



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Flavio Luis Lemos

Investigação das Condições Ótimas de Operação de um Desodorizador Industrial de Óleo de Soja na Concentração de Tocoferóis no Destilado

Maringá

2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Investigação das Condições Ótimas de Operação de um Desodorizador Industrial de Óleo de Soja na Concentração de Tocoferóis no Destilado

Flavio Luis Lemos
Eng^o de Produção, UEM, 2006
Orientador: Prof. Dr. Cid Marcos G. Andrade
Coorientador: Prof. Dr. Luiz Mário M. Jorge

Dissertação de Mestrado submetida à Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR – Brasil

Outubro de 2013

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

Lemos, Flavio Luis

L557i Investigação das condições ótimas de operação de um
desodorizador industrial de óleo de soja na
concentração de tocoferóis no destilado / Flávio Luis
Lemos. -- Maringá, 2013.

78 f. : il., color., figs., tabs., quadros.

Orientador: Prof. Dr. Cid Marcos Gonçalves.
Andrade.

Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Mário de Matos Jorge.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de
Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, 2013.

1. Desodorização. 2. Destilado de soja. 3.
Tocoferóis. I. Andrade, Cid Marcos Gonçalves, orient.
II. Jorge, Luiz Mário de Matos Jorge, coorient. III.
Universidade Estadual de Maringá. Centro de
Tecnologia. Departamento de Engenharia Química.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV.
Título.

CDD 21.ed. 665.35

AHS

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Flávio Luis Lemos perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 25 de outubro de 2013.

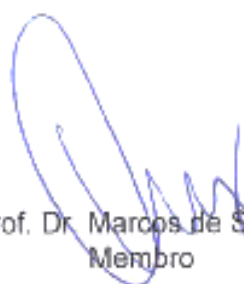
COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Cid Marcos Gonçalves Andrade
Orientador / Presidente



Profª Drª Gianini Regina Luz
Membro



Prof. Dr. Marcos de Souza
Membro

AGRADECIMENTOS

Ao nosso Senhor muito obrigado pela tua constante presença durante a minha caminhada.

Aos professores Cid Marcos Gonçalves Andrade e Luiz Mário de Matos Jorge, muito obrigado pela orientação, pela oportunidade de crescimento e principalmente, pela confiança e presença em todas as dificuldades enfrentadas ao longo deste trabalho.

À Cocamar Cooperativa Agroindustrial e a Bunge Alimentos pelas informações e oportunidade de utilizar à expertise industrial e aplicá-la no trabalho.

Aos meus queridos amigos de trabalho, pelos momentos difíceis, alegres e principalmente, pela companhia agradável e mútua colaboração.

A todos da minha família, que jamais mediram esforços acreditando que eu poderia chegar até aqui.

À minha esposa Caroline Lemos, companheira e amiga, por estar sempre ao meu lado.

Ao programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá pela oportunidade.

Finalmente, a todos aqueles que contribuíram de alguma maneira para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

INVESTIGAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DE OPERAÇÃO DE UM DESODORIZADOR INDUSTRIAL DE ÓLEO DE SOJA NA CONCENTRAÇÃO DE TOCOFERÓIS NO DESTILADO

AUTOR: FLAVIO LUIS LEMOS

ORIENTADOR: Prof. Dr. Cid Marcos Gonçalves Andrade

COORIENTADOR: Prof. Dr. Luiz Mário de Matos Jorge

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil, defendida em 25 de Outubro de 2013.

RESUMO

O óleo de soja é reconhecido como uma fonte nutricional importante devido ao seu alto valor energético e pela presença de vitaminas, ácidos graxos essenciais e antioxidantes naturais. O refino é a purificação do óleo bruto, sendo a etapa de desodorização o processo de vaporização dos compostos odoríferos e ácidos graxos livres, arrastando-os para o destilado e produzindo óleo refinado. O valor econômico do destilado desodorizado de óleo de soja (DDOS) depende da composição e principalmente do teor de tocoferóis presente, com grande procura pelas indústrias químicas e alimentícias. Uma vez que as condições de operação do desodorizador baseiam-se somente na qualidade do óleo refinado, este trabalho teve como objetivo investigar por simulação computacional a condição ótima de processamento para concentração de tocoferóis no destilado, mantendo a qualidade do óleo refinado. Para isto, a modelagem matemática foi desenvolvida com balanços de massa, energia e correlação de equilíbrio, utilizando-se de equações empíricas e modelos preditivos para o cálculo das propriedades físicas dos componentes da mistura, além de um algoritmo de convergência pelo método de Newton-Raphson. Incorporou-se ao modelo matemático o arraste mecânico e a eficiência de Murphree. Para uma melhor identificação do comportamento das correntes, as composições estudadas foram formadas por triacilgliceróis (TAG), diacilgliceróis (DAG), monoacilgliceróis (MAG), ácidos graxos livres (AGL) e tocoferóis (TAG). O modelo foi descrito para um processo contínuo em regime permanente com fluxo em corrente cruzada. Realizaram-se simulações para definir a melhor condição de operação que concentrou tocoferóis no DDOS. O passo seguinte foi validar estes parâmetros em dois desodorizadores com escala industrial, comparando os resultados e verificando o alcance dos objetivos. Os desvios entre o modelo proposto e os resultados obtidos nas duas plantas industriais foram muito bons, atendendo plenamente às necessidades comerciais em ambas as empresas.

Palavras-Chave: Desodorização; Destilado de Soja; Tocoferóis.

INVESTIGATION OF OPTIMAL CONDITIONS FOR OPERATION OF AN INDUSTRIAL SOYBEAN OIL DEODORIZER IN CONCENTRATION OF TOCOPHEROLS IN THE DISTILLED

AUTHOR: Flavio Luis Lemos

SUPERVISOR: Prof. Dr. Cid Marcos Gonçalves Andrade

CO-SUPERVISOR: Prof. Dr. Luiz Mário de Matos Jorge

MSc Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brazil, presented on 25 October 2013.

ABSTRACT

Soybean oil is recognized as an important nutritional source because of its high energy value and the presence of vitamins, essential fatty acids and natural antioxidants. Refining is the purification of the raw oil, being the stage deodorizing the process of vaporization of odorous compounds and free fatty acids, dragging them to the distillate and producing refined oil. The economic distillate deodorized soybean oil (DDSO) mainly depends on the composition and content of tocopherols presented in high demand for chemical and food industries. Once the operating conditions of the deodorizer based solely on the quality of refined oil, this dissertation aimed to investigate by computer simulation the optimum condition for processing tocopherols concentration in the distillate, while maintaining the quality of refined oil. Therefore, the mathematical model was developed with mass balance, energy and balance using the predictive empirical equations and models for calculating the physical properties of the blend components, and a convergence algorithm by the Newton-Raphson method. It was incorporated to balance the drag and mechanical efficiency of Murphree. To better characterize the behavior of the currents, the compositions studied were formed by triacylglycerol's (TAG), diacylglycerol's (DAG), monoacylglycerol's (MAG), free fatty acids (FFA) and tocopherols (TOC). The model was described for a continuous steady flow with cross current. Simulations were conducted to define the best operating condition that increases the concentration of tocopherols in DDSO. The next step was to validate these parameters in two deodorizers with industrial scale, comparing the results and verifying the achievement of goals. The differences between the proposed model and the results obtained in both plants were very good and fully met the business needs of companies.

Key-Words: Deodorization; Distillate Soy, Tocopherols.

LISTA DE SÍMBOLOS

AGL: ácido graxo livre

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AICHE: *American Institute of Chemical Engineering*

BHT: butilhidroxitolueno

BHA: butilhidroxianisol

C_p^0 : calor específico do gás ideal

C_{pl_i} : calor específico do líquido do componente

C_{pv} : calor específico do vapor do componente

CONAB: Companhia Nacional de Abastecimento

D_{LK} : difusividade do componente mais volátil na fase líquida

DDOV: destilado desodorizado de óleos vegetais

DDOS: destilado desodorizado de óleo de soja

DAG: diacilgliceróis

e : arraste mecânico

E_n : balanço de energia

ELV: Equilíbrio Líquido-Vapor

f_i^0 : fugacidade no estado padrão

F_i : vazão da alimentação do vapor i

H_{vap_i} : entalpia de vaporização do componente.

h_w : altura da barreira de saída

HP: fosfolipídios hidratáveis

H : entalpia da fase vapor

h : entalpia da fase líquida

H_f : entalpia da alimentação de vapor

i : componente

J : matriz jacobiana

K : iteração

K_i : fator de equilíbrio

k_i : constante de equilíbrio

l_i : vazão mássica de líquido do componente i

L : vazão mássica total de líquido

m : número de iterações

MAG: monoacilgliceróis

M_i : balanço de massa

m : número de componentes

n : estágio de equilíbrio genérico

N_A : número total de átomos da molécula

N_{DG} : número de tensão superficial

N_{Re} : número de Reynolds

N_{SC} : número de Schmidt

NPH: fosfolipídios não hidratáveis

P_i^{vp} : pressão de vapor do componente i puro

P : pressão total

P_c : pressão crítica

P_n : pressão no estágio n

Q_i : balanço de equilíbrio

Q_n : troca de calor no estágio n

R : constante dos gases ideais

T_c : temperatura crítica

T_r : temperatura reduzida

T : temperatura absoluta do sistema

T_n : temperatura no estágio n

TBHQ: tercbutilhidroquinona

TAG: triacilgliceróis

TOC: Tocoferol

U_{VN} : velocidade de vapor

USDA: Departamento de Agricultura dos Estados Unidos

v : vazão mássica de voláteis do componente

V : vazão mássica total de voláteis

V_c : volume crítico

V_i^L : volume molar do componente i puro no estado líquido

x_i : fração do componente i na fase líquido

$y_{i,n}$: fração do componente i na fase vapor no estágio n

y_i : fração do componente i na fase vapor

w : fator acêntrico

z_i : composição do componente i

η : eficiência de Murphree

σ_L : tensão superficial do líquido

μ_L : viscosidade do líquido

ρ_L : densidade do líquido

ϕ_i^{sat} : coeficiente de fugacidade do componente i puro

γ_i : coeficiente de atividade da espécie i na fase líquida

ϕ_i : coeficiente de fugacidade da espécie i na fase vapor

Δx : termo residual

Σ : somatória dos valores de cada grupo

ΔH_{vap} : entalpia de vaporização

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição em ácidos graxos do óleo de soja.	7
Tabela 2. Características do DDOS de acordo com vários autores.	21
Tabela 3: Compostos graxos do óleo de soja.	32
Tabela 4. Estimativa de grupos usuais do TAG.	33
Tabela 5. Estimativa de grupos usuais do DAG e MAG.	34
Tabela 6. Distribuição da massa molar das combinações TAG.	35
Tabela 7. Distribuição da massa molar das combinações DAG e MAG.	36
Tabela 8: Massas molares dos acilgliceróis.	36
Tabela 9: Massa molar dos ácidos graxos do óleo de soja.	37
Tabela 10. Massa molar do ácido graxo livre e tocoferol.	37
Tabela 11. Dados obtidos a partir do UNIFAC utilizando o Hysys, e dados de projeto.	42
Tabela 12. Resultados das concentrações de tocoferóis no destilado extraídos das simulações dos parâmetros de processamento.	63
Tabela 13. Comparação entre as condições ótima e os resultados em escala industrial da planta 1 e 2.	67
Tabela 14. Dados empíricos para cálculo da entalpia de vaporização.	78
Tabela 15. Continuação dos dados para o cálculo da entalpia de vaporização	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Extrator do tipo DeSmet.	10
Figura 2. Esquema de desodorizador em batelada.	16
Figura 3. Esquema de desodorizador contínuo.	17
Figura 4. Esquema de desodorizador semicontínuo.	18
Figura 5. Estrutura dos isômeros de tocoferol.	23
Figura 6. Estágio de equilíbrio de sistema multicomponente.	28
Figura 7. Modelagem simplificada do desodorizador contínuo de soja.	39
Figura 8. Matriz das derivadas parciais das funções.	45
Figura 9. Sistema representativo do modelo proposto.	51
Figura 10. Passo a passo da programação do sistema.	53
Figura 11. Algoritmo de programação do sistema simplificado.	57
Figura 12. <i>Inputbox</i> para simulação da condição ótima	59
Figura 13. <i>Outpubox</i> com os resultados da simulação.	60
Figura 14. Fração mássica de tocoferóis no DDOS variando os parâmetros de temperatura e vazão de óleo de alimentação para $P=1,8\text{mbar}$	62
Figura 15. Fração mássica de tocoferóis no DDOS variando os parâmetros de temperatura e vazão de óleo de alimentação para $P=3,0\text{mbar}$	63
Figura 16. Gráfico de comparação dos resultados obtidos da planta 1 pelo modelo e em escala industrial.	65
Figura 17. Gráfico de comparação dos resultados obtidos da planta 2 pelo modelo e em escala industrial.	66

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS.....	viii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE FIGURAS	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 PROBLEMÁTICA E OBJETIVOS	1
1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 ÓLEOS VEGETAIS.....	4
2.1.1 Óleo de Soja.....	6
2.2 PROCESSAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS.....	8
2.2.1 Extração	8
2.2.1.1 Extração Semicontínua.....	9
2.2.1.2 Extração Contínua.....	10
2.2.2 Recuperação do Solvente.....	11
2.2.2.1 Recuperação do Solvente do Óleo.....	11
2.2.3 Refino do Óleo	12
2.2.3.1 Degomagem.....	12
2.2.3.2 Neutralização	13
2.2.3.3 Branqueamento	14
2.2.3.4 Desodorização	14
2.3 DESTILADO DESODORIZADO DE ÓLEO DE SOJA (DDOS)	19
2.3.1 Tocoferóis	22
2.4 PERDAS NA DESODORIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA	24
2.4.1 Perda de Óleo Neutro.....	24
2.4.2 Degradação Térmica e Oxidação	25
2.4.3 Isomerização cis-trans.....	26
2.4.4 Hidrólise	26
2.5 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL	27
2.5.1 Sistemas Multicomponentes.....	27
2.5.2 Eficiência de Murphree	29
2.5.3 Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV).....	30
2.6 CONCLUSÃO DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31

3.	DESENVOLVIMENTO DO MODELO	32
3.1	COMPOSIÇÃO DAS CORRENTES.....	32
3.1.1	Combinação dos Grupos.....	32
3.1.1.1	Combinação dos Acilgliceróis.....	33
3.1.1.2	Combinação dos Ácidos Graxos Livres e Tocoferóis	36
3.1.2	Definição das Correntes	37
3.2	MODELAGEM DO DESODORIZADOR	38
3.2.1	Modelagem Matemática	38
3.2.1.1	Padrão de Fluxos.....	39
3.2.1.2	Balances e Equação de Equilíbrio	39
3.2.1.2.1	Balanco de Massa	40
3.2.1.2.2	Balanco de Energia	40
3.2.1.2.3	Equação de Equilíbrio	41
3.2.1.3	Estimativa da Eficiência de Murphree	42
3.2.1.4	Estimativa de Arraste Mecânico.....	43
3.2.1.5	Algoritmo para Solução do Problema.....	43
3.2.1.5.1	Matriz Jacobiana	45
3.2.1.5.2	Método de Newton-Raphson Modificado	45
3.2.2	Propriedades Termodinâmicas.....	46
3.2.2.1	Calor Específico.....	46
3.2.2.1.1	Cálculo do Calor Específico do Líquido.....	46
3.2.2.1.2	Cálculo do Calor Específico do Gás Ideal.....	48
3.2.2.1.3	Cálculo do Calor Específico da Água	48
3.2.2.2	Entalpia de Vaporização.....	49
3.2.2.3	Fator de Equilíbrio	50
3.3	SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO MODELO MATEMÁTICO	50
3.3.1	Definição do Sistema	51
3.3.2	Resolução do Algoritmo	52
3.3.2.1	Passo 01: Balanço Desodorizador Estágio Único NewtonRaphson.m 53	
3.3.2.2	Passo 02: Balanço Desodorizador Estágio Único F.m.....	54
3.3.2.3	Passo 03: Balanço Desodorizador Estágio Único J.m	56
3.3.2.4	Passo 04: Script.....	56
3.3.2.5	Fluxograma do Algoritmo	57
3.3.3	Inputs do Sistema.....	57

3.3.3.1	Estimativa e Vetor Inicial	58
3.3.3.2	Inputbox e Outputbox.....	58
3.4	ESTUDO DE CASO	60
4.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	62
5.	CONCLUSÃO.....	69
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	70
	REFERÊNCIAS.....	71
	ANEXO.....	78

1. INTRODUÇÃO

1.1 PROBLEMÁTICA E OBJETIVOS

Os óleos vegetais, além de serem importantes componentes na dieta humana, fornecendo energia, ácidos graxos essenciais e vitaminas lipossolúveis, atribuem características de sabor, aroma e textura aos alimentos e promovem a sensação de saciedade pós-ingestão (KITTS, 1996). São predominantemente formados por triésteres de ácidos graxos e glicerol, conhecidos como triacilgliceróis, apresentando ainda, em níveis menores, outros constituintes, como ácidos graxos livres (AGL), esteróis, tocoferóis, hidrocarbonetos, pigmentos, vitaminas, contaminantes, metais pesados, glicolipídios, fragmentos de proteína, resinas e mucilagens (CARLSON, 1996).

Para ser consumido, o óleo bruto deve passar por um processamento com menor dano possível aos triacilgliceróis e compostos nutracêuticos. Os óleos vegetais produzidos para fins alimentícios passam por processos de refino que consistem basicamente em degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização. Os subprodutos resultantes das diversas etapas de refino, desde que eficientemente recuperados e processados adequadamente, podem alcançar alto valor comercial (ERICKSON, 1995b).

O refino é a purificação de óleos vegetais brutos, processo de remoção de impurezas indesejáveis e acidez. O destilado da desodorização de óleo vegetal (DDOV) é um subproduto gerado neste refino durante uma etapa do processo denominada desodorização. Esta última tem a função de retirar os componentes voláteis e que conferem sabor e odor desagradáveis ao óleo (AUGUSTO, 1988). A quantidade de compostos odoríferos removida durante a desodorização é pequena e raramente excede 0,1% da massa de óleo (CARLSON, 1996). No entanto, existe uma perda indesejável de óleo neutro e outros componentes que torna o total de perdas muito maior, podendo-se destacar a degradação térmica e oxidação de compostos e pigmentos, hidratação de compostos com duplas ligações conjugadas, hidrólise de triacilgliceróis (o que gera acidez livre) e a vaporização de compostos desejáveis (nutracêuticos, antioxidantes e óleo neutro) (ITO, 2007).

Inevitavelmente, durante a desodorização, também se retira do óleo os tocoferóis, produzindo um valioso subproduto cujo valor comercial varia em função do seu teor de tocoferóis (VERLEYEN et al., 2001). Sendo assim, o DDOV pode ser considerado como a matéria-prima mais apropriada para realizar a recuperação e/ou concentração de tocoferóis, porque apresenta concentrações superiores desta molécula em relação aos óleos vegetais e demais produtos naturais (HIROTA et al., 2003). O destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS) é o mais abundante no Brasil, e por isto pode ser considerado como fonte de tocoferóis naturais (ALMEIDA et al., 1994).

Os tocoferóis são de grande importância na nutrição humana e animal por apresentarem atividade vitamínica, comumente denominada de vitamina E. Estes compostos são de interesse em ciência e tecnologia de alimentos por sua ação antioxidante e, também, por possuírem aplicabilidade industrial em fármacos e em cosméticos. Existe uma crescente necessidade de utilização de fontes naturais de vitamina E, como alternativa à vitamina sintética, assim o DDOS destaca-se, pois é uma fonte disponível no mercado nacional e com baixo custo, contendo cerca de 8 a 10% de tocoferóis enquanto o óleo de soja apresenta cerca de 0,1% (HIROTA et al., 2003). De acordo com pesquisas junto às indústrias locais, o preço do tocoferol de grau alimentício é US\$ 60/kg, enquanto o DDOS, contendo cerca de 10% de tocoferóis é de US\$ 1/kg (MARTINS et al., 2006b).

Dada à importância dos tocoferóis, a utilização do DDOS sob a forma mais bruta possível, não tóxica, é uma solução para obtenção de um suplemento vitamínico. Uma vez que, a procura e o valor comercial do subproduto estão relacionados diretamente à concentração de tocoferóis no DDOS, o objetivo geral deste trabalho foi investigar a melhor condição de operação do desodorizador para a maximização da concentração de tocoferóis no destilado de soja.

Esta pesquisa teve objetivos específicos: (1) desenvolver um modelo simplificado que representasse a operação de um desodorizador contínuo; (2) realizar a simulação por meio de ferramenta computacional, variando os parâmetros de processamento para identificar a condição ótima de operação; (3) validar o modelo pela comparação dos resultados da melhor condição de processamento com resultados obtidos em equipamentos com escala

industrial; e (4) avaliar os dois tipos de desodorizadores utilizados no estudo de casos.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

Para atingir os objetivos da presente pesquisa, o texto está organizado da seguinte forma:

- O **capítulo 1 – Introdução**: visa colocar o problema e definir os objetivos a serem atingidos, com uma breve descrição das principais contribuições da pesquisa;
- O **capítulo 2 – Revisão Bibliográfica**: refere-se à revisão de literatura a respeito da contextualização dos temas pesquisados, com a fundamentação teórica sobre a qual será desenvolvido o tema proposto;
- No **capítulo 3 – Desenvolvimento do Modelo**: apresenta as composições das correntes estudadas, a modelagem do sistema com o desenvolvimento matemático, os balanços e as propriedades termodinâmicas do modelo. Neste capítulo descreve-se também o algoritmo para a simulação do modelo e também as informações necessárias para o estudo de casos.
- Os resultados das simulações do processo e a definição da melhor condição operacional foram mostrados no **capítulo 4**. Neste capítulo, também são apresentadas as comparações entre os resultados obtidos pelo modelo e os dados extraídos em escala industrial.
- No **capítulo 5** são apresentadas as conclusões desta pesquisa, as considerações finais e as sugestões e recomendações para futuros trabalhos;
- **Referências**: apresenta a bibliografia utilizada na elaboração deste trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo propõe-se uma apresentação de trabalhos relevantes disponíveis na literatura sobre o processamento do óleo de soja, mais especificamente da desodorização. Adicionalmente são abordados aspectos importantes da termodinâmica, composição do óleo de soja, obtenção e utilização dos tocoferóis, além de uma breve revisão bibliográfica da simulação computacional empregada para descrever o modelo contínuo de desodorização.

2.1 ÓLEOS VEGETAIS

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2005) óleos vegetais e gorduras vegetais são produtos constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos de espécies vegetais. Podem conter pequenas quantidades de outros lipídeos, como os fosfolipídios, constituintes insaponificáveis, e ácidos graxos livres naturalmente presentes no óleo ou na gordura.

Os óleos vegetais representam um dos principais produtos extraídos de plantas e cerca de dois terços são usados em produtos alimentícios, fazendo parte da dieta humana. Os lipídeos, juntamente com as proteínas e os carboidratos, são fontes de energia, apresentando grande importância industrial, na produção de lubrificantes, carburantes, biodiesel, entre outras aplicações (COSTA-NETO, 1993).

