda de tocoferóis foi muito próxima utilizando uma ou quatro destilações.
- esses resultados revelam que, para a obtenção de produtos com características semelhantes, o uso de uma única etapa de destilação para remoção de AGL é mais interessante em virtude da simplicidade operacional.

A seguir, foram avaliadas as eliminações de ácidos graxos livres e de glicerídeos trabalhando-se com a matéria-prima bruta e com a matéria-prima modificada quimicamente. Os resultados revelam que:

- a modificação química do DDOS realizada através de uma reação de saponificação, seguida de uma etapa de acidulação, é capaz de converter os diglicerídeos e triglicerídeos em ácidos graxos livres e glicerol, facilitando, assim, a eliminação destas moléculas por destilação molecular, pois os ácidos graxos livres e o glicerol possuem maiores pressões de vapor.
- nem todas as moléculas de monoglicerídeos foram convertidas a ácidos graxos livres e glicerol, podendo este ser considerado o maior diluente do produto obtido.
- os monoglicerídeos possuem características emulsificantes que fornecem propriedades importantes para muitos produtos manufaturados.
- a modificação química da matéria-prima permite a obtenção de produtos com maiores teores de tocoferóis e fitoesteróis, mas também maiores teores de ácidos graxos livres.
- a definição das melhores estratégias operacionais será dependente das especificações requeridas para o produto final.

Uma comparação geral das estratégias utilizadas para concentração dos tocoferóis revela que:

- uma única etapa de destilação é capaz de concentrar, em duas vezes, a concentração da matéria-prima inicial.

- três etapas de destilação a 125°C e uma a 185°C promovem uma concentração 4,1 vezes maior aquela encontrada na matéria-prima.
- quatro etapas de destilação a 125°C trabalhando-se com o DDOS modificado quimicamente promovem uma concentração 5,7 vezes superior ao material de partida.

Finalmente, a comparação dos resultados obtidos experimentalmente e via simulação revelaram que:

- uma boa concordância de comportamento entre os resultados experimentais e os dados simulados foi encontrada.
- as diferenças encontradas entre os valores experimentais e simulados foram atribuídas a variações na composição da matéria-prima e ao uso de baixas vazões. A composição da matéria-prima influencia as propriedades de mistura que são dados de entrada para realizar a simulação da destilação molecular. O uso de baixas vazões promove uma alta taxa de destilação e pode ser responsável pela distribuição irregular do filme sobre o evaporador, a qual faz o processo mais sensível e sujeito a maiores desvios.

Como sugestões para trabalhos futuros propõe-se:

- o estudo da separação entre as moléculas de tocoferóis e fitoesteróis. As moléculas de tocoferóis e fitoesteróis possuem propriedades como peso molecular e pressões de vapor muito similares. Este fato dificulta a separação destes dois grupos de substâncias através de processos como a destilação molecular, cujo

princípio de separação está relacionado às diferenças na volatilidade das substâncias. Uma sugestão para futuros trabalhos consiste no estudo da separação das moléculas de tocoferóis e fitoesteróis através da extração etanólica. A viabilidade deste estudo deve-se às diferentes propriedades de solubilidade destas substâncias. Os fitoesteróis são insolúveis em etanol enquanto os tocoferóis são solúveis, permitindo a separação dos mesmos.

- o estudo experimental com a finalidade de traçar um perfil comparativo entre as técnicas de extração com fluido supercrítico e a da destilação molecular para realizar a concentração de tocoferóis e fitoesteróis. Poderiam ser avaliados as características dos produtos obtidos, custos, as vantagens e as desvantagens de cada processo. Um estudo teórico sobre o assunto pode ser encontrado em Torres (2004), pertencente ao nosso grupo de pesquisa, e pode ser utilizado como ponto de partida para futuros desenvolvimentos.
- Estudo da influência da composição da alimentação no processo de destilação molecular. Sabe-se que os produtos resultantes do processo de destilação molecular são dependentes da composição da alimentação do processo. A composição da alimentação influencia nas propriedades de mistura utilizadas pelo simulador. Matérias-primas de diferentes composições podem requerer condições operacionais distintas para o melhor desempenho do processo. Com este trabalho, pretende-se entender a influência da variação da composição da alimentação de entrada para determinação das condições ótimas para condução da destilação molecular.

Por fim, os estudos realizados para condução deste trabalho de tese permitiram o aprofundamento dos conhecimentos da técnica da destilação molecular, cada vez mais em evidência devido à sua potencialidade de ser empregada na separação de substâncias naturais.

**TRABALHOS APRESENTADOS**

Martins P.F.; Celeghini, R.S., Batistella, C.B.; Maciel, M.R.W., Separação de Fitoesteróis Livres presentes em Destilados Desodorizados de Óleos Vegetais por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. In: 4º Encontro de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, 2005, Brasil.

Martins, P.F.; Ito, V.M.; Batistella, C.B.; Wolf Maciel, M.R., *Tocopherols and Phytosterols Concentration from Soybean Oil Deodorizer Distillate*. In: Enpromer 2005 2<sup>nd</sup> Mercosur Congress on Chemical Engineering/4<sup>th</sup> Mercosur Congress on Process Systems Engineering, 2005, Rio de Janeiro, Brasil.

Moraes, E.B.; Martins, P.F.; Batistella, C.B.; Alvarez, M. E.T. Maciel Filho, R. and Wolf Maciel, M.R., *Molecular Distillation: a Powerful Technology for obtaining Tocopherols from Soya Sludge*. In: 27<sup>th</sup> Symposium on Biotechnology for fuels and chemicals, 2005, Denver, Colorado.

Moraes, E.B.; Batistella, C.B.; Martins, P.F.; Torres Alvarez M., Wolf Maciel, M.R. *Tocopherols recovery through Molecular Distillation Process* In: WCCE 7<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering, 2005, Glasgow, Scotland .

Ito, V.M.; Martins, P.F.; Batistella, C.B.; Wolf Maciel, M.R., *Characterization of Products obtained from Falling Film Distillation*. In: CHISA 2004 16<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering, 2004, Prague, Czech Republic.

Martins P.F.; Batistella, C.B.; Maciel, M.R.W., *Desenvolvimento de Processo para Concentração/Recuperação de Tocoferóis*. In: 3º Encontro de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, 2003, Brasil.

## **PUBLICAÇÕES**

Martins, P.F.; Ito, V.M.; Batistella, C.B.; Wolf Maciel, M.R., *Free fatty acids elimination from Soybean Oil Deodorizer Distillate*. Separation and Purification Technology (no prelo).

Martins, P.F.; Batistella, C.B.; Maciel-Filho, R.; Wolf Maciel, M.R., *Comparison of two different strategies for tocopherols enrichment using molecular distillation process*. Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol 45, 3, 2006.

Moraes, E.B.; Martins, P.F.; Batistella, C.B.; Alvarez, M. E.T. Maciel Filho, R. and Wolf Maciel, M.R., *Molecular Distillation: a Powerful Technology for obtaining Tocopherols from Soya Sludge*. Applied Biochemistry and Biotechnology, vol. 129-132, pp. 2006.

Ito, V.M.; Martins, P.F.; Batistella, C.B.; Maciel-Filho, R.; Wolf Maciel, M.R., *Natural compounds obtained through centrifugal molecular distillation*. Applied Biochemistry and Biotechnology, vol. 129-132, 2006.

CAPÍTULO 10

REFERÊNCIAS  
BIBLIOGRÁFICAS

**10. BIBLIOGRAFIA**

Abidi, S.L. **Chromatographic analysis of plant sterols in foods and vegetable oils**. Journal of Chromatography A, v.935, n.1-2, pp. 173 -201, 2001.

Ajjawi, I., Shintani, D. **Engineered plants with elevated vitamin E: a nutraceutical success story**, Trends in Biotechnology, v.22, n.3, pp. 104-107, 2004.

Akoh, C.C. **Structured lipids**. In: Food Lipids, Chemistry, Nutrition, and Biotechnology, edited by Akoh, C.C. e Min D.B., chapter 26, 1997, pp. 699-727.

Al-Saqer, J.M.; Sidhu, J.S.; Al-Hooti, S.N.; Al-Amiri, H.A.; Al-Othman, A.; Al-Haji, L.; Ahmed, N.; Mansour, I.B.; Minal, J. **Developing functional foods using red palm olein. IV. Tocopherols and tocotrienols**, Food Chemistry, v.85, p.579-583, 2004.