Os óleos e gorduras apresentam como componentes que podem ser reunidas em duas grandes categorias: os glicerídeos e os não-glicerídeos.

Os glicerídeos são os produtos resultantes da esterificação entre o glicerol e os ácidos graxos, podendo ser denominados de mono, di e triglicérides (MAG, DAG e TAG), dependendo da quantidade de ácidos graxos envolvidos na reação (MORETTO et al., 1998; SWERN, 1964). Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia longa, livres ou esterificados, constituindo os óleos e gorduras (MORETTO et al., 2002). Quando saturados possuem pouca reatividade química e quando insaturados, são mais reativos e,

consequentemente mais suscetíveis a termo oxidação (FREEDMAN et al., 1989; GIESE, 1996).

Além dos MAG, DAG, TAG e dos ácidos graxos livres (AGL), em todos os óleos e gorduras, encontram-se pequenas quantidades de componentes não glicerídeos. No refino, alguns desses componentes são removidos, completamente ou parcialmente, pois podem afetar as características dos óleos devido a alguma propriedade peculiar, como ser fortemente odorífero, ter sabor acentuado ou ser altamente colorido (MORETTO et al., 2002). Alguns exemplos de grupos não glicerídeos são os fosfatídeos (lecitinas, cefalinas, fosfatidilinositol); esteróis (estigmasterol); metais (principalmente ferro, cobre, cálcio e magnésio); ceras (palmitato de cetila); hidrocarbonetos insolúveis (esqualeno); carotenóides; clorofila; tocoferóis (vitamina E); lactonas e metilcetonas (FARIA et al., 2002; HIDALGO et al., 2003; O'BRIEN, 2004).

Os óleos vegetais brutos possuem em sua composição de 1 a 3% de ácidos graxos livres e, suas concentrações e proporções de saturados e insaturados podem variar dependendo da fonte, das técnicas de extração e do fator genético e ambiental (KNOTHE, 2005). Ácidos graxos livres de cadeia longa geralmente não prejudicam as características sensoriais, ao passo que os de cadeia curta impelem ao óleo odor e sabor de ranço (DRESCHER et al., 1999).

Muitos dos componentes encontrados naturalmente nos óleos vegetais têm propriedades benéficas para a saúde. Por apresentarem atividade antioxidante, os tocoferóis (vitamina E) são de grande importância na nutrição humana e, vem despertando interesse também na indústria de fármacos e cosméticos. Os antioxidantes bloqueiam alguns dos danos causados por subprodutos tóxicos produzidos quando o organismo transforma os alimentos em energia ou combate infecções. Esses subprodutos são os principais responsáveis por problemas relacionados ao processo de oxidação lipídica, como câncer, doenças cardiovasculares, artrite, mal de Alzheimer e cataratas (STAMPFER et al., 1993; QUANCHENG et al., 2004).

Cada ácido graxo também apresenta propriedades específicas. Os ácidos graxos denominados de ômega são essenciais, ou seja, não são produzidos por nosso organismo e devem ser ingeridos a partir dos alimentos. Os mais comumente conhecidos são o ômega-3 (ácido linolênico) e ômega-6

(ácido linoléico), sendo responsáveis pela constituição e manutenção das membranas celulares, regulando diversas disfunções de nosso organismo, restabelecendo o equilíbrio e bem estar no dia-a-dia (YOU DIM, et al., 2000). Esses ácidos graxos também participam da transferência do oxigênio atmosférico para o plasma sanguíneo, da síntese da hemoglobina e da divisão celular (YEHUDA et al., 2002).

O óleo de soja domina o mercado de óleos vegetais por apresentar alta quantidade de ácido linoléico e baixa quantidade de ácidos graxos saturados, mantendo seu baixo custo quando comprado em relação aos óleos de milho e girassol, além de ser importante fonte para a obtenção de tocoferóis com grande aplicação industrial (ITO, 2007).

2.1.1 Óleo de Soja

O complexo soja tem um papel importante no desenvolvimento da economia brasileira. Em 2011, foram movimentados cerca de 24 bilhões de dólares apenas nas exportações de soja, farelo e óleo. A sojicultura brasileira gera 1,5 milhão de empregos em 17 Estados do País (ABIOVE, 2012).

O Brasil é o segundo maior produtor de soja, atrás apenas dos EUA (EMBRAPA, 2012). De acordo com dados do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA) e da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), de um total de 263,7 milhões de toneladas produzidas em todo o mundo, 90,6 milhões correspondem à produção dos EUA e 75 milhões de toneladas foram produzidas no Brasil na safra de 2010/2011 (CONAB, 2012; USDA, 2012).

O grão de soja é constituído principalmente por proteínas (30-45%), lipídios (15-25%), carboidratos (20-35%) e cerca de 5% de cinzas (MOREIRA, 1999).

A fração de óleo é largamente utilizada nas indústrias de alimentos para a produção de margarina, óleo de cozinha, agentes emulsificantes, entre outros produtos, apresentando ainda diversas utilidades na indústria farmacêutica (LIMA, 1999). Já, a fração de proteínas (farelo resultante da extração do óleo) é amplamente empregada para fabricação de ração animal.

Como a maioria dos óleos comestíveis, o óleo de soja é composto pelos ácidos: palmítico (C 16:0), esteárico (C 18:0), oléico (C 18:1), linoléico (C 18:2), linolênico (C 18:3), entre outros em menor proporção. Sendo que oléico, linoléico e linolênico são ácidos graxos insaturados que possuem 18 átomos de carbono contendo uma, duas e três duplas ligações em *cis*, respectivamente (YADAV, 1996). A Tabela 1 apresenta a composição de ácidos graxos do óleo de soja.

Tabela 1. Composição em ácidos graxos do óleo de soja.

Ácido graxo		% ácidos graxos (m/m)
Láurico	C 12:0	0-0,1
Mirístico	C 14:0	0-0,2
Palmítico	C 16:0	9,7-13,3
Palmitoléico	C 16:1	0-0,2
Esteárico	C 18:0	3-5,4
Oléico	C 18:1	17,7-28,5
Linoléico	C 18:2	49,8-57,1
Linolênico	C 18:3	5,5-9,5
Araquídico	C 20:0	0,1-0,6
Gadoléico	C 20:1	0-0,3
Gadolênico	C 20:2	0-0,1
Behênico	C 22:0	0,3-0,7
Erúcico	C 22:1	0-0,3
Lignocérico	C 24:0	0-0,4

Fonte: FIRESTONE, 1999; BASIRON, 1996.

A qualidade do óleo está diretamente ligada com a composição de ácidos graxos, principalmente com a composição de ácidos graxos insaturados (SOMERVILLE e BROWSE, 1991). O óleo de soja é um dos óleos comestíveis mais susceptíveis a oxidação, devido ao seu maior grau de insaturação que pode ser atribuído, principalmente, ao seu elevado teor de ácido linoléico e pelo teor relativamente alto de ácido linolênico (QUINTEIRO e VIANNI, 1995).

A grande maioria dos óleos vegetais brutos passa por algum tipo de processamento antes de ser destinado ao consumo humano. Os objetivos do

processamento são: remoção de impurezas, alterações no sabor e na cor do óleo, modificações em sua estrutura molecular e de suas propriedades termodinâmicas (O'BRIEN, 2004).

Partes destas impurezas afetam a estabilidade do produto final em termos de cor, sabor e odor. Os fosfatídeos, por exemplo, são responsáveis pelo escurecimento do óleo quando submetido a elevadas temperaturas. Porém, nem todos os compostos não-glicéricos são indesejáveis e, muitas vezes, é interessante mantê-los no óleo refinado, como é o caso dos tocoferóis.

Os tocoferóis são antioxidantes naturais de estrutura fenólica, encontrados na parte insaponificável dos óleos vegetais. Consistem em α -, β -, γ - e δ - tocoferóis, com variada atividade antioxidante (KITTS, 1996).

Estes antioxidantes podem ser parcialmente removidos durante o processo de refino do óleo, e a magnitude da perda dos mesmos depende das condições de processamento aplicadas (KOCHHAR, 1983). Além disso, parte dos tocoferóis é perdida por volatilização durante o processo de desodorização, mesmo estes apresentando menor volatilidade que os ácidos graxos livres (WOERFEL, 1995).

Devido ao alto valor econômico dos tocoferóis, tanto para a indústria alimentícia quanto farmacêutica, a corrente de destilado resultante do processo de refino tem sido recuperada, e seu valor comercial depende diretamente da sua composição e conteúdo em tocoferóis (VERLEYEN et al., 2001).

2.2 PROCESSAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS

2.2.1 Extração

Após as sementes serem submetidas ao chamado processo de “preparo de sementes”, que inclui etapas como limpeza, secagem, quebra de grãos, laminação e expansão, elas são submetidas à extração.

A extração é o processo que retira o óleo do interior do grão obtendo como produtos o óleo e o farelo (torta). Os métodos utilizados nessa operação são: a prensagem (expeller), a extração por solvente ou a combinação desses dois processos, chamado de misto.

Na extração por prensagem, as sementes são esmagadas em altas temperaturas, de forma que o óleo é forçado a sair das células. Esta técnica atualmente é pouco empregada, pois apresenta algumas desvantagens, tais como: a baixa capacidade de processamento e o alto consumo de energia e o óleo bruto extraído apresentam odor e sabor mais forte do que o obtido no processo com solvente (SNYDER e KNOWN, 1987). Em muitos casos, a torta (massa de sementes) resultante contém certo teor de óleo residual (em geral, de 15 a 18%), que pode ser removido por contato com um solvente (O'BRIEN, 2004).

O processo de extração por solventes é o mais eficiente em termos de consumo de energia e residual de torta. O solvente utilizado atualmente é o hexano que tem ponto de ebulição próximo de 70 °C, o que facilita sua posterior remoção. O processo pode recuperar até 98% do óleo, em comparação com os 80-90% provenientes da prensagem hidráulica (SHREVE e BRINK, 1977). Além disso, o solvente consegue extrair mais componentes não-glicerídicos, que não são retirados pela ação mecânica (WILLIAMS e HRON, 1996).

A extração de óleos com utilização de solventes pode ser realizada de maneira semicontínua ou contínua.

2.2.1.1 Extração Semicontínua

A extração desse tipo é efetuada empregando-se uma bateria de 3 a 6 extratores que apresentam tanques com uma tela na parte inferior. O solvente novo entra em contracorrente com o óleo, sendo descarregado no primeiro extrator. O sistema é simples, a construção e montagem são rápidas e os aparelhos exigem uma pequena área. Por outro lado, o rendimento de óleo é relativamente baixo e a mão-de-obra elevada (MORETTO e FETT, 1998).

2.2.1.2 Extração Contínua

Após a soja ser preparada em flocos, é então colocado no extrator junto com o solvente, de forma a ocorrer transferência do óleo da fase sólida para a fase líquida.

A extração industrial do óleo de soja é normalmente realizada em extratores do tipo percolação, que objetivam reduzir o teor de óleo dos flocos da semente de soja de um valor em torno de 19%, em massa, para um valor inferior a 1% utilizando o hexano como solvente (LOPES, 2008).

No extrator por percolação, o solvente líquido ou a miscela (mistura solvente-óleo) é bombeado sobre um leito de flocos, percola o leito e sai ao fundo através de placas perfuradas ou telas de sustentação. Outra forma de extração por percolação é com a entrada do solvente ou miscela pela base do extrator e sendo retirado pelo topo do mesmo (LOPES, 2008).

Existem vários sistemas de extração por percolação, porém, atualmente o mais utilizado é o DeSmet, apresentado na Figura 1, também conhecido como extrator de correias perfuradas.

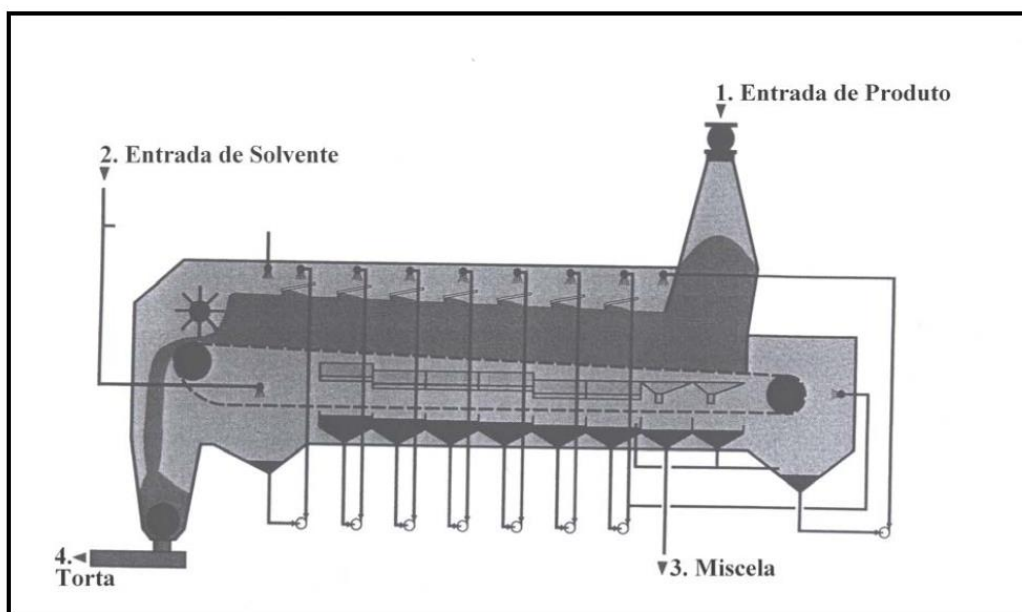


Figura 1. Extrator do tipo DeSmet.

Fonte: ERICKSON, 1995a.

2.2.2 Recuperação do Solvente

2.2.2.1 Recuperação do Solvente do Óleo

A miscela é uma mistura líquida de óleo de soja e hexano que sai do extrator a concentração de 20 a 30% em massa de óleo. Ao deixar o extrator, a miscela (óleo + solvente) é previamente concentrada em evaporadores, chegando a cerca de 90% ou mais de óleo em solvente, sendo então destinada à coluna de destilação ou *stripping* (MILLIGAN e TANDY, 1974).

A etapa de *stripping* tem a função de finalizar a destilação da miscela, ou seja, deve haver a separação do baixo teor de hexano que ainda permanece no óleo após a operação de evaporação. É uma operação que realiza a separação do hexano do óleo em estágios, utilizando para tanto o vapor d'água superaquecido (CUSTÓDIO, 2003).

O óleo bruto, em geral, contém ainda resíduo de solvente, que são eliminados durante o refino físico ou desodorização (KARLESKIND, 1996).

A partir da miscela podem-se obter dois produtos em duas correntes distintas: uma de solvente e outra de óleo. O solvente é recuperado e o óleo destinado às etapas subsequentes do seu processamento.

2.2.2.2 Recuperação do Solvente do Sólido

No meio industrial, “dessolventizar” significa retirar o solvente e “tostar” significa que, além da retirada do solvente residual, o farelo de soja recebe um tratamento de calor e de umidade visando o aumento da sua qualidade nutricional (CUSTÓDIO, 2003).

A etapa da tostagem tem por objetivo evaporar mais alguma quantidade de hexano restante da etapa de dessolventização. Além disso, a tostagem inativa as enzimas da tripsina e desnaturam proteínas da soja, tornando-a suscetível ao ataque das enzimas proteolíticas, ou seja, torna o farelo de soja, que é praticamente todo usado para ração animal, digerível pelos mesmos (CUSTÓDIO, 2003; LOPES, 2008).

Apesar de tostado, o farelo ainda continua muito úmido e quente para ser armazenado e por isso ele passa então pelo secador, onde sua umidade é reduzida a valores próximos de 11-12%.

2.2.3 Refino do Óleo

O processo de refino é definido como um conjunto de etapas que visam transformar óleo bruto em óleo comestível, ou seja, é a purificação de óleos vegetais brutos. Segundo Moretto e Fett (1998), esse processo tem como principal objetivo melhorar a aparência, odor e sabor, por meio da remoção de alguns componentes do óleo bruto, tais como: substâncias coloidais (proteínas, fosfatídeos e produtos de sua composição), ácidos graxos livres e seus sais, corantes (clorofila, xantofila e carotenóides), substâncias voláteis (hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas e alguns ésteres), substâncias inorgânicas (sais de cálcio e de outros metais e fosfatos).

O refino é realizado em quatro etapas necessárias para remover as impurezas que afetam a estabilidade do óleo, são elas: degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização.

2.2.3.1 Degomagem

A Degomagem é o processo de remoção de fosfolipídios, proteínas e substâncias coloidais do óleo bruto (OB). Os fosfolipídios são também conhecidos como gomas ou lecitina (MORETTO e FETT, 1998).

Os fosfolipídios representam de 1 a 2 % do total de lipídeos do óleo de soja e contribuem para o escurecimento do mesmo durante o processo de desodorização. A remoção desses componentes leva também a subsequente remoção de ferro e cobre, acarretando em uma melhoria na estabilidade oxidativa do óleo (NAZAI e PROCTOR, 1999).

Existem dois tipos de fosfolipídios segundo sua natureza:

- Hidratáveis (HP): representam 90% dos fosfolipídios;
- Não hidratáveis (NPH): causam problemas de coloração marrom irreversível (sais de Ca^{++} ; Mg^{++} e Fe^{++}) (ERICKSON, 1995a; SUBRAMANIAN et al., 1999).

A remoção dos HP é feita por adição de água (degomagem com água) ao óleo já aquecido a uma temperatura de aproximadamente 70°C e posterior agitação (DUMONT e NARINE, 2007). Nesta etapa forma-se um precipitado que é removido do óleo por centrifugação, e que após ser seco é vendido como lecitina comercial composta por cerca de 60% de mistura de fosfatídeos (lecitina, cefalina e fosfatídil-inositol), 38% de óleo e 2% de umidade (MORETTO e FETT, 1998).

Os NPH são então removidos pela degomagem ácida, que é feita por adição de uma solução de ácido fosfórico. Nesta etapa, o óleo também está aquecido em aproximadamente 70°C (ERICKSON, 1995a; DUMONT e NARINE, 2007).

2.2.3.2 Neutralização

A neutralização é um processo também conhecido como desacidificação ou refino cáustico que visa basicamente neutralizar os ácidos graxos livres (AGL), responsáveis pelo mau cheiro e desprendimento de gases quando aquecidos. A soda cáustica diluída é a mais utilizada para o processo de neutralização. A concentração da solução alcalina a ser usada é baseada no conteúdo de ácidos graxos livres do óleo bruto ou degomado (ERICKSON, 1995b).

Durante o processo ocorre a formação de sabão que é removido por lavagem com água quente e depois o óleo neutro é seco até atingir 0,1% de umidade (GUNSTONE e PADLEY, 1997).

A etapa de neutralização pode ocorrer por três processos diferentes: processo descontínuo, processo *standard* (contínuo) e processo Zenith.

A neutralização descontínua hoje em dia é pouco utilizada pelas indústrias devido à demora no processo. O processo contínuo de neutralização é cerca de 15-20 vezes mais rápido que o de batelada, reduz a perda de óleo neutro e melhora o produto da neutralização (LOPES, 2008). No sistema Zenith supõe-se que a neutralização dos óleos é realizada com perdas quase teóricas, apesar do fato que a separação do óleo e da solução dos sabões é efetuada por força da gravidade sem uso das centrífugas (MORETTO e FETT, 1998).

2.2.3.3 Branqueamento

A etapa de branqueamento reduz a quantidade de ácidos graxos, matéria colorida, odores e pesticidas (LANDERS e RATHMAN, 1981; NORRIS, 1964). Algumas dessas substâncias agem como agentes catalíticos que podem ser prejudiciais à sua estabilidade (OLIVEIRA, 2001). Além disso, tal processo pode corrigir eventuais falhas que ocorram durante os processos de degomagem e neutralização, e facilitar a desodorização.

A clarificação do óleo de soja acontece devido a presença de substâncias polares, que estão dissolvidas ou suspensas no óleo em concentrações relativamente baixas, que são adsorvidas nas superfícies das partículas de um material adsorvente (também chamado de agente clarificante) (LOPES, 2008).

Os agentes clarificantes mais usados para o branqueamento do óleo de soja são: a terra neutra, terra ativada, carvão ativado e, mais recentemente, a sílica sintética.

Em particular, o branqueamento com terras ácidas e a desodorização a altas temperaturas podem causar maiores mudanças, que estão relacionadas às condições usadas, para os componentes minoritários presentes na matéria insaponificável de óleos (BORTOLOMEAZZI et al., 2003).

2.2.3.4 Desodorização

A desodorização objetiva eliminar substâncias que provocam odores ou sabores indesejáveis ao óleo que surgem, em geral, quando de seu aquecimento. O resíduo removido por este processo contem ácidos graxos livres, compostos aromáticos, aldeídos, cetonas, álcoois, hidrocarbonetos e pigmentos. Fitoesteróis e tocoferóis também são removidos, mesmo que indesejavelmente (ITO, 2007). A concentração total destes compostos menores, excluindo os ácidos graxos livres, varia entre 0,02 e 0,2%. Em geral, a maior parte dos compostos odoríferos é eliminada quando o teor de AGL é reduzido abaixo de 0,03% (CERIANI, 2005).

A desodorização baseia-se na destilação, em corrente de vapor, no qual as substâncias voláteis se separam do óleo (não volátil). O processo ocorre

pela combinação de alta temperatura com baixa pressão, o que favorece a aceleração da destilação, protege o óleo contra a oxidação, impede a hidrólise do óleo pela ação do vapor e diminui a quantidade necessária de vapor (LOPES, 2008). Para que a diferença entre a pressão de vapor dos triacilgliceróis e dos componentes indesejáveis seja suficientemente grande, a temperatura do óleo deve chegar a valores entre 200 e 275 °C, e o vácuo estar na faixa de 4 a 6 mmHg (CARLSON, 1996; CERIANI, 2005).

A remoção dos materiais indesejáveis depende de fatores como: pressão de vapor dos materiais a ser removida, pressão absoluta reduzida do processo, temperatura, tempo de desodorização, quantidade de vapor direto em relação ao óleo e eficiência do aparelho (LOPES, 2008). Segundo Maza et al. (1992), das variáveis controláveis do processo, a temperatura é aquela que mais afeta, tanto as taxas de reação, como a volatilidade dos compostos, sendo um dos principais fatores geradores das alterações sofridas pelo óleo vegetal (isomerização cis-trans de ácidos graxos mono- e poliinsaturados, volatilização e degradação térmica de nutracêuticos, perda de óleo neutro).

O processo de desodorização pode ser efetuado em equipamentos em batelada, contínuos ou semicontínuos.

O processo em batelada foi o primeiro a ser desenvolvido para realizar a desodorização de óleos vegetais e, em geral, é indicado para processar até 60m³ de óleo em 24 horas (ANDERSON, 1996). No processo industrial, o óleo é aquecido pelo contato com serpentinas até que seja atingida a temperatura desejada, quando passa a haver a injeção de vapor de arraste. Após um período de várias horas (6 a 8 horas), quando o teor de acidez requerido é atingido, o óleo é resfriado, sob vácuo, e destinado ao estoque (ANDERSON, 1996; CERIANI, 2005; MORETTO e FETT, 1998). A Figura 2 apresenta um esquema deste tipo de desodorizador.

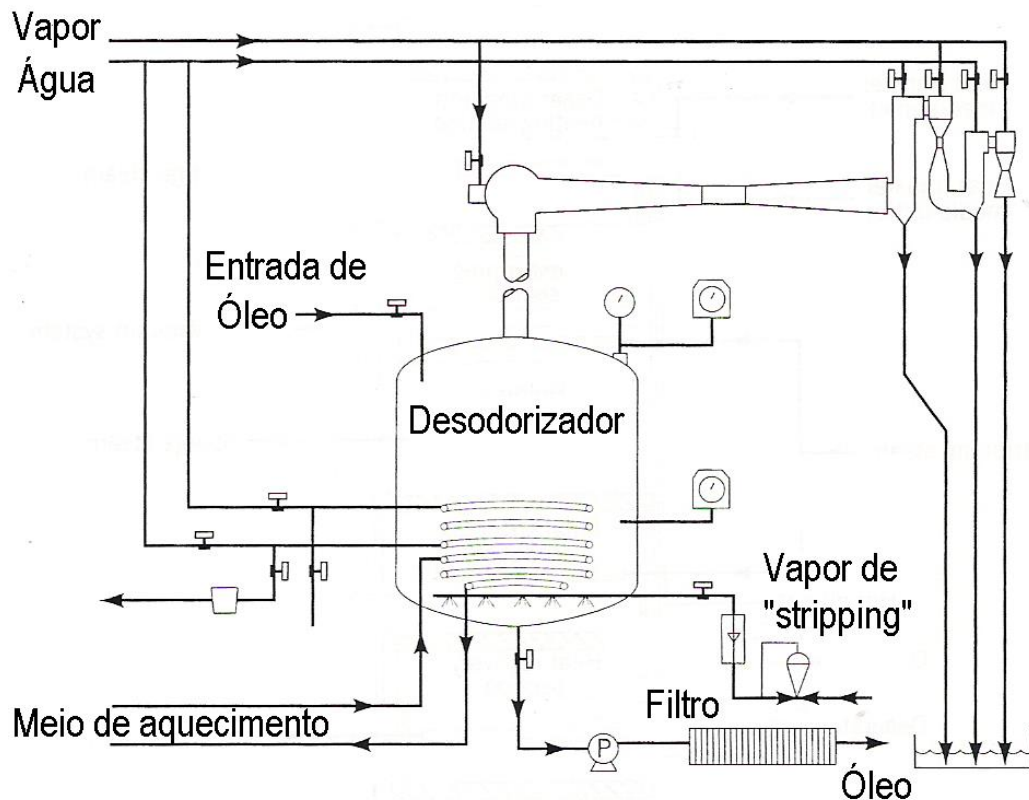


Figura 2. Esquema de desodorizador em batelada.

Fonte: DAVIDSON et al., 1996.

Em um desodorizador contínuo, apresentado na Figura 3, o tempo de desodorização é reduzido a 1,5-2,5 horas, isso porque utiliza alto vácuo na faixa de 2-6 mmhg e temperatura de 240- 260 °C. Esses equipamentos trabalham de forma que o óleo tenha fluxo contínuo através dos estágios de desodorização, com tempos de retenção controlados. São torres cilíndricas altas, com certo número de bandejas de pouca profundidade, ou pisos divisórios (CARLSON, 1996; LOPES, 2008).

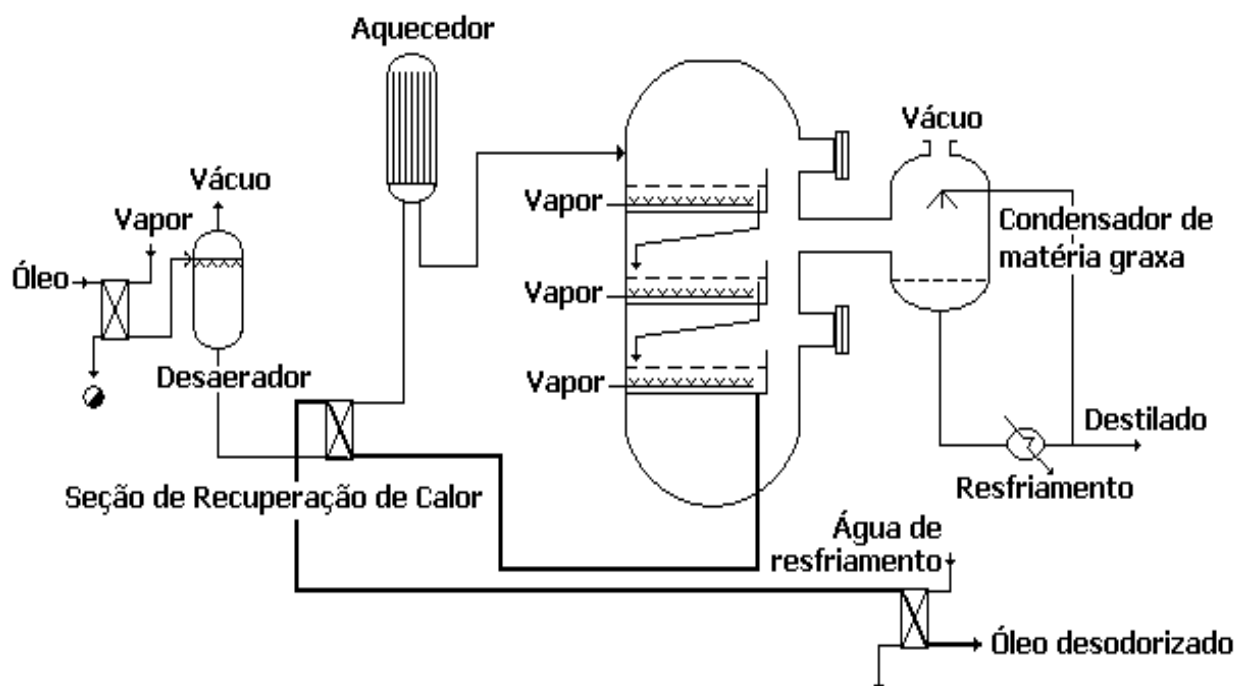


Figura 3. Esquema de desodorizador contínuo.

Fonte: CERIANI, 2005.

Em todos os estágios, há injeção de vapor direto para provocar turbulência no óleo e permitir a destilação de voláteis por arraste de vapor. Duas configurações são comumente utilizadas: (a) corrente cruzada, na qual as direções das correntes se cruzam dentro do equipamento, e (b) contracorrente, na qual a entrada de vapor é feita junto à saída de líquido, e vice-versa (BALCHEN et al., 1999). Desodorizadores de contato diferencial (*Thin-film* ou *SoftcolumnTM*) são baseados na configuração contracorrente enquanto que desodorizadores de estágios são principalmente configurados em corrente cruzada (CERIANI, 2005).

Um sistema de recuperação do destilado é acoplado ao desodorizador, este sistema condensa toda a corrente de vapor e permite a recuperação da fração volátil presente no óleo (CERIANI, 2005; LOPES, 2008).

Os equipamentos semicontínuos constam de um cilindro de aço carbono, onde internamente estão dispostas, em posição vertical, algumas bandejas. Tais bandejas são apoiadas em elementos de ferro, de tal forma que o óleo fica retido dentro das bandejas, e no seu lado externo, em qualquer ponto, a pressão a que estão submetidas é a mesma. O sistema de vácuo (em torno de 6mmhg) é ligado no meio do cilindro. Em cada bandeja o aquecimento

e a injeção de vapor direto são realizados através de serpentinas e trocadores de calor externos (LOPES, 2008). O desodorizador semicontínuo está apresentado na Figura 4.

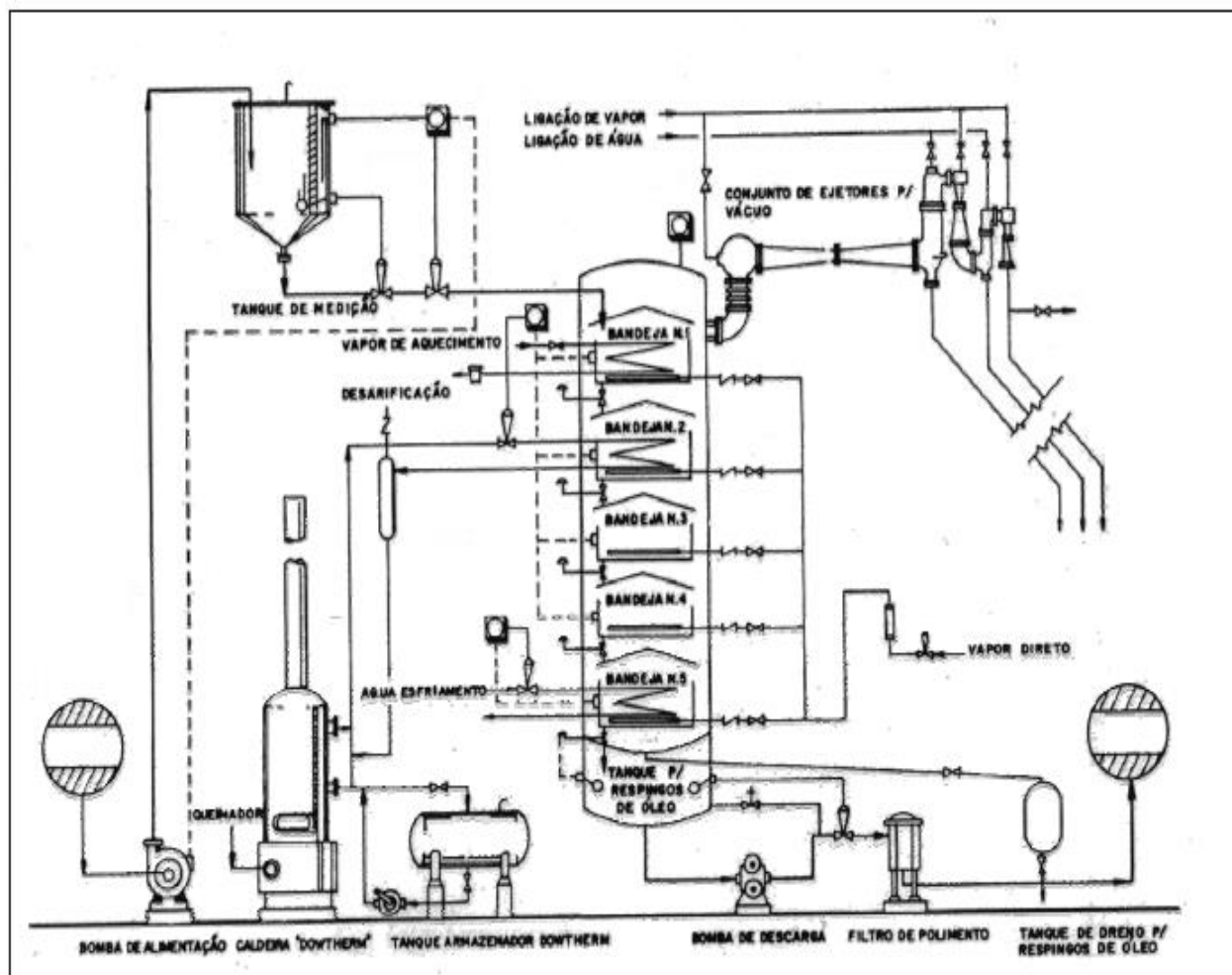


Figura 4. Esquema de desodorizador semicontínuo.

Fonte: MORETTO e FETT, 1998.

Ao final da etapa de desodorização, obtém-se um óleo refinado de sabor neutro apropriado para o consumo e um resíduo conhecido como destilado desodorizado. Uma das correntes (produto de fundo) segue até o final do processo de refino. A outra corrente gera um efluente denominado destilado desodorizado de óleos vegetais (DDOV) ou destilado desodorizado de óleo de soja (DDOS), se o óleo a ser refinado é proveniente da soja.

O teor de compostos odoríferos removido durante a desodorização é baixo e raramente é maior que 0,1% da massa de óleo. Entretanto, existe uma perda indesejável de óleo neutro e outros compostos que torna o total de

perdas muito maior (CERIANI, 2005). As condições de operação, teores iniciais de ácidos graxos livres e insaponificáveis, e a composição da porção glicerídica influem diretamente nas perdas dos processos de desodorização e refino físico (CARLSON, 1996). As perdas geradas nesta etapa podem ser em consequência da destilação (evaporação) ou do arraste mecânico. Além das perdas relacionadas a reações de degradação.

Os AGL estão entre os compostos mais facilmente evaporados durante a desacidificação de óleos vegetais por via física. A porção glicerídica é menos volátil que os demais componentes do óleo, mas existe alguma perda por evaporação (em torno de 0,1%). MAG e DAG, por terem um peso molecular menor, são mais voláteis que os TAG e constituem grande parte deste total (CERIANI, 2005).

As perdas de óleo neutro causadas por arraste mecânico são altamente indesejáveis nos processos de desodorização e desacidificação por via física, principalmente porque podem ser evitadas com um projeto apropriado do desodorizador (CERIANI, 2005).

Durante a desodorização ocorrem grandes mudanças nos óleos vegetais em decorrência do emprego de elevadas temperaturas e baixas pressões. A presença de insaturações, oxigênio dissolvido e água, juntamente com estas condições drásticas de processamento, tornam o óleo sujeito a sofrer reações de degradação, tanto térmica como por oxidação. A hidrólise de acilgliceróis e a isomerização de ácidos graxos polinsaturados são exemplos de reações de degradação térmica, ou seja, reações que ocorrem devido a ação exclusiva da temperatura. Em ambos os casos, a constante de reação é dependente da temperatura do sistema e aumenta de acordo com a equação de Arrhenius (BENSON, 1960; CERIANI, 2005).

2.3 DESTILADO DESODORIZADO DE ÓLEO DE SOJA (DDOS)

Dentro do processo de refino de óleos, os condensados voláteis constituem um subproduto da etapa de desodorização que pode ter características muito variáveis. O destilado desodorizado é composto de ácidos graxos, fitoesteróis, tocoferóis, ésteres de fitoesteróis, hidrocarbonetos, produtos de ácidos graxos, aldeídos, cetonas, mono, di e triacilglicerídeos,

esqualeno, hidrocarbonetos parafínicos e oleínas (ITO, 2007; RAMAMURTHI et al., 1991).

Segundo Martins et al. (2006a), pode-se definir o DDOS como um material orgânico volátil recuperado como um produto lateral da desodorização do óleo de soja, valioso pelo seu teor de tocoferóis. Sua utilização, bem como valor comercial, depende da composição química do destilado.

O DDOS é exportado como um subproduto e retorna ao Brasil na forma de um produto de alto valor agregado, os concentrados de vitamina E, muito utilizados na indústria farmacêutica, cosmética e de rações (ALMEIDA et al., 1994).

Na Tabela 2 é apresentada a composição do DDOS de acordo com alguns autores. Onde se observa que a quantidade de tocoferóis variou entre 2,9 e 16,5%:

Tabela 2. Características do DDOS de acordo com vários autores.

Características	A	B	C	D	E	F	G	H
Peso específico (g/mL)	-	-	0,912	-	-	-	-	-
Sólidos totais (%)	-	-	95,3	99,8	-	-	-	-
Acidez (em ácido oleico) (g/100g amostra)	-	-	37,1	-	-	-	-	-
Índice de saponificação (mg KOH/g amostra)	-	-	159,4	156,1	-	-	199,0	-
Ácidos graxos totais (%)	-	60-62	58,1-65,5	67,2	-	-	-	-
Ácidos graxos livres (%)	39,7	36,0	37,1	47,6	33,0	30,1	25,3	2,7
Matéria insaponificável (%)	-	-	26,1-36,4	26,2	-	-	6,4	-
Tocoferóis totais (%)	12,4	7,6-8,7	8,5	-	16,5	10,4	2,9	49,7*
α-tocoferol (%)	2,4	1,0-1,1	1,1	-	-	-	-	-
β-tocoferol (%)	-	0,2-0,4	-	-	-	-	-	-
γ-tocoferol (%)	2,5	2,0-2,4	2,8	-	-	-	-	-
δ-tocoferol (%)	7,7	4,2-5,0	4,6	-	-	-	-	-
Esteróis totais (%)	18,6	-	17,1	-	2,6	12,8	7,8	18,8
Campesterol (%)	-	-	4,2	-	-	-	-	-
Estigmasterol (%)	-	-	3,6	-	-	-	-	-
β-sitosterol (%)	-	-	9,3	-	-	-	-	-
Triacilgliceróis (%)	-	4,0	-	5,6	5,1	9,5	-	-
Diacilgliceróis (%)	-	-	-	6,4	2,7	3,5	-	-
Monoacilgliceróis (%)	-	-	-	14,2	1,2	41	-	-
Hidrocarbonetos (%)	-	3,5-4,1	3,5-4,4	-	-	-	0,6	-

*Tocoferóis + Tocotrienóis

Fonte: BENITES, 2008; (A) WOERFEL, 1981; (B) CONTRERAS-GUZMAN e BARATA, 1984; (C) AUGUSTO, 1988; (D) FACIOLI, 2001; (E) VERLEYEN et al., 2001; (F) HIROTA et al., 2003; NAGESHA et al., 2003; (H) GAST et al., 2005.

Segundo Sonntag (1985), a composição de tocoferóis nos óleos e nos destilados depende de diversos fatores como variedade da espécie vegetal, estágio de maturação das sementes, procedimento de extração e purificação do óleo, tempo e condições de armazenamento, porém salienta que o fator mais importante é o tipo de refino. Conforme estas variações, o preço e a utilização do DDOS diferem em sua composição química e principalmente, em relação aos teores de tocoferóis e esteróis (MARTINS et al., 2006b).

No refino pode ocorrer perda de tocoferóis e de fitoesteróis durante o tratamento com soda. Essas perdas podem ser causadas por adsorção no sabão formado, que produz um resíduo rico nesses componentes. Perdas de tocoferóis também podem ocorrer pela formação de dímeros durante a desodorização e esses permanecem no óleo. Entretanto, reporta-se que durante todo o processo se perde entre 20 e 45% do total de tocoferóis (GUTFINGER e LETAN, 1974; ITO, 2007).

Durante a etapa de desodorização, devem-se controlar as condições do vapor vivo, temperatura, pressão e tempo para evitar, além das perdas de tocoferóis, a polimerização dos ácidos graxos poliinsaturados e a interesterificação dos triglicerídeos (ITO, 2007).

2.3.1 Tocoferóis

O termo tocoferol deriva do grego *pherein* (carregar) e *tocos* (nascer) (ITO, 2007). Os tocoferóis são uma série de benzopiranos com um, dois ou três grupos metílicos ligados ao anel fenílico. As moléculas também possuem uma cadeia lateral com 16 carbonos no anel pirano (GUNSTONE e PADLEY, 1997).

Vitamina E é o termo geral usado para designar um conjunto de moléculas: os tocoferóis e os tocotrienóis. É composta de 8 isômeros, com variadas atividades biológicas, denominados α -, β -, γ - e δ -tocoferóis e tocotrienóis, mas estes últimos têm presença limitada a algumas plantas e em quantidades muito baixas em comparação aos tocoferóis, que são apresentados na Figura 5 (UEDA e IGARASHI, 1990; EITENMILLER e LANDEN-JUNIOR., 1999). A atividade biológica dos oito homólogos varia de acordo com a posição e número dos grupos metila no anel cromanol e pela configuração assimétrica dos carbonos na cadeia lateral (EITENMILLER, 1997).

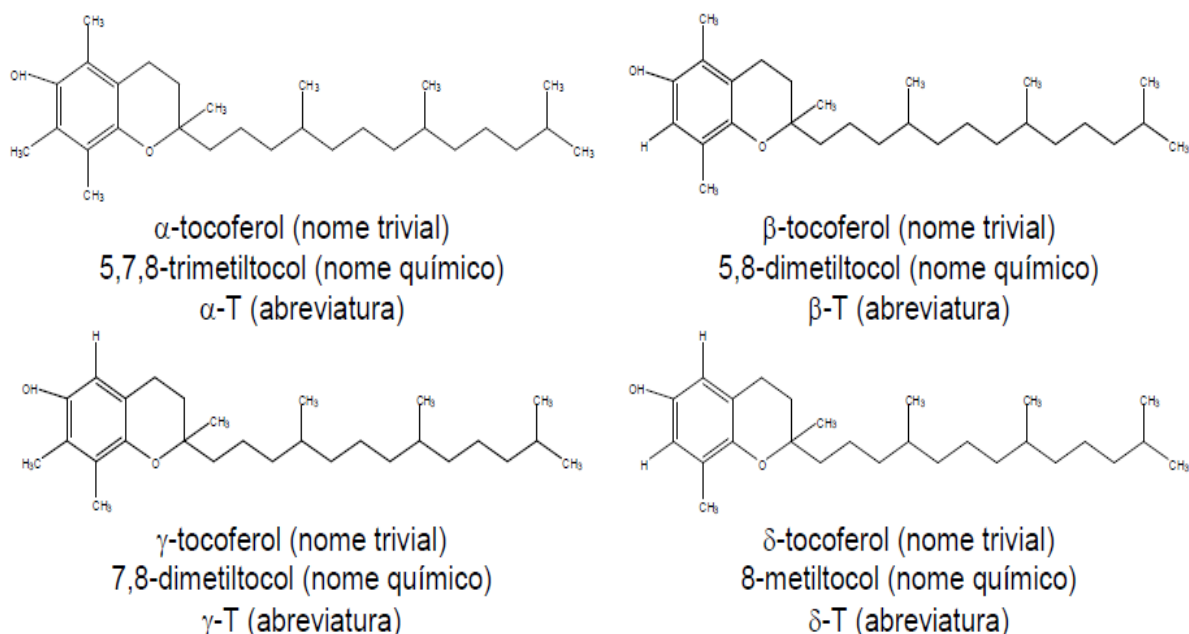


Figura 5. Estrutura dos isômeros de tocoferol.

Fonte: BENITES, 2008.

Na indústria cosmética e farmacêutica, a utilização dos tocoferóis varia desde a produção de xampus, cremes para pentear até a manufatura de tabletes vitamínicos. Já, em produtos alimentícios eles são empregados como suplemento de vitamina E, mas a principal aplicação dos tocoferóis é como antioxidante na indústria alimentícia (alimentos desidratados, óleos vegetais, pescados, massas, batatas fritas, entre outros), segundo ITO (2007).

As maiores perdas de tocoferóis do óleo durante o refino ocorrem durante a etapa de desodorização. Por isso, o DDOV é uma fonte natural de tocoferóis e fitoesteróis. Entre os vários tipos de óleos vegetais brutos (germe de trigo, canola, girassol, algodão e soja), o óleo de soja contém as maiores quantidades de tocoferóis. O DDOS é rico em tocoferóis totais, está disponível em abundância e pode ser usado como matéria-prima para a obtenção de tocoferóis (NAGESHA et al., 2003).