Andrikopoulos, N.K.; Brueschweiler, H.; Felber, H.; Taeschler Ch. **HPLC analysis of phenolic antioxidants, tocopherols and triglycerides**, JAOCS, v.68, n.6, pp. 359-364, 1991.

AOCS, **Ca5a-40**, Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, 4<sup>th</sup> ed., 1990.

AOCS, **Ce8-89**, Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, 4<sup>th</sup> ed., 1990.

AOCS, **To1b-64**, Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, 4<sup>th</sup> ed., 1990.

Arul J., Boudreau, A., Makhlouf, J., Tardiff, R., Bellavia, T. **Fractionation of anhydrous milk fat by short path distillation**, JAOCS, v.65, n.10, pp. 1642-1646, 1988.

Batistella, César Batistella. **Modelagem e simulação de destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo**. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, - 1996 , Tese de mestrado.

Batistella, C.B., Maciel, M.R.W. **Modeling, simulation and analysis of molecular distillators: centrifugal and falling film**, Computers and Chemical Engineering, v.20, suppl., p.S19-S24, 1996.

Batistella, C.B., Maciel, M.R.W. **Recovery of carotenoids from palm oil by molecular distillation**, Computers and Chemical Engineering, v.22, suppl., S53-S60, 1998.

Batistella, C.B.; Moraes E.B.; Maciel Filho, R.; Maciel M.R.W. **Molecular distillation rigorous modeling and simulation for recovering vitamin E from vegetal oils**, Applied Biochemistry and Biotechnology, v.98-100, n.1-3, p.1187-1206, 2002.

Bobbio, F.O.; Bobbio, P.A. ***Introdução a química de alimentos***, Livraria Varela, 1995.

Breivik H.; Haraldsson, G.G.; Kristinsson, B. ***Preparation of highly purified concentrates of eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid***. JAOCS, v.74, n.11, p.1425-1429, 1997.

Buczenko, G.M.; de Oliveira, J.S.; Von Meien, O.F. ***Extraction of tocopherols from the deodorized distillate of soybean oil with liquefied petroleum gas***. European Journal of Lipid Science and Technology, v.105, n.11, pp.668-671, 2003.

Burrows, G. ***Molecular Distillation***. Oxf. Univ. Press (Oxford) , 1960.

Campos, R.J.; Litwinenko, J.W.; Marangoni, A.G., ***Fractionation of milk fat by short-path distillation***, Journal of Dairy Science, v. 86, pp.735-745, 2003.

Careri, M.; Elviri, L.; Mangia, A., ***Liquid chromatography-uv determination and liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometric characterization of sitosterol and stigmasterol in soybean oil***. Journal of Chromatography, v.935, pp.249-257, 2001.

Cert, A.; Moreda W.; Pérez-Camino, M.C. ***Chromatographic analysis of minor constituents in vegetable oils***, Journal of Chromatography A, v.881, pp.131-148, 2000.

Carnahan, B., Luther, H.A. e Wilkes, J.O. ***Applied Numerical Methods***. John Wiley & Sons, Inc. (New York), 1969.

Cermak, S.C.; Isbell, T.A. ***Pilot-plant distillation of meadowfoam fatty acids***. Industrial Crops and Products, v.15, p.145-154, 2002.

Chen, F., Cai, T., Zhao, G., Liao X., Guo, L., Hu, X. ***Optimizing conditions for the purification of crude octacosanol extract from rice bran wax by molecular distillation analysed using response surface methodology***, Journal of Food Engineering, v.70, 1, pp.47-53, 2005.

Chu, B.S.; Baharin, B.S.; Quek, S.Y. ***Factors affecting pre-concentration of tocopherols and tocotrienols from palm fatty acid distillate by lipase-catalysed hydrolysis***. Food Chemistry, v.79, pp.55-59, 2002.

Chu, B.S.; Quek, S.Y.; Baharin, B.S. ***Optimisation of enzymatic hydrolysis for concentration of vitamin E in palm fatty acid distillate***. Food Chemistry, v.80, n.3, pp.295-302, 2003a.

Chu, B.S.; Baharin, B.S.; Quek, S.Y.; Che Man Y.B. ***Distillate using hydrolysis-neutralization-adsorption chromatography method***, Journal of Food Lipids, v.10, n.2, pp. 141-152, 2003b.