O tocoferol tem despertado o interesse dos consumidores em todo o mundo por prevenirem uma série de reações de oxidação no organismo humano. A oxidação é prejudicial ao homem, pois favorece o desenvolvimento de doenças (EITENMILLER e LANDEN-JUNIOR, 1999).

A oxidação lipídica é responsável por grande parte das alterações presentes durante o processamento, distribuição e armazenamento de alimentos. Tais alterações podem causar perda da qualidade nutricional, por exemplo, um alimento pode ter seus teores diminuídos, como vitaminas (A, D, E, K e C), ácidos graxos e aminoácidos essenciais (FERRARI, 1998).

Os antioxidantes artificiais mais utilizados pela indústria de alimentos para retardar e prevenir a deterioração oxidativa dos seus produtos são: BHT (butilhidroxitolueno), BHA (butilhidroxianisol), e TBHQ (tercbutilhidroquinona), e os tocoferóis. Este último, além de serem naturais, apresenta vantagens como: menor volatilidade, elevada solubilização em óleos e maior estabilidade térmica (POKORNY e KORCZAK, 2001).

2.4 PERDAS NA DESODORIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

Os compostos odoríferos removidos durante a desodorização dos óleos vegetais é muito pequena não excedendo 0,1% da massa do óleo (CARLSON, 1996). Para tanto, outras perdas consideradas indesejadas fazem parte da perda total tornando-a muito maior que a descrita por Carlson.

Destacam-se como perdas no processamento a degradação térmica e a oxidação de compostos e pigmentos, a hidratação de compostos com duplas ligações conjugadas, a hidrólise de triacilgliceróis (que gera acidez livre) e a vaporização de compostos desejáveis (nutracêuticos, antioxidantes e óleo neutro (MAZA et al., 1992).

As condições de operação estão diretamente ligadas as perdas totais no processo de desodorização, teores iniciais de ácidos graxos livres e insaponificáveis, e a composição da porção glicerídica, podendo ser divididas basicamente em duas frações: perdas por destilação (evaporação) ou por arraste mecânico, além das relacionadas à reações de degradação (CARLSON, 1996).

2.4.1 Perda de Óleo Neutro

Em geral, a porção glicerídica de óleos vegetais é menos volátil que os demais componentes, no entanto existe alguma perda por destilação. Por

terem uma massa molar menor, os mono e diacilgliceróis são mais voláteis que os triacilgliceróis e constituem grande parte deste total (CARLSON, 1996).

A perda de óleo neutro ocorre, principalmente, devido à similaridade na volatilidade de ácidos graxos de cadeia carbônica longa e monoacilgliceróis de cadeia carbônica curta, esta conclusão foi apresentada por Ceriani e Meirelles (2004a) na investigação da influência de diferentes combinações de variáveis de processamento sobre a acidez final e a perda de óleo neutro do óleo de coco.

Outra forma de perda do óleo neutro é através do arraste de partículas de óleo pelo vapor. O arraste mecânico depende da quantidade de energia cinética atravessando a superfície do óleo, suficiente para carregar gotas de líquido até a saída do equipamento (CARLSON, 1996). Ainda, as perdas de óleo neutro por arraste mecânico são altamente indesejáveis nos processos de desodorização, principalmente porque podem ser evitadas com um projeto apropriado do equipamento.

Os desodorizadores atuais possuem sistemas eficientes para se evitar perdas por arraste, reduzindo-as à valores entre 0,1 e 0,2% (SCHWARZ, 2000a).

2.4.2 Degradação Térmica e Oxidação

Simultaneamente à remoção de compostos indesejáveis, existe uma perda inevitável de outros componentes por degradação durante a desodorização. De fato, estes dois processos geram grandes mudanças nos óleos vegetais em decorrência do emprego de elevadas temperaturas e baixas pressões (SCHWARZ, 2000a).

A presença de insaturações, oxigênio dissolvido e água, em conjunto com as drásticas condições de processo empregadas, tornam o óleo uma mistura passível de sofrer reações de degradação, tanto térmica como por oxidação. A hidrólise de acilgliceróis e a isomerização de ácidos graxos polinsaturados são exemplos de reações de degradação térmica (BENSON, 1960).

2.4.3 Isomerização cis-trans

Os óleos vegetais são importantes fontes de triacilgliceróis que por sua vez são classificados em saturados, monoinsaturados e polinsaturados, de acordo com o número de insaturações em seus ácidos graxos, sendo a configuração *cis* a mais predominante (SWERN, 1964).

A configuração *trans*. gera diferenças nas propriedades físicas do ácido graxo, entre elas o aumento do ponto de fusão, maior resistência à oxidação e maior similaridade do mesmo com ácidos graxos saturados (CERIANI, 2005).

Os ácidos graxos insaturados de conformação *trans*. são considerados como substâncias com efeito indesejável sobre o nível do colesterol HDL (colesterol “ruim”) no sangue (ANVISA, 2005). Um dos parâmetros de qualidade em países europeus para óleos vegetais refinados comestíveis é que o teor de ácidos graxos *trans*. deve ser inferior a 1% (SCHWARZ, 2000a).

O principal fator que afeta a taxa de reação de isomerização, e conseqüentemente, o teor de ácidos graxos (AG) *trans* no óleo refinado é, sem dúvida, a temperatura na etapa de desodorização, uma vez que esta reação não ocorre em etapas procedentes e os valores iniciais de AG polinsaturados de conformação *trans* no óleo bruto podem aumentar consideravelmente no óleo refinado (SCHWARZ, 2000a).

2.4.4 Hidrólise

Hidrólise é a reação de óleos e gorduras com água. A umidade promove a decomposição dos triacilgliceróis em ácidos graxos livres, mono e diacilgliceróis, o que resulta no aumento das perdas durante o processo de refino. Parte da hidrólise ocorre devido ao armazenamento e ao manejo impróprio do óleo vegetal (CARLSON, 1996).

Para Carlson (1996) a reação de hidrólise é tão importante que, na fase final de processos de desacidificação por via física, chega a igualar a volatilização de ácidos graxos. No processo de desodorização, a acidez final do óleo não é inferior à 0,005% devido à hidrólise do óleo causada pelo vapor de arraste.

2.5 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

A simulação computacional é uma excelente ferramenta que permite prever comportamentos de processo em diversas condições operacionais. No processamento de óleo vegetal, a simulação possibilita fazer ajustes de entrada, de condições de operação e de projeto do equipamento, variações estas que seriam indesejáveis à rentabilidade do processo quando testadas em escala industrial (ANTONIOSI et. al, 1995).

Walsh et. al. (1998) relataram que este tipo de ferramenta é muito importante quando se trata de otimizar processos complexos, que envolve um grande número de variáveis. Ceriani (2005) comentou sobre a empregabilidade da simulação computacional em processos industriais e mais especificamente na desacidificação por via física e desodorização de óleos vegetais para processo em batelada ou contínuo.

2.5.1 Sistemas Multicomponentes

O desodorizador é um equipamento utilizado para separação física dos componentes indesejáveis do óleo de soja. Este equipamento pode ser comparado com uma coluna de separação multi-estágio para avaliação do sistema.

Este tipo de coluna com sistemas multicomponentes constituem um processo cuja simulação envolve a solução de sistemas de equações não lineares de elevada dimensão (NAPHTALI e SANDHOLM, 1971).

Ceriani (2005) define que o elemento básico para modelar este tipo de processo é considerar os estágios como estágio de equilíbrio. Admitindo um estágio de equilíbrio genérico n (vide Figura 6).

- Uma alimentação, F_n , cuja composição z_i , temperatura T_n e pressão P_n são conhecidas;
- Duas entradas: uma corrente de vapor vinda do estágio inferior ($n-1$), com uma vazão molar V_{n-1} , uma composição $y_{i,n-1}$ e à temperatura T_{n-1} e pressão P_{n-1} ; uma corrente de líquido proveniente do estágio $n+1$, com uma vazão molar L_{n+1} , uma composição $x_{i,n+1}$ e à temperatura T_{n+1} e pressão P_{n+1} .

- Duas saídas: uma corrente de vapor para o estágio seguinte ($n+1$), com uma vazão molar V_n , uma composição $y_{i,n}$ e à temperatura T_n e pressão P_n ; uma corrente de líquido para o estágio anterior ($n-1$), com uma vazão molar L_n , uma composição $x_{i,n}$ e à temperatura T_n e pressão P_n .
- Troca de calor do estágio com o exterior Q_n .

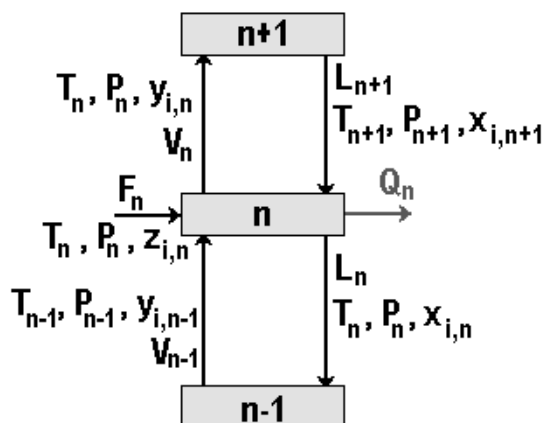


Figura 6. Estágio de equilíbrio de sistema multicomponente.

Fonte: CERIANI, 2005.

Para este mesmo estágio de equilíbrio, Naphtali e Sandholm (1971) sugerem um método de cálculo de separação multicomponente por linearização. Neste método, a técnica de particionamento de matrizes é empregada devido à elevada esparsidade da matriz resultante em sistemas formados pela cascata de n estágios.

Para cada estágio n da coluna tem-se um sistema formado por $(2m+1)$ equações, onde m representa o número de componentes e, assim, os balanços de massa, energia e a condição de equilíbrio do estágio genérico n são relativos apenas aos estágios $n-1$ e $n+1$. Desta forma, a matriz Jacobiana $\left(\frac{dF}{dX}\right)$ formada é altamente esparsa e de estrutura tridiagonal, características estas que facilitam sua resolução pelo método de Newton-Raphson.

As vantagens deste algoritmo são enumeradas abaixo:

1. A volatilidade de cada um dos componentes não afeta a convergência do método;
2. A presença de soluções não-ideais é considerada e não afeta o modelo;
3. A eficiência dos pratos (eficiência de Murphree) pode ser levada em conta de forma rigorosa;

4. A quantidade de alimentações e saídas laterais é ilimitada;
5. O método é baseado na linearização das equações, acelerando a convergência conforme se aproxima da solução.

2.5.2 Eficiência de Murphree

No processo de desodorização do óleo de soja, a fase líquida e vapor está em perfeita mistura dentro dos estágios do equipamento. Para balancear energeticamente este sistema, a aplicação da eficiência de Murphree no processo de separação é dada para relacionar a transferência de massa de um componente (CERIANI, 2005).

Ludwig (1995) estima a eficiência de Murphree (η) pelas equações de Macfarland et. al. (1972), que ajustou 806 pontos experimentais de sistemas binários à apenas duas equações de correlação da eficiência, sendo ambas em funções adimensionais N_{DG} (número de tensão superficial), N_{Re} (número de Reynolds) e N_{Sc} (número de Schmidt).

$$\eta = 7,0 \cdot (N_{DG})^{0,14} \cdot (N_{Sc})^{0,25} \cdot (N_{Re})^{0,08} \quad (1)$$

$$\eta = 6,8 \cdot (N_{Re} \cdot N_{Sc})^{0,1} \cdot (N_{DG} \cdot N_{Sc})^{0,115} \quad (2)$$

Estes números adimensionais estão definidos como (LUDWIG, 1995):

$$N_{DG} = 28572,06 \cdot \frac{\sigma_L}{\mu_L \cdot U_{VN}} \quad (3)$$

$$N_{Sc} = \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_{LK}} \quad (4)$$

$$N_{Re} = \frac{\rho_V \cdot U_{VN} \cdot h_W}{\mu_L} \quad (5)$$

Sendo:

σ_L = tensão superficial do líquido (dinas/cm);

μ_L = viscosidade do líquido (lb/h.ft);

U_{VN} = Velocidade de vapor (ft/h);

ρ_L = Densidade do líquido (lb/ft³);

h_W = Altura da barreira de saída;

D_{LK} = Difusividade do componente mais volátil na fase líquida.

A primeira equação apresentou um desvio médio de 13,2% enquanto a segunda equação teve desvio médio de 10,6%, o que pode ser considerado tão precisa quanto outras metodologias mais complicadas (MACFARLAND, et al., 1972).

Outro método que permite o cálculo da eficiência de Murphree é descrito pelo método AIChE (*American Institute of Chemical Engineering*). Este método recomendado pelo *The Distillation Subcommittee of The American Institute of Chemical Engineering* mostra uma desvantagem em relação ao método de Ludwig (1995) pelo fato de relacionar uma grande quantidade de dados de projeto dos pratos, necessário para os cálculos (CERIANI, 2005).

2.5.3 Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)

O processamento de óleos vegetais, mais especificamente a desodorização do óleo de soja, envolve processo de contato líquido-vapor.

O conhecimento do equilíbrio de fases deste tipo de sistema sugere a escolha de métodos e/ou equações de predição das propriedades físicas da mistura para um bom desenvolvimento e planejamento da pesquisa (FREDENSLUND et al., 1977).

Reid et. al. (1987) define o equilíbrio de fases como um sistema de duas fases homogêneas diferentes em equilíbrio, com temperatura, pressão e fugacidade dos componentes das fases iguais.

Ceriani e Meirelles (2004c) define uma constante de equilíbrio (k_i) como parâmetro chave na análise, está constante expressa o equilíbrio líquido-vapor (ELV) encontrado em cada estágio, a qual considera a não idealidade das fases vapor e líquido. A aproximação termodinâmica do ELV é mostrada abaixo:

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i f_i^0}{P \cdot \phi_i} \quad (6)$$

Onde:

$$f_i^0 = P_i^{vp} \cdot \phi_i^{sat} \cdot \exp\left(\frac{V_i^L \cdot (P - P_i^{vp})}{R \cdot T}\right) \quad (7)$$

Sendo:

k_i = valor k da espécie i $\left(\frac{y_i}{x_i}\right)$;

f_i^0 = fugacidade no estado padrão da espécie i pura na T e P do sistema;

x_i e y_i = frações molares do componente i nas fases: líquido e vapor, respectivamente;

P = pressão total;

R = constante dos gases ideais;

T = temperatura absoluta do sistema;

P_i^{vp} = pressão de vapor do componente i puro na temperatura do sistema;

ϕ_i^{sat} = coeficiente de fugacidade do componente i puro;

γ_i = coeficiente de atividade do componente i na fase líquida;

ϕ_i = coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor;

V_i^L = volume molar no estado de líquido saturado pelo componente i ;

Os coeficientes de fugacidade são calculada pela equação virial truncada no segundo termo combinada com as regras de mistura, o parâmetro V_i^L pode ser estimado a partir do método de Rackett (REID et al., 1987). Já os coeficientes de atividade podem ser determinados utilizando-se métodos de contribuição de grupos (FREDENSLUND et al., 1977).

O termo exponencial da equação 7 é denominado fator de Poynting:

$$POY = \exp\left(\frac{V_i^L \cdot (P - P_i^{vp})}{R \cdot T}\right) \quad (8)$$

Quando aplicado em análises de misturas óleo-solvente pode ser considerada igual a um, assim como o coeficiente de fugacidade da espécie i na fase vapor (CERIANI e MEIRELLES, 2004b).

2.6 CONCLUSÃO DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica proporcionou um aprofundamento teórico do processamento do óleo de soja, assim como a composição do óleo e suas perdas. Não foi possível identificar na literatura um conhecimento vasto sobre a desodorização contínua do óleo de soja, mais especificamente, os modelos matemáticos utilizados para simular a condição ótima de operação, visando obter a concentração de tocoferóis no destilado.

3. DESENVOLVIMENTO DO MODELO

3.1 COMPOSIÇÃO DAS CORRENTES

Uma vez que esta pesquisa visa obter as condições ótimas de operação no desodorizador para concentrar tocoferóis no destilado de soja (DDOS), analisar o comportamento dos principais componentes graxos das correntes de alimentação e saída, se fez necessário para atingir o objetivo proposto.

Presumiu-se que o óleo de soja contenha como principais componentes graxos o triacilgliceróis (TAG), diacilgliceróis (DAG), monoacilgliceróis (MAG), ácidos graxos livres (AGL) e tocoferol (TOC).

Estes componentes foram estimados a partir das composições de ácidos graxos dada por Firestone (1999) para o óleo de soja:

Tabela 3: Compostos graxos do óleo de soja.

Composto Graxo	Abreviação	Massa (%)
Palmítico	P	9,7
Esteárico	S	5,4
Oleico	O	25,0
Linoléico	Li	52,4
Linolênico	Ln	5,5
Araquídico	A	0,6
Gadoleico	G	0,2
Gadolênico	Gn	0,1
Behênico	Be	0,7
Erúcico	E	0,2
Linocérico	Lg	0,2

Fonte: Firestone, 1999.

3.1.1 Combinação dos Grupos

Utilizou-se neste trabalho para o cálculo das propriedades físicas da mistura modelos preditivos tais com a contribuição de grupos. Para isto, a identificação e divisão dos compostos da mistura em grupos usuais foram fundamentais para encontrar os valores destas propriedades.

3.1.1.1 Combinação dos Acilgliceróis

A partir da composição mássica em ácidos graxos (AG) de óleos vegetais e seus respectivos pesos moleculares, é possível determinar sua composição provável em TAG, baseando-se no método estatístico sugerido por ANTONIOSI FILHO et al. (1995).

Este método estatístico se baseia nas teorias da distribuição “casual” e “1,3-casual 2-casual”. A teoria da distribuição “casual” estabelece que os AG se encontrem distribuída ao acaso, estatisticamente, entre as três posições da molécula do glicerol.

A distribuição de composição para o grupo TAG foi estimada através de uma análise estatística que considera a hidrólise lipídica. Esta análise considera a porcentagem de AGL presente no óleo e a chance de ocorrer combinações de três destas moléculas de glicerol. Assim como em Ceriani e Meirelles 2004b, estas combinações se apresentam como:

Tabela 4. Estimativa de grupos usuais do TAG.

TAG					
Grupo	% massa	Grupo	% massa	Grupo	% massa
POP	0,78	POLi	9,16	LiLiG	0,4
POS	0,82	SOLi	6,75	LiLiE	0,32
SOS	0,31	OLiA	0,72	LiLnLg	0,06
POBe	0,15	OLiBe	0,66	PLnLn	0,1
POLg	0,1	OLiLg	0,31	LiLiLi	16,29
PLiP	1,44	PLiLi	9,28	LiLiGn	0,13
POO	3,94	OOLi	15,41	LiLiLn	4,21
SOO	1,86	LiLiA	0,77	LiLnLn	0,44
PLiBe	0,46	LiLiBe	0,77		
OObE	0,36	LiLiLg	0,3		
OOLg	0,14	PLiLn	1,84		
PLnP	0,16	OLiLi	21,56		

Fonte: Ceriani e Meirelles, 2004b.

Ainda segundo os autores, a composição em DAG e MAG foi obtida a partir da estimativa da composição de TAG da seguinte forma: Cada TAG foi

quebrado em 1,2 e 1,3 DAG; cada DAG foi dividido em MAG de acordo com as relações estequiométricas dos componentes prévios conforme tabela abaixo:

Tabela 5. Estimativa de grupos usuais do DAG e MAG.

DAG				MAG	
Comb.	%massa	Comb.	%massa	Comb.	%massa
PP	1,25	LiBe	0,43	P	13,1
OS	0,44	LiLg	0,2	S	3,33
SS	0,17	PLn	1,18	O	31,59
PLg	0,06	OLi	32,62	Li	48,42
PO	5,91	LiG	0,22	Ln	2
SO	5,86	LiE	0,18	A	0,6
AO	0,73	LiLi	21,33	G	0,11
OBe	0,57	LiLg	0,07	Gn	0,03
OLg	0,08	LiLn	2,79	Be	0,53
PLi	16,85			E	0,1
OO	8,63			Lg	0,19
LiA	0,43				

Fonte: Ceriani e Meirelles, 2004b.

De acordo com as combinações acima para os acilgliceróis, encontrou-se a partir da fórmula molecular de cada componente a massa molar para cada grupo usual:

Tabela 6. Distribuição da massa molar das combinações TAG.

TAG							
Comb.	%massa	Fórmula	MM (g/mol)	Comb.	% massa	Fórmula	MM (g/mol)
POP	0,78	C ₅₃ H ₁₀₀ O ₆	832	OLiLg	0,31	C ₆₃ H ₁₁₆ O ₆	968
POS	0,82	C ₅₅ H ₁₀₄ O ₆	860	PLiLi	9,28	C ₅₅ H ₉₈ O ₆	854
SOS	0,31	C ₅₇ H ₁₀₈ O ₆	888	OOLi	15,41	C ₅₇ H ₁₀₂ O ₆	882
POBe	0,15	C ₅₉ H ₁₁₂ O ₆	916	LiLiA	0,77	C ₅₉ H ₁₀₆ O ₆	910
POLg	0,1	C ₆₁ H ₁₁₆ O ₆	944	LiLiBe	0,77	C ₆₁ H ₁₁₀ O ₆	938
PLiP	1,44	C ₅₃ H ₉₈ O ₆	830	LiLiLg	0,3	C ₆₃ H ₁₁₄ O ₆	966
POO	3,94	C ₅₅ H ₁₀₂ O ₆	858	PLiLn	1,84	C ₅₅ H ₉₆ O ₆	852
SOO	1,86	C ₅₇ H ₁₀₆ O ₆	886	OLiLi	21,56	C ₅₇ H ₁₀₀ O ₆	880
PLiBe	0,46	C ₅₉ H ₁₁₀ O ₆	914	LiLiG	0,4	C ₅₉ H ₁₀₄ O ₆	908
OOLi	0,36	C ₆₁ H ₁₁₄ O ₆	942	LiLiE	0,32	C ₆₁ H ₁₀₈ O ₆	936
OOLg	0,14	C ₆₃ H ₁₁₈ O ₆	970	LiLnLg	0,06	C ₆₃ H ₁₁₂ O ₆	964
PLnP	0,16	C ₅₃ H ₉₆ O ₆	828	PLnLn	0,1	C ₅₅ H ₉₄ O ₆	850
POLi	9,16	C ₅₅ H ₁₀₀ O ₆	856	LiLiLi	16,29	C ₅₇ H ₉₈ O ₆	878
SOLi	6,75	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	884	LiLiGn	0,13	C ₅₉ H ₁₀₂ O ₆	906
OLiA	0,72	C ₅₉ H ₁₀₈ O ₆	912	LiLiLn	4,21	C ₅₇ H ₉₆ O ₆	876
OLiBe	0,66	C ₆₁ H ₁₁₂ O ₆	940	LiLnLn	0,44	C ₅₇ H ₉₄ O ₆	874

O mesmo processo foi realizado para os grupos DAG e MAG.

Tabela 7. Distribuição da massa molar das combinações DAG e MAG.

DAG				MAG							
Comb.	% Massa	Fórmula	MM (g/mol)	Comb.	% massa	Fórmula	MM (g/mol)	Comb.	% massa	Fórmula	MM (g/mol)
PP	1,25	C ₃₅ H ₆₈ O ₅	568	LiBe	0,43	C ₄₃ H ₈₀ O ₅	676	P	13,1	C ₁₉ H ₃₈ O ₄	330
PS	0,44	C ₃₇ H ₇₂ O ₅	596	LiLg	0,2	C ₄₅ H ₈₄ O ₅	704	S	3,33	C ₂₁ H ₄₂ O ₄	358
SS	0,17	C ₃₉ H ₇₆ O ₅	624	PLn	1,18	C ₃₇ H ₆₆ O ₅	590	O	31,59	C ₂₁ H ₄₀ O ₄	356
PLg	0,06	C ₄₃ H ₈₄ O ₅	680	OLi	32,62	C ₃₉ H ₇₀ O ₅	618	Li	48,42	C ₂₁ H ₃₈ O ₄	354
PO	5,91	C ₃₇ H ₇₀ O ₅	594	LiG	0,22	C ₄₁ H ₇₄ O ₅	646	Ln	2	C ₂₁ H ₃₆ O ₄	352
SO	5,86	C ₃₉ H ₇₄ O ₅	622	LiE	0,18	C ₄₃ H ₇₈ O ₅	674	A	0,6	C ₂₃ H ₄₆ O ₄	386
AO	0,73	C ₄₁ H ₇₈ O ₅	650	LiLi	21,33	C ₃₉ H ₆₈ O ₅	616	G	0,11	C ₂₃ H ₄₄ O ₄	384
OBe	0,57	C ₄₃ H ₈₂ O ₅	678	LiLg	0,07	C ₄₅ H ₈₄ O ₅	644	Gn	0,03	C ₂₃ H ₄₂ O ₄	382
OLg	0,08	C ₄₅ H ₈₆ O ₅	706	LiLn	2,79	C ₃₆ H ₆₆ O ₅	614	Be	0,53	C ₂₅ H ₅₀ O ₄	414
PLi	16,85	C ₃₇ H ₆₈ O ₅	592					E	0,1	C ₂₅ H ₄₈ O ₄	412
OO	8,63	C ₃₉ H ₇₂ O ₅	620					Lg	0,19	C ₂₇ H ₅₄ O ₄	442
LiA	0,43	C ₄₁ H ₇₆ O ₅	648								

O cálculo para encontrar a massa molar de cada composição dos acilgliceróis (TAG, DAG e MAG) foi realizado multiplicando-se a porcentagem pelo peso molecular de cada combinação do composto, sendo a soma deles o resultado do grupo usual como se segue na Tabela 8.

Tabela 8: Massas molares dos acilgliceróis.

MM_{ACILGLICERÓIS}(g/mol)	
MM _{TAG} =	875,66
MM _{DAG} =	612,44
MM _{MAG} =	352,36

3.1.1.2 Combinação dos Ácidos Graxos Livres e Tocoferóis

O grupo usual para o ácido graxo livre (AGL) assim como a massa molar total do composto foram encontradas utilizando-se das composições preditas por Firestone (1999).

Tabela 9: Massa molar dos ácidos graxos do óleo de soja.

AGL			
Ácido	% massa	Fórmula	MM (g/mol)
P	9,7	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256
S	5,4	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284
O	25	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282
Li	52,4	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280
Ln	5,5	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278
A	0,6	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312
G	0,2	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310
Gn	0,1	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	308
Be	0,7	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340
E	0,2	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	338
Lg	0,2	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368

Fonte: Firestone, 1999.

Já para encontrar a massa molar do composto tocoferol (TOC), Maza (1992), definiu a formula deste composto como C₂₉H₅₀O₂, tomando como base o composto puro. Assim, temos o peso molecular do ácido graxo livre e tocoferol como segue na Tabela 10.

Tabela 10. Massa molar do ácido graxo livre e tocoferol.

MM (g/mol)	
AGL	279,271
Tocoferol	430,001

3.1.2 Definição das Correntes

A presente pesquisa buscou analisar o comportamento dos componentes graxos durante o processo de desodorização, em particular, o comportamento do tocoferol no destilado. Diante disto, definiram-se as correntes e nomeou-as conforme conhecido no meio industrial como:

- ✓ Corrente (1) ou **alimentação**. É o óleo clarificado de alimentação do desodorizador, sua composição é o *input* do sistema;

- ✓ Corrente (2): ou **óleo refinado**. Esta corrente é o produto acabado na saída do equipamento, sua composição não pode variar devido a especificação do produto;
- ✓ Corrente (3): ou **DDOS**. É o destilado desodorizado do óleo de soja (DDOS), dentre as substâncias que compõe o destilado está o tocoferol, cujo sua concentração foi o objeto de estudo deste trabalho.

3.2 MODELAGEM DO DESODORIZADOR

3.2.1 Modelagem Matemática

A modelagem do desodorizador contínuo de óleo de soja teve como base o trabalho realizado por Ceriani e Meirelles (2004b), que por sua vez fundamentou-se no método descrito por Naphtali e Sandholm (1971) para uma coluna *stripping* multicomponente.

Utilizou-se o método de cálculo de separação multicomponente por linearização sugerido por Naphtali e Sandholm (1971) para modelar matematicamente o processo em regime estacionário. Uma simplificação deste método foi desenvolvida como objetivo principal deste trabalho.

Esta simplificação, basicamente consistiu-se em considerar o equipamento como um único sistema, ou seja, os cinco estágios do desodorizador foi transformado em apenas um ($n = 1$), diferente do que foi feito pelos autores supracitados. Outro fator relevante do modelo proposto foi desconsiderar as interações termodinâmicas entre os estágios e sim, somente a influência destas propriedades nas correntes de saída. Para tanto, o elemento básico da modelagem é o estágio de equilíbrio que admite:

- uma alimentação, F , cuja temperatura T pressão P são conhecidas;
- uma entrada: uma corrente de líquido com uma vazão mássica L , composição x_i , temperatura T pressão P ;
- duas saídas: uma corrente de vapor com uma vazão mássica V , composição y_i , temperatura T pressão P ; uma corrente de líquido com uma vazão mássica L , composição x_i , temperatura T_e pressão P .

Abaixo, na Figura 7 está representada a modelagem simplificada do design contínuo de estágios descritos por Naphtali e Sandholm (1971) para uma coluna stripping multicomponente:

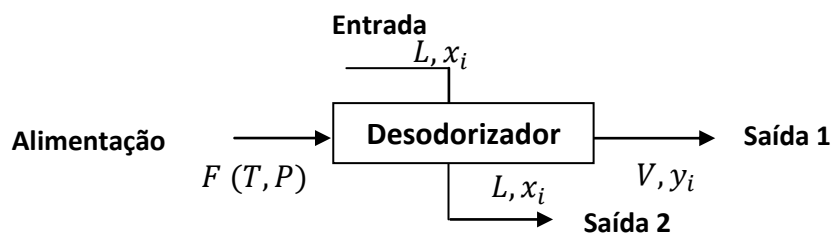


Figura 7. Modelagem simplificada do desodorizador contínuo de soja.

3.2.1.1 Padrão de Fluxos

Ceriani e Meirelles (2004b) definem dois padrões de fluxos relevantes encontrados na desodorização comercial: corrente cruzada e contracorrente. De acordo com as características dos equipamentos estudados, os balanços de massa e energia foram desenvolvidos em padrão de fluxo corrente cruzada, a qual implica que as direções do fluxo de óleo e vapor se cruzam.

3.2.1.2 Balanços e Equação de Equilíbrio

Para desenvolver o balanço geral do sistema, foram aplicados os balanço de massa (M_i), balanço de energia (E) e equação de equilíbrio (Q_i) para cada corrente e sua composição assim como descrito em Ceriani e Meirelles (2004b). Para isso, admitiu-se que este sistema opere em regime estacionário e sem reações químicas.

Considerando que $l_i = L \cdot x_i$ e $v_i = V \cdot y_i$, logo, temos os respectivos balanços e equações de equilíbrio para o componente i :

$$M_i = l_i + v_i + V \cdot e \cdot \frac{l_i}{L} - l_i - F_i = 0 \quad (9)$$

$$E = h + H + V \cdot e \cdot \frac{h}{L} - h_0 - H_f = 0 \quad (10)$$

$$Q_i = \eta \cdot K_i \cdot V \cdot \frac{l_i}{L} - v_i = 0 \quad (11)$$

Sendo:

i : componente;

l_i : vazão mássica de líquido do componente i (kg/h);

v_i : vazão mássica de voláteis do componente i (kg/h);

V : vazão mássica total de voláteis (kg/h);

H : entalpia da fase vapor (kJ/h);

h : entalpia da fase líquida (kJ/h);

H_f : entalpia da alimentação de vapor (J/h);

L : vazão mássica total de líquido (kg/h);

F_i : vazão da alimentação do vapor i (kg/h);

x_i : fração do componente i na fase líquida;

y_i : fração do componente i na fase volátil;

e : arraste mecânico.

3.2.1.2.1 Balanço de Massa

Na Figura 7, o sistema que representa o desodorizador industrial tem uma corrente de alimentação (F), é o vapor *stripper* da coluna, o qual tem como principal função agitar o óleo de soja nos pratos dos equipamentos para que os ácidos graxos se desprendam e volatilizem.

Esta vazão de vapor d'água não foi considerada no balanço de massa (M_i), uma vez que esta corrente atua apenas como agente de arraste e fonte de energia para o óleo de soja não misturando ao produto.

Assim, o balanço de massa foi desenvolvido apenas para os componentes acilglicerídeos (TAG, DAG e MAG), ácidos graxos livres (AGL) e tocoferóis (TOC) tanto na fase líquida (x) quanto na fase volátil (y).

3.2.1.2.2 Balanço de Energia

Apesar de o desodorizador ter cinco estágios, o modelo simplificado proposto não apenas traz estes estágios para um único somente, como também considera o aquecimento do óleo externamente ao equipamento.

A variável temperatura tratada no trabalho como um dos parâmetros de processamento é elevado em um compartimento individual que troca calor de forma indireta com vapor superaquecido anexo ao desodorizador.

Para efeito do balanço energético (E), esta fonte de calor externa não é considerada dentro do sistema e sim, como uma variável da corrente de entrada (L_o), assim como a pressão (P) e composição (i).

De acordo com Ceriani (2005), o balanço de energia foi desenvolvido por estágio e não por componente (i) e como o balanço de massa e a equação de equilíbrio. Neste caso, como o numero de estágio $n = 1$, o balanço representa o sistema todo.

O cálculo da entalpia total é a soma do valor entálpico de cada componente em sua fase, tal como:

$$h = \sum(l_i \cdot Cpl_i \cdot T) \quad (12)$$

$$H = \sum v_i \cdot (Cpv \cdot T + Hvap_i) \quad (13)$$

Onde:

H : entalpia da fase vapor (kJ/h);

h : entalpia da fase líquida (kJ/h);

l_i : vazão mássica do componente i na fase líquida (kg/h);

v_i : vazão mássica do componente i na corrente volátil (kg/h);

T : temperatura da corrente (K);

Cpl_i : calor específico do líquido do componente i (kJ/kgK);

Cpv : calor específico do vapor do componente i (kJ/kgK);

$Hvap_i$: entalpia de vaporização do componente i .

No cálculo da entalpia total dos voláteis (H), soma-se a entalpia de vaporização de cada componente e, ao seu resultado, a entalpia do vapor de alimentação (F).

3.2.1.2.3 Equação de Equilíbrio

No processamento do óleo de soja, o contato líquido-vapor é inerente às etapas de desodorização que são mais comumente conhecidas como *stripping*.

Assim como em Ceriani e Meirelles (2004b) e em Naphtali e Sandholm (1971), o equipamento foi modelado considerando o equilíbrio entre as fases, neste caso, o sistema todo está em equilíbrio com duas fases homogêneas diferentes, líquido e vapor.

3.2.1.3 Estimativa da Eficiência de Murphree

A eficiência de Murphree (η) foi introduzida no balanço de equilíbrio como medida de eficiência de transferência de massa para o componente i considerando que tanto a fase líquida quanto a vapor são misturas perfeitas durante o processo de separação líquido-vapor.

A eficiência foi estimada pelas equações descritas de Ludwig (1995) como:

$$\eta = 7,0 \cdot (N_{DG})^{0,14} \cdot (N_{Sc})^{0,25} \cdot (N_{Re})^{0,08} \quad (14)$$

$$\eta = 6,8 \cdot (N_{Re} \cdot N_{Sc})^{0,1} \cdot (N_{DG} \cdot N_{Sc})^{0,115} \quad (15)$$

Para encontrar os dados, alguns foram estimados com o auxílio do software *AspenHysys*[®] usando o modelo de contribuição de grupos UNIFAC e os outros obtidos direto do projeto do equipamento tal como resumido abaixo na Tabela 11.

Tabela 11. Dados obtidos a partir do UNIFAC utilizando o Hysys, e dados de projeto.

μ_L	16,8756	lb/ft.h	<i>Hysys</i>
U_{VN}	6,6	ft/s	Projeto do Equipamento
ρ_L	58,89	lb/ft ³	<i>Hysys</i>
ρ_V	0,0015719	lb/ft ³	<i>Hysys</i>
h_w	4,0026	ft	Projeto do Equipamento
σ_L	1E-14	dinas/cm	<i>Hysys</i>

Já, para o cálculo da difusividade foi utilizada a equação de Wilke e Chang (1955) proposta para os não eletrólitos em solução infinitamente diluída.

$$\frac{D_{AB}}{T} \mu_B = \frac{7,4 \times 10^{-8} \cdot (\phi_B M_B)^{1/2}}{V_A^{0,6}} \quad (16)$$

O parâmetro de associação entre o AG e o TAG será considerado $\phi=1$, pois tanto soluto quanto solvente possuem características semelhantes com relação à mistura.

Os valores encontrados respectivamente para η foram 0,41 e 0,39. No entanto, para efeito de comparação dos resultados finais do destilado com o trabalho de referência, a eficiência de Murphree aplicada no balanço foi $\eta=0,5$ assim como utilizado por Ceriani e Meirelles (2004b), para fluxo em corrente cruzada.

3.2.1.4 Estimativa de Arraste Mecânico

A introdução do termo de arraste (e) nos balanços de massa e entalpia representa o arraste mecânico do óleo no transporte das gotículas de óleo no vapor ascendente da superfície livre para a saída do equipamento. No mesmo sentido da eficiência de Murphree, foi aplicado nos balanços $e = 0,4324$ conforme utilizado por Ceriani e Meirelles (2004b).

3.2.1.5 Algoritmo para Solução do Problema

O sistema de equação montado com os balanços envolve a solução de sistemas de equações não lineares de elevada dimensão. Para isto, um procedimento iterativo de Newton-Raphson modificado é usado para modelar matematicamente.

Este procedimento iterativo é uma convergência simultânea até que os valores reais dos componentes líquido (l_i) e vapor (v_i) do fluxo mássico e a temperatura sejam encontrados. O método de Newton-Raphson modificado para a solução de sistemas de equações não lineares é dado por:

$$-F(x^m) = J(x^m) \cdot \Delta x^{m+1} \quad (17)$$

Sendo:

m : numero de iterações;

J : matriz jacobiana;

Δx : termo residual.

O termo residual (Δx) é a correção calculada, do qual é adicionado a \bar{x}^m para obter o novo valor variáveis \bar{x}^{m+1} , é uma aproximação da correção necessária.

$$x^{m+1} = x^m + \Delta x^{m+1} \quad (18)$$

Este procedimento foi escolhido para resolver as equações não lineares descrita nos balanços, pois esse método é baseado na linearização das equações, as quais se tornam mais corretas conforme se aproxima da solução. Assim, quando os valores das variáveis se tornam mais corretos, a convergência para o valor final é acelerada.

As variáveis e as equações foram agrupadas considerando o equipamento estudado como um único estágio (prato) sendo dado por:

$$X = \begin{bmatrix} v_{TAG} \\ v_{DAG} \\ v_{MAG} \\ v_{AGL} \\ v_{TOC} \\ T \\ l_{TAG} \\ l_{DAG} \\ l_{MAG} \\ l_{AGL} \\ l_{TOC} \end{bmatrix} \quad F = \begin{bmatrix} M_1 \\ M_2 \\ M_3 \\ M_4 \\ M_5 \\ E \\ Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \\ Q_4 \\ Q_5 \end{bmatrix}$$

Em que X é o vetor das variáveis e F é o vetor das funções.

3.2.1.5.1 Matriz Jacobiana

Para a execução do método iterativo, calcula-se a matriz Jacobiana onde:

$$J = \left(\frac{dF}{dX} \right) \quad (19)$$

Em que cada termo representa a derivada parcial das funções em relação às variáveis do sistema como se segue:

$$\left(\frac{dF}{dX} \right) = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial M_{TAG}}{\partial v_{TAG}} \right) & \left(\frac{\partial M_{TAG}}{\partial v_{DAG}} \right) & \left(\frac{\partial M_{TAG}}{\partial v_{MAG}} \right) & \left(\frac{\partial M_{TAG}}{\partial v_{AGL}} \right) & \left(\frac{\partial M_{TAG}}{\partial v_{TOC}} \right) & \left(\frac{\partial M_{TAG}}{\partial l_{TAG}} \right) & \left(\frac{\partial M_{TAG}}{\partial l_{DAG}} \right) & \left(\frac{\partial M_{TAG}}{\partial l_{MAG}} \right) & \left(\frac{\partial M_{TAG}}{\partial l_{AGL}} \right) & \left(\frac{\partial M_{TAG}}{\partial l_{TOC}} \right) & \left(\frac{\partial M_{TAG}}{\partial T} \right) \\ \left(\frac{\partial M_{DAG}}{\partial v_{TAG}} \right) & \left(\frac{\partial M_{DAG}}{\partial v_{DAG}} \right) & \left(\frac{\partial M_{DAG}}{\partial v_{MAG}} \right) & \left(\frac{\partial M_{DAG}}{\partial v_{AGL}} \right) & \left(\frac{\partial M_{DAG}}{\partial v_{TOC}} \right) & \left(\frac{\partial M_{DAG}}{\partial l_{TAG}} \right) & \left(\frac{\partial M_{DAG}}{\partial l_{DAG}} \right) & \left(\frac{\partial M_{DAG}}{\partial l_{MAG}} \right) & \left(\frac{\partial M_{DAG}}{\partial l_{AGL}} \right) & \left(\frac{\partial M_{DAG}}{\partial l_{TOC}} \right) & \left(\frac{\partial M_{DAG}}{\partial T} \right) \\ \left(\frac{\partial M_{MAG}}{\partial v_{TAG}} \right) & \left(\frac{\partial M_{MAG}}{\partial v_{DAG}} \right) & \left(\frac{\partial M_{MAG}}{\partial v_{MAG}} \right) & \left(\frac{\partial M_{MAG}}{\partial v_{AGL}} \right) & \left(\frac{\partial M_{MAG}}{\partial v_{TOC}} \right) & \left(\frac{\partial M_{MAG}}{\partial l_{TAG}} \right) & \left(\frac{\partial M_{MAG}}{\partial l_{DAG}} \right) & \left(\frac{\partial M_{MAG}}{\partial l_{MAG}} \right) & \left(\frac{\partial M_{MAG}}{\partial l_{AGL}} \right) & \left(\frac{\partial M_{MAG}}{\partial l_{TOC}} \right) & \left(\frac{\partial M_{MAG}}{\partial T} \right) \\ \left(\frac{\partial M_{AGL}}{\partial v_{TAG}} \right) & \left(\frac{\partial M_{AGL}}{\partial v_{DAG}} \right) & \left(\frac{\partial M_{AGL}}{\partial v_{MAG}} \right) & \left(\frac{\partial M_{AGL}}{\partial v_{AGL}} \right) & \left(\frac{\partial M_{AGL}}{\partial v_{TOC}} \right) & \left(\frac{\partial M_{AGL}}{\partial l_{TAG}} \right) & \left(\frac{\partial M_{AGL}}{\partial l_{DAG}} \right) & \left(\frac{\partial M_{AGL}}{\partial l_{MAG}} \right) & \left(\frac{\partial M_{AGL}}{\partial l_{AGL}} \right) & \left(\frac{\partial M_{AGL}}{\partial l_{TOC}} \right) & \left(\frac{\partial M_{AGL}}{\partial T} \right) \\ \left(\frac{\partial M_{TOC}}{\partial v_{TAG}} \right) & \left(\frac{\partial M_{TOC}}{\partial v_{DAG}} \right) & \left(\frac{\partial M_{TOC}}{\partial v_{MAG}} \right) & \left(\frac{\partial M_{TOC}}{\partial v_{AGL}} \right) & \left(\frac{\partial M_{TOC}}{\partial v_{TOC}} \right) & \left(\frac{\partial M_{TOC}}{\partial l_{TAG}} \right) & \left(\frac{\partial M_{TOC}}{\partial l_{DAG}} \right) & \left(\frac{\partial M_{TOC}}{\partial l_{MAG}} \right) & \left(\frac{\partial M_{TOC}}{\partial l_{AGL}} \right) & \left(\frac{\partial M_{TOC}}{\partial l_{TOC}} \right) & \left(\frac{\partial M_{TOC}}{\partial T} \right) \\ \left(\frac{\partial Q_{TAG}}{\partial v_{TAG}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{TAG}}{\partial v_{DAG}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{TAG}}{\partial v_{MAG}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{TAG}}{\partial v_{AGL}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{TAG}}{\partial v_{TOC}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{TAG}}{\partial l_{TAG}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{TAG}}{\partial l_{DAG}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{TAG}}{\partial l_{MAG}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{TAG}}{\partial l_{AGL}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{TAG}}{\partial l_{TOC}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{TAG}}{\partial T} \right) \\ \left(\frac{\partial Q_{DAG}}{\partial v_{TAG}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{DAG}}{\partial v_{DAG}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{DAG}}{\partial v_{MAG}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{DAG}}{\partial v_{AGL}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{DAG}}{\partial v_{TOC}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{DAG}}{\partial l_{TAG}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{DAG}}{\partial l_{DAG}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{DAG}}{\partial l_{MAG}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{DAG}}{\partial l_{AGL}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{DAG}}{\partial l_{TOC}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{DAG}}{\partial T} \right) \\ \left(\frac{\partial Q_{MAG}}{\partial v_{TAG}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{MAG}}{\partial v_{DAG}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{MAG}}{\partial v_{MAG}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{MAG}}{\partial v_{AGL}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{MAG}}{\partial v_{TOC}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{MAG}}{\partial l_{TAG}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{MAG}}{\partial l_{DAG}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{MAG}}{\partial l_{MAG}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{MAG}}{\partial l_{AGL}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{MAG}}{\partial l_{TOC}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{MAG}}{\partial T} \right) \\ \left(\frac{\partial Q_{AGL}}{\partial v_{TAG}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{AGL}}{\partial v_{DAG}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{AGL}}{\partial v_{MAG}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{AGL}}{\partial v_{AGL}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{AGL}}{\partial v_{TOC}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{AGL}}{\partial l_{TAG}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{AGL}}{\partial l_{DAG}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{AGL}}{\partial l_{MAG}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{AGL}}{\partial l_{AGL}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{AGL}}{\partial l_{TOC}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{AGL}}{\partial T} \right) \\ \left(\frac{\partial Q_{TOC}}{\partial v_{TAG}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{TOC}}{\partial v_{DAG}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{TOC}}{\partial v_{MAG}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{TOC}}{\partial v_{AGL}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{TOC}}{\partial v_{TOC}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{TOC}}{\partial l_{TAG}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{TOC}}{\partial l_{DAG}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{TOC}}{\partial l_{MAG}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{TOC}}{\partial l_{AGL}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{TOC}}{\partial l_{TOC}} \right) & \left(\frac{\partial Q_{TOC}}{\partial T} \right) \\ \left(\frac{\partial E}{\partial v_{TAG}} \right) & \left(\frac{\partial E}{\partial v_{DAG}} \right) & \left(\frac{\partial E}{\partial v_{MAG}} \right) & \left(\frac{\partial E}{\partial v_{AGL}} \right) & \left(\frac{\partial E}{\partial v_{TOC}} \right) & \left(\frac{\partial E}{\partial l_{TAG}} \right) & \left(\frac{\partial E}{\partial l_{DAG}} \right) & \left(\frac{\partial E}{\partial l_{MAG}} \right) & \left(\frac{\partial E}{\partial l_{AGL}} \right) & \left(\frac{\partial E}{\partial l_{TOC}} \right) & \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) \end{bmatrix}$$

Figura 8. Matriz das derivadas parciais das funções.