Chu, B.S.; Baharin, B.S.; Che Man Y.B.; Quek, S.Y. ***Separation of vitamin E palm fatty acid distillate using silica: I. Equilibrium of batch adsorption***. Journal of Food Engineering, v.62, pp.97-103, 2004a.

Chu, B.S.; Baharin, B.S.; Che Man Y.B.; Quek, S.Y. **Separation of vitamin E palm fatty acid distillate using sílica: II. Kinetics of batch adsorption**. Journal of Food Engineering, v.62, pp.105-111, 2004b.

Colin, H.; Guiochon, G.; Siouffi, A. **Comparison of various systems for the separation of free sterols by high performance liquid chromatography**, Analytical Chemistry, v.51, n.11, p.1661-1665, 1979.

Crause, J.C., Nieuwoudt, I., **Fractionation of paraffin wax mixtures**, Industrial Engineering Chemical Research, v.39, pp.4871-4876, 2000.

Crause, J.C., Nieuwoudt, **Paraffin wax fractionation: state of art vs. supercritical fluid fractionation**, The Journal of Supercritical Fluids, v.27, pp.39-54, 2003.

Cvengros, J., Mrázek, M., Kmetty, G., **Vitamin K<sub>1</sub> purification process in a molecular evaporator**, Chem. Papers, v.53, n.2, pp.102-106, 1999.

Cvengros, J.; Lutisan, J.; Micov M. **Feed temperature influence on the efficiency of a molecular evaporator**, Chemical Engineering Journal, v.78, p.61-67, 2000.

Dias, A.C.P., Fernandes, P., Cabaral, J.M.S., Pinheiro, H.M. **Isolation of biodegradable sterol-rich fraction from industrial wastes**, Bioresource Technology, v.82, pp.253-260, 2002.

Dutta, P.C.; Nórmen L. **Capillary column gas-liquid chromatographic separation of  $\Delta$ 5-unsaturated and saturated phytosterols**, Journal of Chromatography A, v.816, pp.177-184, 1998.

Eitenmiller, R.R.; Landen Junior, W.O. **Vitamin Analysis for the Health and Food Sciences**, chapter 3, CRC Press LLC, 1999.

Erickson D. R., **Handbook of soy oil processing and utilization**, St. Louis, Champaign, AOCS, 1987.

Fregolente, L. V., Batistella, C. B., Maciel Filho, R., Maciel, M. R. W. **Optimization of Distilled Monoglycerides Production**, Applied Biochemistry and Biotechnology, Vol. 129-132, 2005a.

Fregolente, L. V., Batistella, C. B., Maciel Filho, R., Maciel, M. R. W., **Response Surface Methodology Applied to Optimization of Distilled Monoglycerides Production**, Journal of the American Oil Chemists Society, v.82, n.9, pp. 673-678, 2005b.

Gast K., Jungfer, M., Saure, C., Brunner, G. **Purification of tocopherols from edible oil**, The Journal of Supercritical Fluids, v.34, pp. 17-25, 2005.

Ghosh S., Bhattacharyya, D.K. **Isolation of tocopherol and sterol concentrate from sunflower oil deodorizer distillate**, JAOCS, v.73, pp.1271-1274, 1996.

Hardy, G., ***Nutraceuticals and functional foods: introduction and meaning***, Nutrition, v.16, n.7/8, pp.688-689, 2000.

Hirota, Y.; Nagao, T.; Watanabe, Y.; Suenaga, M.; Nakai, S.; Kitano, M.; Sugihara, A.; Shimada, Y.; ***Purification of steryl esters from soybean oil deodorizer distillate***, JAOCS, v.80, n.4, pp.341-346, 2003.

Holló, J.; Kurucz, E.; Boródi, A., ***The applications of molecular distillation***, AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPESTE, 1971.

Isbell, T. A., Cermak, S.C., ***Purification of meadowfoam monoestolide from polyestolide***, Industrial Crops and Products, v.19, pp.113-118, 2004.

Kawala, Z. e Stephan, K. ***Evaporation Rate and Separation Factor of Molecular Distillation in a Falling Film Apparatus***. Chem. Eng. Tech., 12, 406-413, 1989.

Kawala, Z., ***Kinetik der Oberflächenverdampfung unter den Bedingungen der Molekulardestillation***. Wydawnictwo Politechniki Wroclawskiej, Wroclaw, 1983.

Kochhar, S.P., ***Influence of processing on sterols of edible vegetable oils***, Prog. Lipid Res., v.22, pp. 161-188, 1983.

Kukla, N. ***Short path and thin film distillation seminar***, Barueri, São Paulo, Brasil, 2003.

Lampi, A.M.; Kamal-Eldin; Piironen. ***Tocopherols and tocotrienols from oil and cereal grains***, LLC.In: Functional Foods, Biochemical and Processing Aspects, edited by Shi, J.; Mazza, G.; Maguer, M.L. CRC Press, Boca Raton, New York Washington, DC, Chapter 1, 2002.

Lanzani A.; Bondioli, P.; Mariani, C.; Folegatti, L.; Ventrini, S.; Fedeli, E., Baneteau, P. ***A new short-path distillation system applied to the reduction of cholesterol in butter and lard***, JAOCS, v.71, n.6, pp. 609-614, 1994.

Lee, H.; Chung, B.H.; Park, Y.H. ***Concentration of tocopherols from soybean Sludge by supercritical Carbon Dioxide***, JAOCS, v.68, n.8, pp. 571-573, 1991.

Lin, K.M.; Zhang X.; Koseoglu, S.S.; ***Preparation of Tocopherol Succinates from Deodorizer Distillate***, Journal of Food Lipids, v.10, n.2, pp. 91-106, 2003a.

Lin, K.M.; Koseoglu, S.S.; ***Separation of Sterols from Deodorizer Distillate by Crystallization***, Journal of Food Lipids, v.10, n.2, pp. 107-127, 2003b.

Lutisan, J.; Cvengros, J., ***Mean free path of molecules on molecular distillation***, The Chemical Engineering Journal, v.56, pp.39-50, 1995.

Lutisan, J., Cvengros, J., Micov, M., ***Heat and mass transfer in the evaporating film of a molecular evaporator***, Chemical Engineering Journal, v.85, pp.225-234, 2002.

Martins, Patricia Fazzio. ***Implantação ds metodologias de caracterização e estudo da remoção de ácidos graxos livres dos destilados desodorizados de óleos vegetais por meio da destilação molecular.*** Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2005, Tese de mestrado.

Myers Vacuum,. Disponível em:<<http://www.myers-vacuum.com/stillaps.shtml>>. Acesso em 11/12/2003.

Mendes, M.F., Pessoa, F.L.P., Coelho, G.V., Uller, A.M.C. ***Recovery of the high aggregated compounds present in the deodorizer distillate of the vegetable oils using supercritical fluids***, The Journal of Supercritical Fluids, v. 34, 2, pp. 157 -162, 2005.

Moraes, E. B., Batistella, C.B., Torres Alvarez, M.E., Maciel Filho, R. and Maciel, M.R.W. ***Evaluation of tocopherol recovery through simulation of molecular distillation process***, Applied Biochemistry and Biotechnology, v.113-116, pp. 689-711, 2004.

Moraes, E.B.; Martins, P.F.; Batistella, C.B.; Alvarez, M. E.T. Maciel Filho, R. and Wolf Maciel, M.R., ***Molecular Distillation: a Powerful Technology for obtaining Tocopherols from Soya Sludge.*** Applied Biochemistry and Biotechnology, vol. 129-132, 2006.

Moreau, R.A.; Whitaker B.C.; Hicks, K.B. ***Phytosterols, phytanols, and their conjugates in foods: structural diversity, quantitative analysis, and health-promoting uses***, Progress in Lipid Research, v. 41, pp. 457 -500, 2002.

Moreira, E. A.; Baltanás, M.A. **Recovery of phytosterols from sunflower oil deodorizer distillates**, JAOCS, v.81, n.2, pp. 161-167, 2004.

Nagao, T.; Hirota, Y.; Kobayashi, T.; Kishimoto, N.; Fujita, T.; Kitano, M.; Shimada, Y. **Recovery of sterols as fatty acid steryl esters from waste material after purification of tocopherols**, Lipids, v.39, n.8, pp. 789-794, 2004.