3.2.1.5.2 Método de Newton-Raphson Modificado

O método para resolução de sistemas não lineares é iterativo, isto é, a partir de um ponto inicial $x^{(0)}$, geram uma sequência $\{x^{(k)}\}$ de vetores que convergem para a solução e apenas param quando o critério de parada estabelecido foi atingido.

O método de Newton-Raphson Modificado, por ser o mais amplamente estudado e conhecido para resolver sistemas de equações não lineares, foi o escolhido para ser utilizado neste trabalho.

De maneira análoga ao método tradicional, o método de Newton-Raphson Modificado consiste em se tomar a cada iteração k a matriz $J(x^{(0)})$, em vez de $J(x^{(k)})$, desta forma, a matriz Jacobiana é avaliada apenas uma vez e, para todo k , o sistema linear a ser resolvido a cada iteração terá a mesma matriz de coeficientes.

A partir de uma aproximação inicial $x^{(0)}$, a sequência $\{x^{(k)}\}$ é gerada por meio de $x^{(k+1)} = x^{(k)} + s^{(k)}$, onde $s^{(k)}$ é a solução do sistema linear:

$$J(x^{(0)})s = -F(x^{(k)}) \quad (20)$$

3.2.2 Propriedades Termodinâmicas

Para um correto equacionamento dos balanços de energia e equação de equilíbrio, o conhecimento das propriedades termodinâmicas foi fundamental para o sucesso do trabalho. No cálculo do calor específico (C_p) e entalpia de vaporização (H_{vap}), métodos preditivos de propriedades físicas baseados no conceito de contribuição de grupos foram aplicados, isto deve-se ao fato do óleo de soja apresentar complexidade e diversidade nos compostos presentes na mistura.

3.2.2.1 Calor Específico

O balanço de energia (E) é aplicado ao modelo para equacionar o consumo energético do equipamento e também seus efeitos nas correntes. Para encontrar as entalpias de cada composição, é preciso conhecer antes as propriedades termodinâmicas diretamente envolvidas como o calor específico.

De maneira análoga ao trabalho de Reid et. al (1987) *apud* Ceriani e Meirelles (2004b), os calores específicos foram calculados como se apresenta a seguir:

3.2.2.1.1 Cálculo do Calor Específico do Líquido

O calor específico do líquido (C_p) baseia-se no princípio dos estados correspondente pelo método de Rowlinson-Bondi como se segue na equação:

$$\frac{c_p - c_p^0}{R} = 1,45 + 0,45 \cdot (1 - T_r)^{-1} + 0,25 \cdot w \cdot [17,11 + 25,2 \cdot (1 - T_r)^{1/3} \cdot T_r^{-1} + 1,742 \cdot (1 - T_r)^{-1}] \quad (21)$$

onde:

C_p : calor específico do líquido;

C_p^0 : calor específico do gás ideal;

R : constante universal dos gases;

T_r : temperatura reduzida;

w : fator acêntrico.

Assim como para o cálculo do calor específico do líquido, métodos preditivos de contribuição de grupos também são aplicados para encontrar os valores de T_r e w e, fechar a equação acima descrita.

No cálculo da temperatura crítica (T_c) de compostos, foi aplicado o método por contribuição de grupos de Fedor:

$$T_c = 535 \cdot \log(\sum \Delta_T) \quad (22)$$

em que:

T_c : temperatura crítica;

$T_r = T/T_c$.

Já o fator acêntrico, define-se como a acentricidade ou a não esfericidade de uma molécula obtida pela relação de acordo com REID et al., (1987):

$$w = 12,5 \cdot \left(0,291 - \frac{P_c \cdot V_c}{R \cdot T_c} \right) \quad (23)$$

Sendo:

P_c : pressão crítica;

V_c : volume crítico;

Da mesma forma que a temperatura, a pressão e o volume crítico podem ser calculados também pelo método de contribuição de grupos, como proposto por Joback e Reid (1987).

$$P_C = (0,113 + 0,0032 \cdot n_A - \Sigma)^{-2} \quad (24)$$

$$V_C = (17,5 + \Sigma) \quad (25)$$

Onde:

N_A : número total de átomos da molécula;

Σ : somatória dos valores de cada grupo.

3.2.2.1.2 Cálculo do Calor Específico do Gás Ideal

Ao contrário do líquido, para calcular o calor específico do gás ideal (C_p^0) a lei dos estados correspondentes não se aplica. Neste caso, por ter grande aplicabilidade, o método de Joback e Reid (1987), que utiliza também o conceito de contribuição de grupos, foi empregado e pode ser calculado de acordo:

$$C_p^0 = \Sigma(a) - 37,93 + T \cdot [\Sigma(b) + 0,210] + T^2 \cdot [\Sigma(c) - 3,91 \cdot 10^{-4}] + T^3 [\Sigma(d) + 2,06 \cdot 10^{-7}] \quad (26)$$

3.2.2.1.3 Cálculo do Calor Específico da Água

O vapor *stripper* para agitação do óleo na coluna desodorizadora é uma das correntes aplicadas no sistema e é denominada no modelo de corrente de alimentação (F).

A injeção de vapor além de ser um parâmetro de processo, é também uma variável que se integra ao balanço de entalpia (H_n). Sendo assim, foi definido o calor específico da água na forma de gás ideal ($C_{p_{\text{água}}}^0$) calculado como:

$$C_{p_{\text{água}}}^0 \left(\frac{\text{J}}{\text{kmol.K}} \right) = 33363 + 26790 \cdot \left[\frac{2610,5/T(\text{K})}{\sinh(2610,5/T(\text{K}))} \right] + 8896,0 \cdot \left[\frac{1169,0/T(\text{K})}{\sinh(1169,0/T(\text{K}))} \right] \quad (27)$$

3.2.2.2 Entalpia de Vaporização

Outra propriedade termodinâmica utilizada no balanço energético é a entalpia de vaporização (ΔH_{vap}), qual representa a diferença entre a entalpia do vapor saturado e do líquido saturado na mesma temperatura.

Seguindo a estruturação formada neste trabalho para encontrar as propriedades termodinâmicas e, considerando a escassez de dados experimentais de entalpia de vaporização para compostos graxos conforme descrito por Ceriani e Meirelles (2004b), foram utilizados novamente métodos de predição baseados na lei dos estados correspondentes para o cálculo da entalpia de vaporização.

Por se tratar de uma equação simples, o método de contribuição de grupos de Ceriani (2005), tornou-se o mais adequado para o cálculo da entalpia de vaporização para os compostos do óleo de soja como se segue:

$$\Delta H_i^{vap} = -R \left(\dot{A}_i \cdot \frac{1.5\dot{B}_i}{\sqrt{T}} + \dot{C}_i \cdot T + \dot{D}_i \cdot T^2 \right) \quad (28)$$

em que:

$$\dot{A}_i = \sum_k N_k (A_{1k} + M_i A_{2k}) + \alpha (f_0 + N_{CT} f_1) + (s_0 + N_{CS} s_1)$$

$$\dot{B}_i = \sum_k N_k (B_{1k} + M_i B_{2k}) + \beta (f_0 + N_c f_1)$$

$$\dot{C}_i = \sum_k N_k (C_{1k} + M_i C_{2k}) + \gamma (f_0 + N_c f_1)$$

$$\dot{D}_i = \sum_k N_k (D_{1k} + M_i D_{2k}) + \delta (f_0 + N_c f_1)$$

Os parâmetros A, B, C, f_0 , f_1 , β , γ , α e δ foram obtidos empiricamente conforme Tabela 14 e 15 em anexo pelo método de contribuição de grupos para compostos graxos, onde N_k é a quantidade de cada grupo de combinação dos compostos.

3.2.2.3 Fator de Equilíbrio

O modelo proposto também fez uma simplificação no cálculo da constante de equilíbrio, tratado aqui neste trabalho como fator de equilíbrio (K_i). Este fator expressa o equilíbrio líquido-vapor (ELV) para o sistema todo, considerando um único estágio. Assim, o comportamento das propriedades termodinâmicas no interior do equipamento entre os estágios não exerce influência nas correntes finais.

Ceriani e Meirelles (2004b) descrevem uma aproximação termodinâmica que considera a não idealidade das fases vapor e líquido para o cálculo da constante de equilíbrio. A complexidade do cálculo desta constante e a necessidade de programação computacional de sub-rotinas para o cálculo da pressão de vapor, coeficiente de atividade e fugacidade tornou-se um desafio para trabalhos futuros.

Diante disto, o fator de equilíbrio (K_i) foi aplicado no modelo simplificado na equação de equilíbrio. O cálculo foi desenvolvido pelo *SOLVER* do Excel[®] para cada componente TAG, DAG, MAG, AGL e TOC e encontrado, quando todas as equações de balanço estão com valores abaixo do erro.

3.3 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO MODELO MATEMÁTICO

Para avaliação das melhores condições de processamento no desodorizador de óleo de soja e seus respectivos impactos nas correntes de saídas, foi aplicado a simulação computacional utilizando o *software Matlab*[®].

A simulação foi aplicada neste trabalho com o intuito de encontrar a condição ótima de operação no desodorizador visando concentrar tocoferóis no destilado desodorizado de óleo de soja (DDOS).

Esta ferramenta computacional permite a realização de ajustes de entradas e simulação das condições de operação do equipamento que não poderiam ser feitos no processamento em escala industrial, isto porque, variações em condições de operação gerariam alterações indesejáveis à rentabilidade do processo. A validação da simulação foi a partir dos resultados de indústrias de óleo de soja.

3.3.1 Definição do Sistema

Após definir as composições e as correntes, assim como a modelagem matemática com os balanços e suas propriedades termodinâmicas, o sistema do modelo simplificado resume-se em:

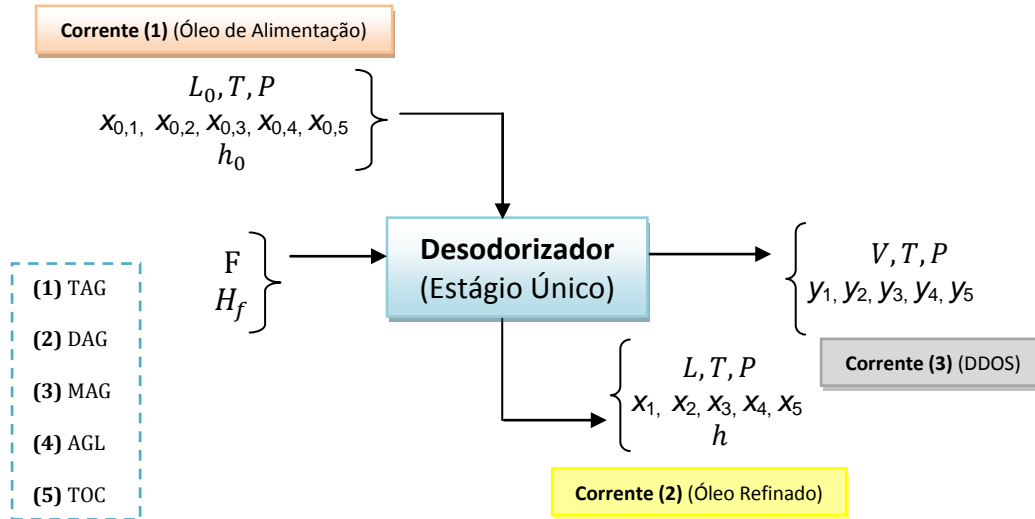


Figura 9. Sistema representativo do modelo proposto.

Para um melhor entendimento do algoritmo de convergência, devemos chamar novamente os balanços e as correntes com suas respectivas composições:

Equações do Sistema:

$$\text{TAG EQM01: } M_1 = l_1 + v_1 + V \cdot e \cdot \frac{l_1}{L} - l_1 - F_1 = 0 \quad (29)$$

$$\text{DAG EQM02: } M_2 = l_2 + v_2 + V \cdot e \cdot \frac{l_2}{L} - l_2 - F_2 = 0 \quad (30)$$

$$\text{MAG EQM03: } M_3 = l_3 + v_3 + V \cdot e \cdot \frac{l_3}{L} - l_3 - F_3 = 0 \quad (31)$$

$$\text{AGL EQM04: } M_4 = l_4 + v_4 + V \cdot e \cdot \frac{l_4}{L} - l_4 - F_4 = 0 \quad (32)$$

$$\text{TOC EQM05: } M_5 = l_5 + v_5 + V \cdot e \cdot \frac{l_5}{L} - l_5 - F_5 = 0 \quad (33)$$

$$\text{EQE06: } E = h + H + V \cdot e \cdot \frac{h}{L} - h_0 - H_f = 0 \quad (34)$$

$$\text{TAG EQQ07: } Q_1 = \eta \cdot K_1 \cdot V \cdot \frac{l_1}{L} - v_1 = 0 \quad (35)$$

$$\text{DAG EQQ08: } Q_2 = \eta \cdot K_2 \cdot V \cdot \frac{l_2}{L} - v_2 = 0 \quad (36)$$

$$\mathbf{MAG} \quad \text{EQQ09: } Q_3 = \eta \cdot K_3 \cdot V \cdot \frac{l_3}{L} - v_3 = 0 \quad (37)$$

$$\mathbf{AGL} \quad \text{EQQ10: } Q_4 = \eta \cdot K_4 \cdot V \cdot \frac{l_4}{L} - v_4 = 0 \quad (38)$$

$$\mathbf{TOC} \quad \text{EQQ11: } Q_5 = \eta \cdot K_5 \cdot V \cdot \frac{l_5}{L} - v_5 = 0 \quad (39)$$

Variáveis do Sistema:

$$\mathbf{TAG} \quad X(1) = v_1 \text{ Corrente (3)}$$

$$\mathbf{DAG} \quad X(2) = v_2 \text{ Corrente (3)}$$

$$\mathbf{MAG} \quad X(3) = v_3 \text{ Corrente (3)}$$

$$\mathbf{AGL} \quad X(4) = v_4 \text{ Corrente (3)}$$

$$\mathbf{TOC} \quad X(5) = v_5 \text{ Corrente (3)}$$

$$X(6) = T$$

$$\mathbf{TAG} \quad X(7) = l_1 \text{ Corrente (2)}$$

$$\mathbf{DAG} \quad X(8) = l_2 \text{ Corrente (2)}$$

$$\mathbf{MAG} \quad X(9) = l_3 \text{ Corrente (2)}$$

$$\mathbf{AGL} \quad X(10) = l_4 \text{ Corrente (2)}$$

$$\mathbf{TOC} \quad X(11) = l_5 \text{ Corrente (2)}$$

3.3.2 Resolução do Algoritmo

A programação para simulação das variáveis e análise dos parâmetros de processamento do óleo de soja no desodorizador desenvolvido no *Matlab*[®], estruturou-se em quatro passos:

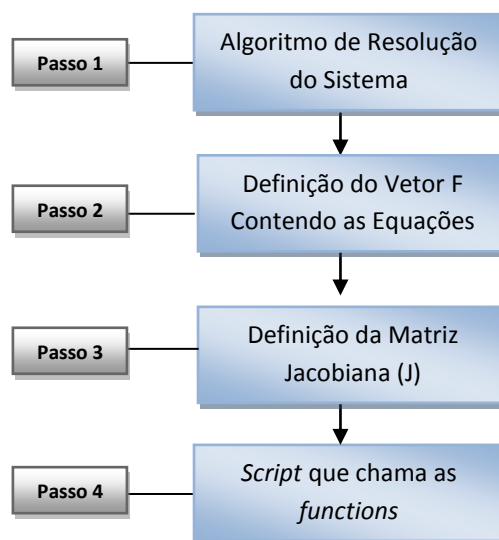


Figura 10. Passo a passo da programação do sistema.

3.3.2.1 Passo 01: Balanço Desodorizador Estágio Único NewtonRaphson.m

No primeiro passo, a programação iniciou-se com uma *function* contendo o algoritmo de resolução do sistema, também foi nomeado as variáveis de *input* (X_0 , F e J) e *output* (X_{val} , F_{val} , $iter$) onde:

X_0 : vetor contendo as estimativas iniciais para X (vetor das variáveis);

F : vetor contendo as equações dos balanços que são funções de X ;

J : matriz Jacobiana das derivadas parciais de F em relação a X (função também de X);

X_{val} : vetor contendo os valores finais das variáveis de X ;

F_{val} : vetor contendo os valores de F aplicados em X_{val} ;

$iter$: numero de iterações utilizadas para o método convergir.

Nos comentários iniciais define-se as equações dos balanços, as estimativas iniciais das variáveis dos sistemas (l_i e v_i para cada componente) e os parâmetros conhecidos (constantes).

O algoritmo chama as *functions* $F.m$ e $J.m$ do modelo aplicadas em valores específicos das variáveis l_i e v_i , definidas através do vetor das variáveis X :

$$X = \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ X_5 \\ X_6 \\ X_7 \\ X_8 \\ X_9 \\ X_{10} \\ X_{11} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ v_4 \\ v_5 \\ T \\ l_1 \\ l_2 \\ l_3 \\ l_4 \\ l_5 \end{bmatrix}$$

Este vetor X assume, primeiramente, o valor da estimativa inicial X_0 e a partir da iteração:

$$X^n = X^m - J(X^m)^{-1} * F(X^m) \quad (40)$$

O vetor X vai sendo corrigido até que o critério de convergência [$F(X^n) < erro$] seja atingido ou caso o método apresente algum problema e pare. Após o fim do algoritmo os resultados são armazenados nas variáveis de *output* disponíveis no *Workspace*.

Os elementos do vetor $Xval$ correspondem aos valores finais das variáveis do problema conforme relação descrita acima.

3.3.2.2 Passo 02: Balanço Desodorizador Estágio Único F.m

No segundo passo foi criada uma *function* que define o vetor F contendo as equações de balanço de massa, entalpia e equilíbrio e as calculam para valores específicos através da variável de *input* X , ou seja, $F(X)$. As equações dos balanços são dependentes dos parâmetros conhecidos e das variáveis.

No início do algoritmo definiu-se os valores de todos os parâmetros conhecidos (L_0 , V_f , e , K , η , etc.) que foram usados pelas equações. A seguir, identificou-se os valores do vetor estimativo inicial X_0 nas suas variáveis correspondentes:

$$v(1) = X(1);$$

$$v(2) = X(2);$$

$$v(3) = X(3);$$

$$v(4) = X(4);$$

$$v(5) = X(5);$$

$$T = X(6);$$

$$l(1) = X(7);$$

$$l(2) = X(8);$$

$$l(3) = X(9);$$

$$l(4) = X(10);$$

$$l(5) = X(11);$$

Deste modo v_1 assumirá o valor de X_1 e assim por diante.

As matrizes $M(i)$, E , e $Q(i)$ constroem as funções dos balanços de massa de energia e equação de equilíbrio respectivamente. O vetor F reúne todas essas funções de forma que:

$$F = \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \\ F_4 \\ F_5 \\ F_6 \\ F_7 \\ F_8 \\ F_9 \\ F_{10} \\ F_{11} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E \\ M_1 \\ M_2 \\ M_3 \\ M_4 \\ M_5 \\ Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \\ Q_4 \\ Q_5 \end{bmatrix}$$

Portanto quando o comando *feval* (F, X) é acionado, o cálculo é realizado pelo modelo e armazena em um vetor os valores numéricos da operação:

$$F(X) = \begin{bmatrix} F_1(X) \\ F_2(X) \\ F_3(X) \\ F_4(X) \\ F_5(X) \\ F_6(X) \\ F_7(X) \\ F_8(X) \\ F_9(X) \\ F_{10}(X) \\ F_{11}(X) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E(X) \\ M_1(X) \\ M_2(X) \\ M_3(X) \\ M_4(X) \\ M_5(X) \\ Q_1(X) \\ Q_2(X) \\ Q_3(X) \\ Q_4(X) \\ Q_5(X) \end{bmatrix}$$

Onde X carrega os valores das variáveis l_i , v_i e T que são mudadas a cada iteração.

3.3.2.3 Passo 03: Balanço Desodorizador Estágio Único J.m

No terceiro passo da programação para a simulação, foi definida uma function da matriz Jacobiana J que calcula para valores específicos através da variável de *input* X, ou seja, J(X).

Esta *function* define o vetor J que armazena a matriz Jacobiana contendo o resultado das derivadas parciais $\frac{\partial F_i}{\partial X_i}$. Sendo, portanto uma matriz quadrada 11x11 dependente dos parâmetros conhecidos e das variáveis.

Deste modo o comando *feval* (J,X) retorna um vetor contendo os valores numéricos de cada elemento de J aplicado para valores das variáveis l_i , v_i e T contidas em X.