Nagesha, G. K.; Subramanian, R.; Sankar, K.U. **Processing of tocopherol and FA Systems Using a Nonporous Denser Polymeric Membrane**, JAOCS, v.80, n.4, pp.397-402, 2003a.

Nagesha, G. K.; Manohar, B.; Sankar, K.U. **Enrichment of tocopherols in modified soy deodorizer distillate using supercritical carbon dioxide extraction**, European Food Research and Technology, v.217, n.5, p.427-433, 2003b.

Nielsen, N.S., Yang, T., Xu, X., Jacobsen C. **Production and oxidative stability of a human milk fat substitute produced from lard by enzyme technology in a pilot packed-bed reactor**, Food Chemistry, article in press, corrected proof. ([www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com) acessado em 20.06.05).

Nieuwoudt, I.; Crause, C.; Rand, M. **Oligomer Fractionation with Supercritical Fluids**, Journal of Supercritical fluids, v.24, pp. 47-55, 2002.

Ooi, C.K., Choo, Y.M., Yap, S.C., Basiron, Y., Ong, A.S.H., **Recovery of carotenoids from palm oil**. JAOCS, v.71, n.4, 1994.

Papas, A. M.; Chapter 5 ***Beyond  $\alpha$ -tocopherol: The rule of the other tocopherols and tocotrienols***, CRC Press LLC, 2002.

Perry, H.R.; Green, D.W., ***Perry's Chemical Engineers' Handbook***, McGraw Hill, 7<sup>th</sup> edition , 1999.

Pokorný, J.; Korczak, J. Chapter 13: ***Preparation of natural antioxidants***. In: *Antioxidants in foods – Practical applications*, Edited by Pokorny J.; Yanishlieva N.; Gordon M., Woodhead Publishing Ltda, 2001.

Pokorný, J.; Trojáková, L.; Tacácsová, M. Chapter 15: ***The use of natural antioxidants in food product of plant origin***. In . Edited by , Woodhead Publishing Ltd., 2001.

Quancheng Z., Guihua, S., Hong J., Moucheng, W., ***Concentration of tocopherols by supercritical carbon dioxide with cosolvents***, Eur. Food Res Technol, v.219, pp. 398 -402, 2004.

Ramamurthi, S.R.; Bhirud, P.R.; McCurdy, A.R. ***Enzymatic methylation of canola oil deodorizer distillate***, JAOCS, v.68, n.12, p. 970-975, 1991.

Ramamurthi, S.R.; McCurdy, A.R. ***Enzymatic pretreatment of deodorizer distillate for concentration of sterols and tocopherols***, JAOCS, v.70, n.3, pp. 287-295, 1993.

Rousseau, D.; Marangoni, A.G. ***Chemical interesterification of food lipids: Theory and practice***. In: ***Food Lipids, Chemistry, Nutrition, and Biotechnology***, edited by Akoh, C.C. e Min D.B., chapter 10, pp.251-282, 1997.

Safras. Disponível em:<[http://www.safras.com.br/publicacoes/soja/tabela\\_3.htm](http://www.safras.com.br/publicacoes/soja/tabela_3.htm). Acessado em 31/10/2002.

Sbaite, P., Vasconcelos, C.J.G., Martins, P.F., Batistella, C.B., Wolf Maciel, M.R., Maciel Filho, R., Medina, L., Kunert, R., ***Extending the True Boiling Point curve of heavy petroleum fractions through Molecular Distillation***. In: 4<sup>th</sup> European Congress in Chemical Engineering (ECCE4), Granada, Espanha, 2003a.

Sbaite, P., Vasconcelos, C.J.G., Batistella, C.B., Wolf Maciel, M.R., Maciel Filho, R., Medina, L., Kunert, R. ***Evaluation of some kinds of lubricants through Molecular Distillation and Optimization***, 53<sup>rd</sup> Canadian Chemical Engineering Conference (CSCHE), Hamilton, Canadá, 2003b.

Schoenfelder W., ***Determination of monoglycerides, diglycerides, triglycerides and glycerol in fats by means of gel permeation chromatography***, European Journal of Lipid Science and Technology, 105 (1): 45-48, 2003.

Sheabar, F.; Neeman, I. ***Separation and concentration of natural Antioxidants from the rape of olives***, JAOCS, v.65, n.6, pp.990-993, 1988.

Shimada, K.; Mitamura, K.; Higashi T., **Gas Chromatography and High-Performance Liquid Chromatography of Natural Steroids**, Journal of Chromatography A, v.935, p.141-172, 2001.

Sigma-Aldrich. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/cgi-bin/hsrun/Suite7/Suite/HAHTpage/Suite.HsAdvancedSearch.formAction>. Acessado em 30/07/2004.

Sonntag, N.O.V.; **Growth potential for soybean oil products as industrial materials**, JAOCS, v.62, n.5, pp. 928-933, 1985.

Stampfer M. J.; Hennekens C. H; Manson J. E.; et al, **Vitamin-E consumption and the risk of coronary-disease in women**, New England Journal Of Medicine, v.328, n.20, p.1444-1449, 1993.

Stephan, K., **Wärmeübertragung beim Kondensieren und beim Sieden**. Springer-Verlag, Berlin, 1988.

Sun, H.; Wiesenborn, D., Tostenson K., Gillespie J., Rayas-Duarte, P.; **Fractionation of squalene from amaranth seed oil**, JAOCS, v. 74, n.4, pp.413-418, 1997 .

Trent, W.R., **Vitamin recovery**, US patent Office 2,432,181, dec. 9, 1947.

Toivo, J.; Phillips, K.; Lampi, A.M.; Piironen V., ***Determination of sterols in foods: recovery of free, esterified, and glycosidic sterols***; Journal of Food Composition and Analysis, v.14, p.631-643, 2001.

Torres, C.F., Nettekoven, T.J., Hill, C.G., ***Preparation of purified acylglycerols of eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid and their re-esterification with conjugated linoleic acid***, Enzyme and Microbial Technology, v.32, p.49-58, 2003.

Torres, E.B.M. ***Estudos dos processos de destilação molecular para obtenção de alfa-tocoferol (Vitamina E) e de extração supercrítica para a obtenção de alfa-tocoferol e beta-caroteno (pró-vitamina A)***. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, - 2004, Tese de doutorado.

Undurruga D.; Markovits A.; Erazo, S., ***Cocoa butter equivalent through enzymic interesterification of palm oil midfraction***, Process Biochemistry, v.36, pp. 933-939, 2001.

Verleyein T., Verhe, R., Garcia, L., Dewettinck, K., Huyghebaert, A., De Greyt, W., ***Gas chromatographic characterization of vegetable oil deodorization distillate***. Journal of Chromatography A, v.921, pp.277-285, 2001.

Xu, X.; Jacobsen, C.; Nielsen, N.S.; Heinrich, M.T.; Zhou, D.; ***Purification and deodorization of structured lipids by short-path distillation***, Eur. J. Lipid Sci. Technol, v.104, pp. 745-755, 2002.

Watanabe, Y.; Nagao, T.; Hitota, Y.; Kitano, M.; Shimada, Y. ***Purification of tocopherols and phytosterols by a two-step in situ enzymatic reaction***, JAOCS, v. 81, n.4, pp. 339-345, 2004.

Waters Styragel Column, ***Care and use manual***, Waters 34 Maple Street, Mildford, MA 01757, 044491TP, Revision 1, March 1994.

Willis, W.M.; Marangoni A. G., ***Enzymatic Interesterification***, in: Food Lipids, Chemistry, Nutrition, and Biotechnology, edited by Akoh, C.C. e Min D.B., chapter 25, pp. 665-698, 1997.

Woerfel, J.B.; ***Soybean oil processing byproducts and their utilization***, in: Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization, D.R. Erickson Editor, Chapter 17, pp. 297-313, 1995.

Wolf Maciel, M.R.; FAPESP - Relatório científico I , processo 00/11507-9, ***Estudos e experimentos de processos para a concentração de tocoferóis e fitoesteróis a partir de fontes naturais por meio da destilação molecular***, 2001.

Wolf Maciel, M.R., Batistella, C.B.; Moraes, E.B. ***Processo para produção de álcoois de lanolina com etapas adicionais para obtenção de ácidos de lanolina***, INPI, PI 9905418-3, 12/11/1999.

Zhou, Q.C.; Sheng, G.H.; Jiang, H.; Wu, M.C. ***Concentration of tocopherols by supercritical carbon dioxide with cosolvents***. European Food Research and Technology, v.219, n.4, pp.398-402, 2004.