3.3.2.4 Passo 04: Script

No último passo foi desenvolvido o *script* que chama a *function* “Balanço Desodorizador Estágio Único NewtonRaphson.m” e determina suas variáveis de input como sendo X_0 vetor contendo o chute inicial, a *function* “Balanço Desodorizador Estágio Único F.m” e “Balanço Desodorizador Estágio Único J.m”

Este comando irá chamar o método de resolução criado:

```
[Xval, Fval, iter] = Balanço Desodorizador Estágio Único NewtonRaphson.m
(X0 'Balanço Desodorizador EstágioÚnicoF.m',
'BalançoDesodor.EstágioÚnicoJ.m');
```

Argumentos das *functions* criadas:

```
function [Xval, Fval, iter] = Balanço Desodorizador Estágio Único
NewtonRaphson.m ( X0 , F , J);
```

```
function [F] = Balanço Desodorizador Estágio Único F(X);
```

```
function [J] = Balanço Desodorizador Estágio Único J(X)
```

3.3.2.5 Fluxograma do Algoritmo

Na Figura 11 é apresentado o fluxograma do algoritmo que foi utilizado para simulação do modelo simplificado proposto neste trabalho:

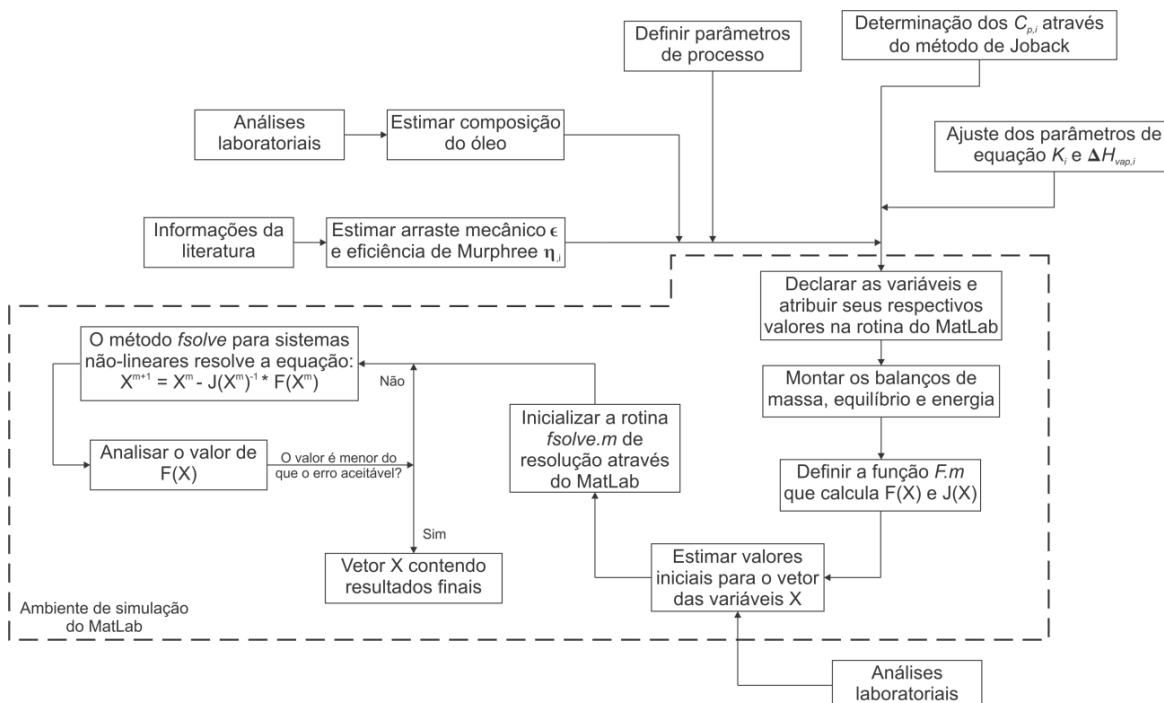


Figura 11. Algoritmo de programação do sistema simplificado.

Os parâmetros de processo analisados foram a temperatura do óleo de entrada, pressão interna do sistema (vácuo) e vazão de óleo. A composição do óleo de alimentação foi extraída através de dados experimentais de uma planta em escala industrial.

3.3.3 Inputs do Sistema

Além das propriedades termodinâmicas como o calor específico, entalpia de vaporização e o fator de equilíbrio, outras informações de entrada foram necessárias para rodar a programação e encontrar os resultados.

3.3.3.1 Estimativa e Vetor Inicial

A convergência do método de Newton-Raphson modificado é diretamente relacionada à estimativa inicial (chute inicial) carregada na programação pelo vetor abaixo:

$$X_0 = \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ v_4 \\ v_5 \\ T \\ l_1 \\ l_2 \\ l_3 \\ l_4 \\ l_5 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ X_5 \\ X_6 \\ X_7 \\ X_8 \\ X_9 \\ X_{10} \\ X_{11} \end{bmatrix}$$

Para tanto, esta estimativa foi obtida através dos resultados laboratoriais das amostras retiradas da planta industrial, foram extraídos os dados do destilado (v) e do óleo refinado (l), já a temperatura foi lida diretamente no equipamento. Com isto, o passo inicial teve uma boa convergência do método sem estourar as iterações.

Antes de definir os valores, é importante checar se o balanço de massa do passo inicial (X_0) é igual à zero, ou seja, a soma das composições do destilado com as composições do óleo refinado tem que ser igual as composições do óleo de alimentação. Como uma ferramenta de auxílio, foi utilizado o “*Solver*” do Excel[®] para conferência do balanço, não foi considerado perdas dentro do desodorizador.

3.3.3.2 Inputbox e Outputbox

Junto à programação, foi desenvolvida uma caixa que recebe os dados de entrada e armazena os valores das variáveis manipuláveis, declaradas globais:

Figura 12. *Inputbox* para simulação da condição ótima

O *Inputbox* facilita o armazenamento e identificação das variáveis de entrada para a simulação, neste caso a temperatura de desodorização (T_0) em $^{\circ}\text{C}$, pressão ou vácuo (P) em mmHg, vazão total da corrente de entrada (L_0) em kg/h e as respectivas frações mássicas das composições TAG, DAG, MAG, AGL e TOC (X_0) em %.

A vazão de vapor de agitação ou *stripper* (V_i), apesar de ter sido considerado uma variável manipulável no *inputbox*, é uma constante de 1,3% em relação à vazão total do óleo de alimentação, óleo branqueado (L_0). Este fator foi extraído do consumo real do equipamento instalado na planta industrial, uma vez que, este consumo de vapor expresso em percentual, varia para cada fabricante do equipamento.

Seguindo uma mesma linha de apresentação dos dados, foi criada também uma caixa com os resultados da simulação, o *outputbox*.

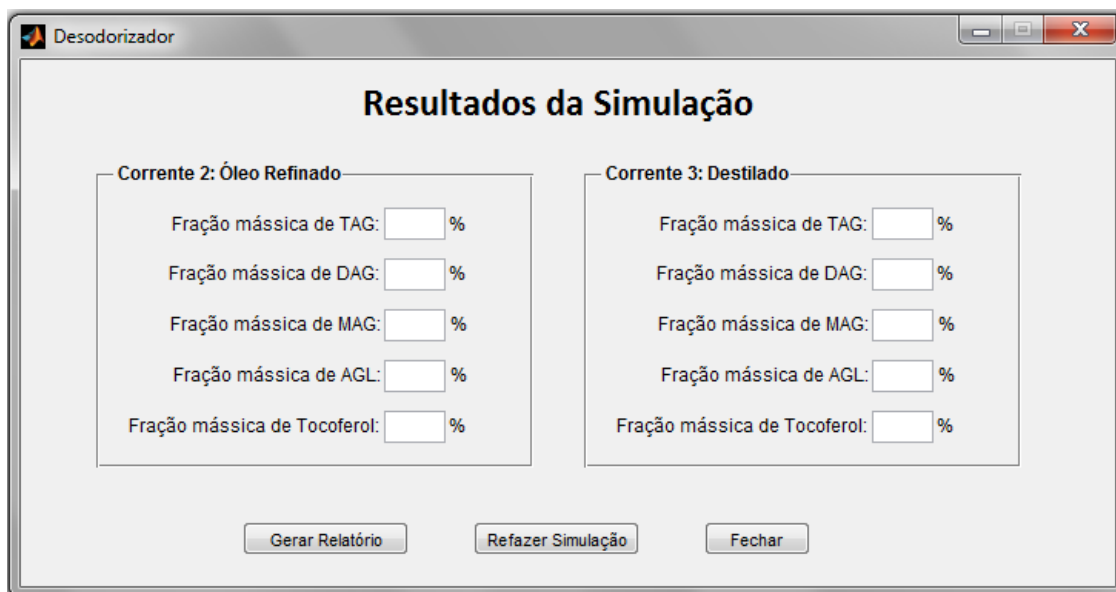


Figura 13. *Outputbox* com os resultados da simulação

Tanto o *inputbox* como o *outputbox* foram ferramentas que agregaram valor e dinamismo à simulação, principalmente no que se tratou em analisar os resultados. No entanto, é válido deixar relatado que não são fatores primordiais para uma boa simulação.

3.4 ESTUDO DE CASO

O grande desafio dos pesquisadores hoje em dia é conseguir qualificar suas pesquisas validando métodos teóricos com a prática. Isto torna-se mais difícil quando o trabalho busca melhorar desempenho de processos industriais devido a inviabilidade de realizar teste em grande escala.

Como diferencial deste trabalho, resultados extraídos da simulação computacional foram aplicados em equipamentos em escala industrial. Os parâmetros que chegaram às condições ótimas de operação pela simulação para concentrar o tocoferol no destilado desodorizado do óleo de soja (DDOS) foram validados na prática. Com isso, pode-se entender a realidade que as indústrias vivem e reajustar a programação de forma que atenda as necessidades das mesmas. Neste caso em específico, conseguimos avaliar o desempenho da pesquisa em dois desodorizadores em unidades industriais distintas de fabricação de óleo de soja.

O primeiro equipamento estudado foi um desodorizador contínuo de cinco estágios do fabricante *DeSmet* de uma cooperativa do norte do Paraná. O segundo equipamento é também um desodorizador contínuo, mas com 6 estágios do fabricante *Alfa Laval* de uma multinacional, com indústria no norte de Goiás.

Para uma melhor compreensão, foi abordado como planta 1 os resultados do desodorizador *Desmet* e planta 2 os resultados do desodorizador *Alfa Laval*. Em ambas as indústrias, os equipamentos funcionam com fluxo em corrente cruzada e foram aplicados os mesmos procedimentos de comparação dos resultados com os simulados.

As condições ótimas de operação do desodorizador contínuo foram simuladas considerando como *input* do sistema a composição de alimentação ou óleo branqueado. A análise tanto do óleo de alimentação como as correntes de saídas foram feitas por laboratórios externos credenciados devido a complexidade das análises para dividir e identificar as composições das amostras em triacilgliceróis (TAG), diacilgliceróis (DAG), monoacilgliceróis (MAG), ácidos graxos livres (AGL) e tocoferol (TOC). Em todos os casos, a soma do peso dos cinco compostos totalizou a massa da amostra, ou seja, 100%.

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos do modelo simplificado proposto neste trabalho. Assim, buscando a empregabilidade do método e aproximação da teoria com a prática, realizaram-se diversas simulações variando os parâmetros de processo para encontrar a melhor condição de operação do desodorizador, sendo esta condição posteriormente aplicada e avaliada em escala industrial.

Para analisar os resultados da metodologia, foi estudada a influência dos parâmetros de processamento nas correntes do produto, em específico no destilado desodorizado de óleo de soja (DDOS). Com isto, a ferramenta computacional nos levou a encontrar a melhor condição de operação e avaliá-las em escala industrial, possibilitando assim analisar o comportamento do modelo frente à realidade dos processos industriais.

Nas Figuras 14 e 15, são apresentados os resultados de concentração dos tocoferóis em diversas condições de processamento de desodorização do óleo de soja, variaram-se os principais parâmetros de operação (pressão, vazão de alimentação, vazão de vapor e temperatura).

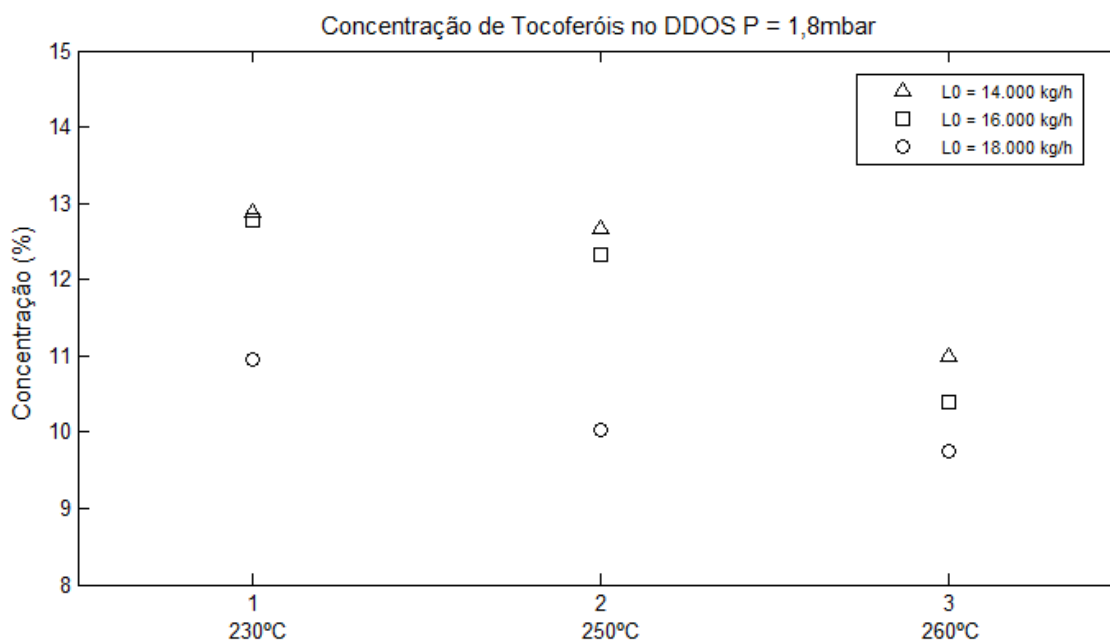


Figura 14. Fração mássica de tocoferóis no DDOS variando os parâmetros de temperatura e vazão de óleo de alimentação para P=1,8mbar.

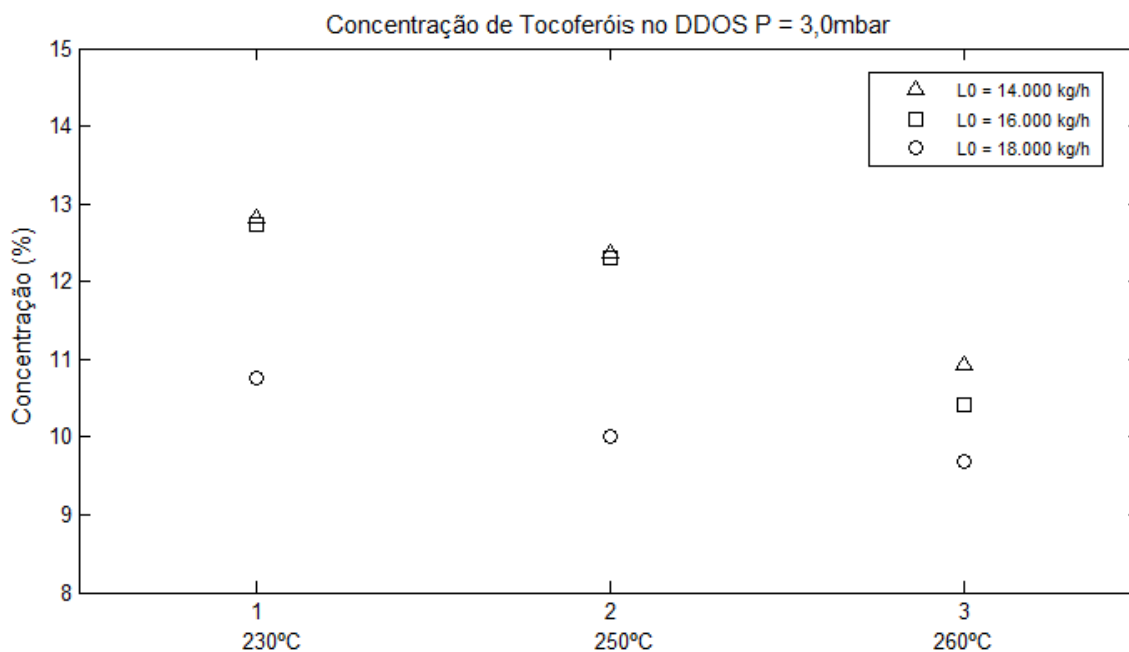


Figura 15. Fração mássica de tocoferóis no DDOS variando os parâmetros de temperatura e vazão de óleo de alimentação para P=3,0mbar.

Para a simulação, foram estudadas as variáveis de temperatura T=230°C, T=250° e T=260°C, em curvas com vazão de alimentação L₀=14.000 kg/h, L₀=16.000 kg/h e L₀=18.000 kg/h e em duas diferentes pressões (vácuo), P=1,8mbar e P=3,0mbar. A vazão de vapor de *stripper* aplicado no equipamento foi de 1,3% da vazão de alimentação, percentual este que depende diretamente das características de projeto dos desodorizadores.

Para uma melhor avaliação dos resultados das simulações, segue abaixo na tabela os valores encontrados:

Tabela 12. Resultados das concentrações de tocoferóis no destilado extraídos das simulações dos parâmetros de processamento.

% Tocoferóis	P = 1,8 mbar			P = 3,0 mbar		
	T = 230°C	T = 250°C	T = 260°C	T = 230°C	T = 250°C	T = 260°C
L ₀ = 14.000 kg	12.89	12.67	10.99	12.81	12.37	10.93
L ₀ = 16.000 kg	12.77	12.33	10.39	12.74	12.30	10.41
L ₀ = 18.000 kg	10.95	10.03	9.75	10.75	10.01	9.69

A escolha das variáveis foi definida por meio das condições de desodorização aplicadas geralmente nas refinarias de óleo de soja no Brasil, assim como, nas duas plantas do estudo de caso. Além disso, como descrito por Carlson (1996), a diferença entre a pressão de vapor dos triacilgliceróis e dos componentes indesejáveis seja suficientemente grande, a temperatura do óleo deve chegar a valores entre 200 e 275 °C, e o vácuo estar na faixa de 1 a 6 mbar.

Nas Figuras 14 e 15, nota-se que a concentração de tocoferóis diminuiu com o aumento da vazão de alimentação para ambas as pressões, chegando a reduzir até 20,84% para uma mesma temperatura. Esta redução acontece principalmente devido ao termo do arraste mecânico (e) inserido no balanço de massa. Esta força motriz de transferência de massa aumenta com a vazão de alimentação arrastando compostos que não volatilizariam nas temperaturas de operação. Como já discutido, o vapor *stripper* é diretamente proporcional à vazão do óleo de entrada, isto faz que este vapor injetado aumente a vazão total de voláteis do sistema e, conseqüentemente, o arraste mecânico da fase líquida, desconcentrando o destilado.

Em específico na desodorização, a variação de pressão é indiretamente proporcional à variação do vácuo no sistema, assim o aumento da pressão de 1,8 para 3,0 mbar, gerou uma queda no vácuo que reduziu a concentração dos tocoferóis. Esta pequena diferença está relacionada diretamente ao modelo simplificado propor o fator de equilíbrio (k_i), ao invés da constante (K_i), como desenvolvido no trabalho de Ceriani e Meirelles (2004b).

Este fator de equilíbrio é um valor encontrado para o fechamento dos balanços, aonde todas as equações sejam iguais à zero, gerando assim baixa correlação da pressão no sistema de equilíbrio líquido-vapor (ELV), diferentemente do trabalho de referência que relaciona a constante de equilíbrio com as pressões de vapor e coeficiente de fugacidade de cada composto. Diante disto, a variável pressão não influenciou significativamente os resultados de concentração dos tocoferóis, conforme se visualiza nos gráficos plotados anteriormente.

Por último, a concentração dos tocoferóis no destilado diminuiu com o aumento da temperatura. Esta tendência já era esperada devido à perda de óleo neutro (Neutro Oil Loss – NOL). O óleo neutro formado em sua maioria

pelos acilgliceróis (TAG, DAG e MAG) aumenta a volatilidade em temperaturas mais altas, deixando o destilado (DDOS) com frações maiores de acilgliceróis desconcentrando-a. Neste caso, a temperatura não está relacionada diretamente com a volatilidade através da pressão de vapor e sim, por forma indireta no cálculo do fator de equilíbrio (k_i) pelas entalpias encontradas a cada mudança de temperatura.

A simulação dos parâmetros ótimos de operação do desodorizar mostrou que os fatores principais que contaminou o destilado se deu pelo aumento da perda de óleo neutro (NOL), este ocorrido deve-se ao aumento do arraste mecânico com o aumento da vazão de alimentação e, pela destilação com o aumento da temperatura do sistema. A perda de óleo neutro tem duplo efeito, uma vez que desconcentra os tocoferóis no destilado diminuindo o valor comercial e também aumenta a quebra de processo e os custos industriais.

Por meio das simulações e os resultados discutidos, a condição ótima de operação de processamento foi definida como: $T=230^{\circ}\text{C}$, $L_0=14.000\text{ kg/h}$ e $P=1,8\text{ mbar}$. Sendo o valor da pressão, definido pela aplicação que utilizavam nas duas plantas de refino estudadas. A partir da identificação da melhor condição, foram ajustados os parâmetros de processamento da planta 1 e 2 e extraídos os resultados do destilado, comparando-os com os resultados do modelo os quais podem ser conferidos nas Figuras 16 e 17 a seguir:

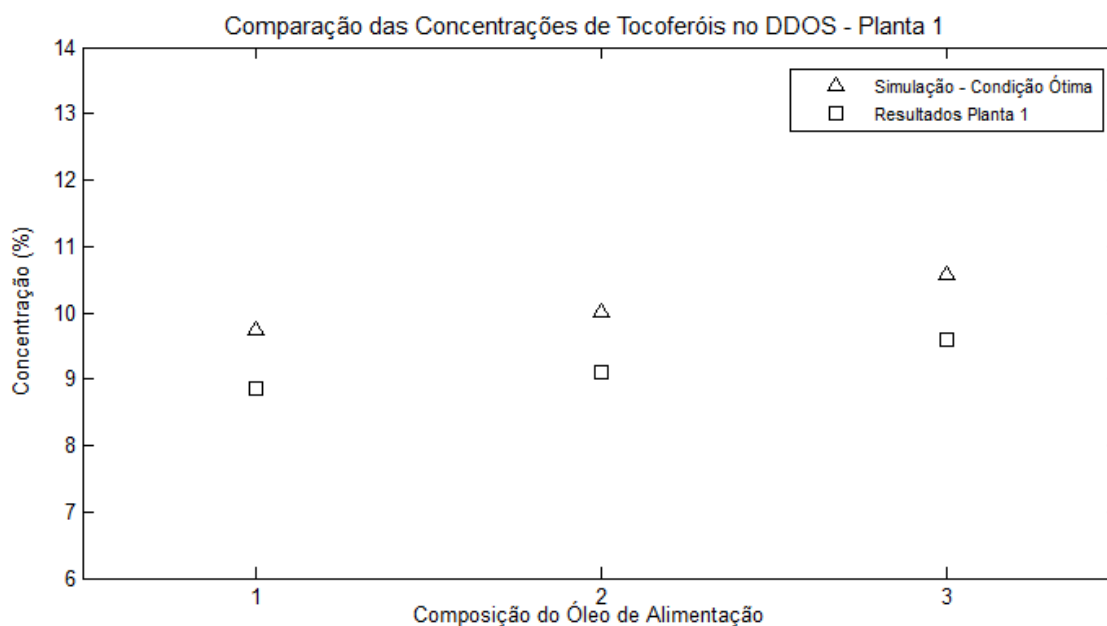


Figura 16. Gráfico de comparação dos resultados obtidos da planta 1 pelo modelo e em escala industrial.

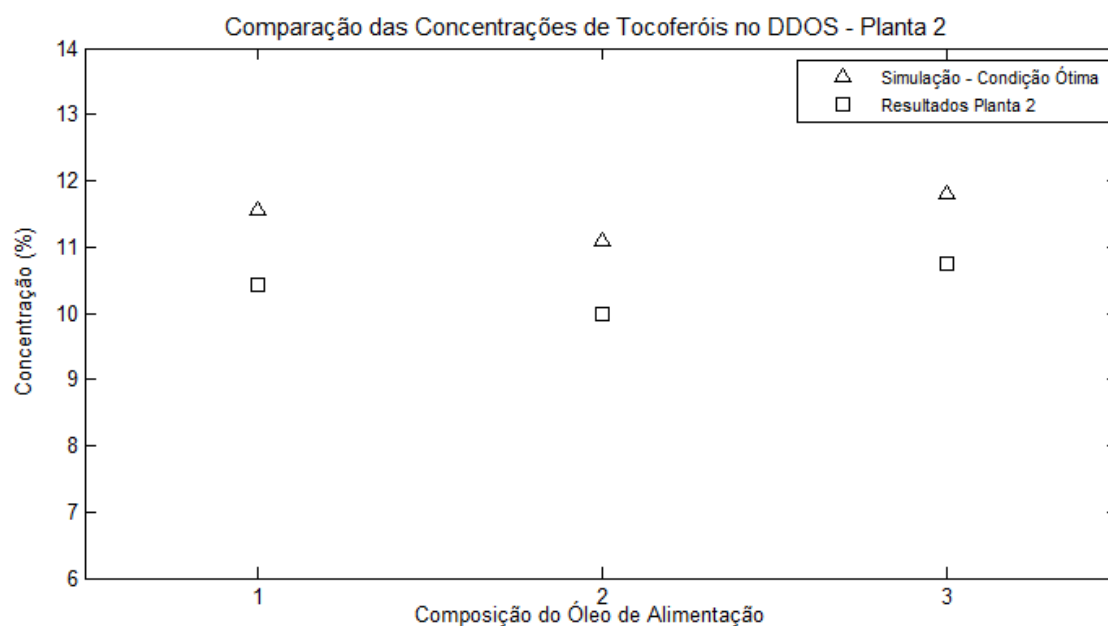


Figura 17. Gráfico de comparação dos resultados obtidos da planta 2 pelo modelo e em escala industrial.

Visando qualificar a pesquisa e ratificar a eficiência do modelo frente aos dados industriais, foram realizadas as comparações com três diferentes composições do óleo de alimentação, assim, foi possível avaliar o comportamento do tocoferol em diferentes composições de entrada no equipamento, como se pode visualizar nas Figuras 16 e 17 plotadas acima.

Em geral, para uma recuperação ótima de tocoferóis, as temperaturas de desodorização devem ser maiores que 260°C (WALSH et al., 1998). No entanto, como já discutido, a perda de óleo neutro (NOL) segue as mesmas variações, uma vez que a volatilidade dos acilgliceróis aumenta também com temperaturas mais altas, portanto, a perda de óleo neutro é um dos fatores principais na contaminação no destilado, desconcentrando-o.

Por meio das Figuras 16 e 17, verifica-se que tal comportamento teórico se reflete na prática, quando avaliado a influência da temperatura na concentração do destilado. Para os equipamentos estudados, a concentração de tocoferóis no destilado aumentou em 13,72% e 17,33% para as plantas 1 e 2, respectivamente, considerando que estes mesmos equipamentos tinham como

média de concentração 7,8% na planta 1 e 8,5% na planta 2 para suas condições normais de operação.

Na Tabela 13, podem-se analisar as composições da corrente do destilado, nela encontram-se os resultados das três amostras extraídas das duas plantas e do modelo plotadas nos gráficos.

Tabela 13. Comparação entre as condições ótima e os resultados em escala industrial da planta 1 e 2.

Classe de Comp.	Modelo			Planta 1			Modelo			Planta 2		
	Amostra			Amostra			Amostra			Amostra		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
TAG	15.87	16.58	16.56	16.82	17.3	16.2	20.14	22.15	21.55	19.95	21.21	22.07
DAG	5.34	3.08	10.72	6.01	9.6	11.7	5.78	9.15	5.97	6.67	7.06	5.34
MAG	18.89	19.21	16.99	15.28	20.2	17.6	7.77	6.55	6.73	7.43	9.13	7.65
AGL	50.16	51.11	45.15	53.02	43.79	44.91	54.75	51.07	53.94	55.51	52.61	54.19
TOC	9.74	10.02	10.58	8.87	9.11	9.59	11.56	11.08	11.81	10.44	9.99	10.75

A diferença na recuperação do tocoferol no destilado entre a planta 1 e 2, se deu devido a tecnologia dos fabricantes e capacidade dos equipamentos. A planta 1 desodoriza com equipamento do fabricante *DeSmet*, que geralmente são mais compactos e com o compartimento de aquecimento já acoplado aos outros estágios, possui excelente performance quanto as especificação do óleo refinado. Este desodorizador estava trabalhando muito próximo da sua capacidade nominal para atender a demanda comercial da empresa. Já, a planta 2, tem como fabricante a *Alfa Laval*, que geralmente são equipamentos mais robustos e tem compartimento de aquecimento anexo ao desodorizador, com estágios que possui um grande tempo de residência do óleo.

Como se pode verificar tanto na Figura 16 como na 17, existe uma boa correlação entre os valores da concentração do tocoferol no destilado pelo modelo simplificado e obtidos em escala industrial. A maior diferença entre os resultados para a mesma amostra foi de 9,36% para a planta 1 e 9,84% na planta 2, sendo assim, verifica-se que o modelo representa bem os dados das plantas.

Em sua totalidade, o modelo apresentou valores maiores que os obtidos em escala industrial, embora esta diferença seja esperada devido à fraca

relação da pressão no fator de equilíbrio, a metodologia apresentou curvas com mesma tendência e baixos desvios, na qual pode ser utilizada como uma ferramenta preditiva, suprimindo as necessidades comerciais das indústrias e fornecendo informações para o processo operacional. Todos os resultados do destilado de soja das plantas utilizados para comparação foram analisados por laboratórios externos credenciados.

5. CONCLUSÃO

Este trabalho investigou a condição ótima de operação do desodorizador para concentrar tocoferóis no destilado de soja. Para tanto, foi desenvolvido um modelo simplificado que utilizou a simulação computacional para identificar a melhor condição operacional, validando-a em escala industrial.

Observaram-se por meio dos resultados que o modelo representou bem os equipamentos analisados, com baixo desvio para os valores encontrados com os obtidos em escala industrial, atendendo a necessidade das empresas em maximizar a concentração do tocoferol no destilado, e assim, agregar valor comercial ao produto. Embora a literatura seja vasta sobre retenção ou extração de tocoferóis nas correntes de saída, a pesquisa buscou inovar investigando apenas os parâmetros de processamento para concentrar o composto no destilado.

Para isso, o controle da perda de óleo neutro (NOL) por destilação ou arraste mecânico foi fundamental para evitar a desconcentração, as variáveis de vazão de alimentação, vazão de vapor de agitação e temperatura atuaram diretamente nesta perda. Em geral, o aumento da perda de óleo neutro, traduzida basicamente na presença dos acilgliceróis no destilado, ocorreu devido ao aumento de temperatura e vazão de alimentação no sistema. A condição ótima para operação foram aquelas que apresentaram parâmetros de processamento em que o NOL foi reduzido, estes parâmetros concentraram tocoferóis no destilado, aumentando o valor comercial do produto e diminuindo a quebra de processamento.

No entanto, o modelo simplificado com relação a variável pressão, não apresentou uma influência significativa no sistema devido a utilização do fator de equilíbrio (k_i), este fator teve baixa correlação da pressão com o equilíbrio líquido-vapor. Porém, considerando os desvios dos resultados quando comparados aos obtidos em escala industrial e, a simplificação que este fator trouxe ao modelo, a predição dos comportamentos dos compostos graxos representaram bem os equipamentos. Pode-se dizer que, apesar desta limitação, o modelo proposto mostrou-se eficaz dentro de uma faixa aceitável de desvios para uma mesma pressão, podendo ser utilizado como uma ferramenta preditiva para desodorização do óleo de soja.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- i. Desenvolver o modelo com a constante de equilíbrio (k_i) utilizando sub-rotinas para o cálculo das pressões de vapor, coeficiente de fugacidade e coeficiente de atividade de cada componente e aplicar em escala industrial;
- ii. Realizar estudo experimental da eficiência de vaporização na desodorização de óleos vegetais em processos contínuos para o fabricante *Desmet e AlfaLaval*;
- iii. Avaliar o comportamento do modelo para cada estágio do desodorizador;
- iv. Analisar o modelo em processo de desodorização em software comerciais da Engenharia Química como Aspen Plus[®] Hysys;
- v. Aplicar o modelo desenvolvido neste projeto em outros processos na indústria de alimentos.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, M. E. M., GUSMAN, E. C., CARVALHO, P. R. N., RUSIG, O. Avaliação de destilado da desodorização do óleo de soja para a extração de vitamina E. *Arquivo Biologia Tecnologia*, v. 37, n. 4, pp. 1003-1011, 1994.
- ANDERSON, D. A Primer on Oils Processing Technology. In: HUI, Y.H. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 5 ed., v. 4, New York: John Wiley & Sons, p.1-61, 1996.
- ANTONIOSI-FILHO, N.R., MENDES, O.L., LANÇAS, F.M. Computer prediction of triacilglicerol composition of vegetable oils by HRGC. *Journal of Chromatographia*, v. 40, n. 9-10, pp.557-562, 1995.
- AUGUSTO, M. M. M. *Obtenção e caracterização de um concentrado de tocoferóis (vitamina E) a partir do destilado da desodorização do óleo de soja*. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1988, 125p.
- BALCHEN, S., GANI, R., ADLER-NISSEN, *Journal of Deodorization Principles*, v.10, n. 3, pp.245-262, 1999.
- BASIRON, Y. Palm Oil. In: HUI, Y.H. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 5 ed., v.2, New York: John Wiley & Sons, p.271-377, 1996.
- BENITES, C. I. Destilado da desodorização do óleo de soja como suplemento de vitamina E. Tese (Doutorado em Alimentos e Nutrição), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008, 168p.
- BENSON, S.W., *The Foundations of Chemical Kinetics*, New York: McGraw-Hill, 1960.
- BORTOLOMEAZZI, R. CORDARO, F., PIZZALE, L., CONTE, L. S. Presence of phytosterol oxides in crude vegetable oils and their fate during refining. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. v. 51, pp. 2394–2401, 2003.
- CARLSON, K.F. Deodorization. In: HUI, Y.H. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 5 ed., v.4, New York: John Wiley & Sons, p.339-391, 1996.
- CERIANI, R. MEIRELLES, A.J.A., Simulation of Batch Physical Refining and Deodorization Processes, *Journal of American Oil Chemistry Society*, v.81, n.3, pp. 305-312, 2004a.
- CERIANI, R. MEIRELLES, A.J.A., Simulation of Continuous Deodorizers: Effects on Product Streams, *Journal of American Oil Chemistry Society*, v.81, n.11, pp. 1059-1069, 2004b.
- CERIANI, R. MEIRELLES, A.J.A. Predicting vapor-liquid equilibria of fatty systems, *Fluid Phase Equilibria*, v. 215, pp. 227-236, 2004c.

CERIANI, R. Simulação Computacional de Processos de Desodorização e Desacidificação de Óleos Vegetais. 248 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2005.

CERIANI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Simulation of physical refiners for edible oil deacidification. *Journal of Food Engineering*, v. 76, n. 3, pp. 261-271, 2006.

CERIANI, R.; MEIRELLES, A.J.A. Formation of trans PUFA during Deodorization of Canola Oil: A Study through Computational Simulation, *Chemistry Engineering Processes*, v.46, pp. 375-385, 2007.

CONTRERAS GUSMAN, E. S., BARATA, L. S. *Recuperação de vitamina E dos resíduos da indústria de óleos vegetais*. Campinas: Funcamp, 1984.

COSTA NETO, P. R.. Estudos Preliminares sobre Alterações e Purificação do óleo de Soja usado em Frituras Múltiplas. 1993, 114f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

CUSTODIO, A. F. Modelagem e simulação do processo de separação de óleo de soja-hexano por evaporação, Dissertação, Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas (UNICAMP), Campinas-SP, 2003.

DAVIDSON, H., CAMPBELL, E.J., BELL, R.J., PRITCHARD, R.J. Sunflower Oil. In: HUI, Y.H. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 5 ed., v.2, New York: John Wiley & Sons, p.603-690, 1996.

DRESCHER, M. PETER, S. WEIDNER, E. Investigations on Physical Refining of Animal fats and Vegetable Oils, *Fett/Lipid* 101, n.4, pp.138-141, 1999.

DUMONT, M. J., NARINE S. S. Soapstock and Deodorizer Distillates from North American Vegetable Oils: Review on their Characterization, Extraction and Utilization, *Food Research International*, v. 40, pp. 957-974, 2007.

EITENMILLER, R. R. Vitamin E content of fats and oils – nutritional implications. *Food Technology*, Chicago, v. 51, n. 5, pp. 78-81, 1997.

EITENMILLER, R. R.; LANDEN Jr, W. O. *Vitamin Analysis for the Health and Food Sciences*. Boca Raton: CRC Press, 1999. 518p.

ERICKSON, D. R., *Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization*, St. Louis – Missouri, 1995a, 564p.

ERICKSON, D. R. Neutralization. In: Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization. Ed. ERICKSON, D. R. *American Soybean Association*, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, cap. 11, pp. 184-202, 1995b.

FACIOLI, N. L. Otimização da esterificação da matéria saponificável do destilado de desodorização do óleo de soja, 2001, 209p. Tese (Doutorado em

Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

FARIA, A. A.; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M. Estudo da Estabilidade Térmica de Óleos e Gorduras Vegetais por TG/DTG e DTA. *Ecl. Quím*, São Paulo, v. 27, pp. 111-119, 2002.

FERRARI, C. K. B. Oxidação lipídica em alimentos e sistemas biológicos: mecanismos gerais e implicações nutricionais e patológicas. *Revista de Nutrição*, Campinas, v. 11, n. 1, pp. 3-14, 1998.

FIRESTONE, D. *Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats and Waxes*. Washington: AOCS Press, 151p, 1999.

FREDENSLUND, A., GMEHLING, J., RASMUSSEN, P. *Vapor-liquid equilibria using UNIFAC*. Amsterdam: Elsevier, 1977.

FREEDMAN, B. E; BAGBY, M. O. Heat of Combustion of Fatty Esters and Triglycerides. *Journal American Oil Chemists Society*, pp. 1601-1605, 1989.

GAST, K., JUNGFER, M., SAURE, C., BRUNNER, G. Purification of tocopherols from edible oil. *Journal of Supercritical Fluids*, Amsterdam, v. 34, pp. 17-25, 2005.

GIESE, J. *Fats, Oils, and Fat Replacers*. Food Technology Especial Report, 1996.

GUNSTONE, F. D., PADLEY, F. B. *Lipid technology and applications*. Ed. Marcel Dekker Inc., New York, 1997.

GUTFINGER, T., LETAN, A. Quantitative changes in some unsaponifiable components of soy bean oil due to refining. *Journal of the Science Food and Agriculture*, v. 25, pp. 1143–1147, 1974.

HIDALGO, F. J.; ZAMORA, R. Edible oil analysis by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy: recent advances and future perspectives. *Trends in Food Science & Technology*, v. 14, pp. 499–506. 2003.

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. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 80, n. 4, pp. 341-346, 2003.

ITO, V. M. Concentração de tocoferóis e fitoesteróis a partir do destilado desodorizado de óleos vegetais através do processo de destilação molecular, Tese de doutorado, Faculdade de engenharia química, Campinas, SP, 262P, 2007.

KARLESKIND, A. *Oils and Fats Manual: a Comprehensive Treatise*, v. 2, Paris: Lavoisier, 1996.

KITTS, D. Toxicity and Safety of Fats and Oils In: HUI, Y.H. *Bailey's Industrial Oil & Fat Products*, 5 ed., v.1, New York, John Wiley & Son, p.215-280, 1996.

KNOTHE, G., Dependence of Biodiesel Fuel Properties on the Structure of Fatty Acid Alkyl Esters. *Fuel Processing Technology*, v. 86, pp. 1059-1070, 2005.

KOCHHAR, S. P., Influence of Processing on Sterols of Edible vegetable oils, *Prog. Lipid Research*. v. 22, pp. 161–188, 1983.

LANDERS, R., RATHMANN, D. M. Vegetable oils effects of processing, storage and use of nutritional and use of nutritional values. *Journal of American Oil Chemists' Society*, v. 58, n.3, pp. 255-259, 1981.

LIMA, G. J. M. M. Importance of the nutritional quality of soybeans and their products in the feed Market: Actual situation and future trends. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SOJA, Londrina, 1999. Anais... Paraná: EMBRAPA-SPI, pp. 165-175, 1999.

LOPES, K. S. Avaliação da etapa de clarificação do óleo de soja através de planejamento composto central e investigação do potencial de melhoria energética no processamento da soja, Dissertação, Programa de Pós-graduação em engenharias da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

LUDWIG, E. E. *Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants*, v.2, Houston: GPC, 1995.

MACFARLAND, S.A., SIGMUND, P.M. VAN WINKLE, M. Predict Distillation Efficiency. *Hydrocarbon Proc.*, v.51, p.111-114, 1972.

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

MARTINS, P. F., ITO, V. M., BATISTELA, C. B., MACIEL, M. R. W. Free fatty acid separation from vegetable oil deodorizer distillate using molecular distillation process. *Separation and Purification Technology*, v. 48, pp. 78-84, 2006b.

MAZA, A., ORMSBEE, R.A., STRECKER, L.R. Effects of Deodorization and Steam-Refining Parameters on Finished Oil Quality. *Journal of American Oil Chemistry Society*, v.69, n.10, pp.1003-1008, 1992.

MILLIGAN, E.D., TANDY, D.C. Distillation and Solvent Recovery, *Journal of American Oil Chemistry Society*. v.51, n.8, pp. 347-350, 1974.

MOREIRA, M. A. Programa de melhoramento genético da qualidade de óleo e proteínas de soja desenvolvido na UFV. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SOJA, Londrina, 1999. Anais... Paraná: EMBRAPA-SPI, p. 99-104, 1999.

MORETTO, E.; FETT, R. *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais*. São Paulo: Varela, 1998. 150p.

MORETTO, E.; FETT, R.; GONZAGA, L.V. *Introdução à Ciência de Alimentos*. Florianópolis: UFSC, 255p. 2002.

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, pp. 427-433, 2003.

NAPHTALI, L. M.; D. P. SANDHOLM, Multicomponent separation calculations by linearization, *AIChE Journal*, 17, pp. 148-153, 1971.

NAZAI, J. M., PROCTOR, A. Soy lecithin phospholipid determination by Fourier transform infrared spectroscopy and the acid digest/arseno-mobilization method: a comparative study. *Journal of American Oil Chemists' Society*, v. 76, n. 1, pp. 61-79, 1999.

NORRIS, F. A. Extraction of fats and oils. In: *Bailey's Industrial oils and fats products*, pp. 637-792, 1964.

O'BRIEN, R.D. *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*, 2 ed., New York: CRC Press, 2004.

OLIVEIRA, C. G. Proposta de modelagem para a clarificação de óleos vegetais – experimentos cinéticos e simulação do processo indústria. 164f. Dissertação (Mestrado) Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2001.

POKORNÝ, J.; KORCZAK, J. Preparation of natural antioxidants. In: *Antioxidants in Foods – Practical applications*, Edited by POKORNÝ J.; YANISHLIEVA N.; GORDON M., CIDADE: Woodhead Publishing Ltda, 2001.

QUANCHENG, Z., GUIHUA, S., HONG, J., MOUCHENG, W. Concentration of tocopherols by supercritical carbon dioxide with cosolvents. *European Food Research Technology*, v. 219, pp. 398-402, 2004.

QUINTEIRO, L. M. C., VIANNI, R. Características e estabilidade de óleos de soja. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 15, n.1, pp. 29-36, 1995.

RAMAMURTHI, S., BHIRUD, P. R. E MCCURDY, A. R. Enzymatic methylation of canola oil deodorizer distillate. *Journal of American Oil Chemists' Society*, v. 68, n. 12, pp. 970-975, 1991.

REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M., POLING, B.E. *The properties of gases & liquids*, New York: McGraw-Hill, 1987.

SCHWARZ, W. Trans Unsaturated Fatty Acids in European Nutrition. *European Journal Lipid Science Technology*, v.102, pp.633-635, 2000a.

SHREVE, R. N., BRINK JR, Joseph A., *Indústria de Processos Químicos*, 4 edição. Editora Guanabara. 1977.

SNYDER, H. E., KNOWN, T. W. *Soybean Utilization*. New York: Published by Van Nostrand Reinhold Company, 345p, 1987.

SOMERVILLE, C., BROWSE, J. Plant Lipids: metabolismo, mutants and membranes. **Science**. V. 252, p. 80-87, 1991.

SONNTAG, N. O. V. Growth potential for soybean oil products as industrial materials. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 62, n.5, pp. 929-933, 1985.

STAMPFER, M. J., HENNEKENS, C.H., MANSON, J.E., COLDITZ, G.A., ROSNER, B., WILLETT, W.C. Vitamin E consumption and the risk of coronary heart disease in women. *Journal of medicine*, v. 56, n. 12, pp. 1444-1449, 1993.

SUBRAMANIAN, R. Evaluation of Surfactant-Aided Degumming of Vegetable Oils by Membrane Technology. *Journal of American Oil Chemists' Society*, v. 76, n. 10, pp. 1247-1256, 1999.

SWERN, D. Composition and Characteristics of Individual Fats and Oils. In: MATTIL, K.F.; NORRIS, F.A.; STIRTON, A.J. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 3 ed., New York: John Wiley & Sons, pp.165-247, 1964.

UEDA, T.; IGARASHI, O. Determination of vitamin E in biological specimens and foods by HPLC – pretreatment of samples and extraction of tocoferols. *Journal of Micronutrient Analysis*, v. 7, pp. 79-96, 1990.

VERLEYEN, T.; VERHE, R.; GARCIA, L.; DEWETTINCK, K.; HUYGHEBAERT, A.; DE GREYT, W., Gas chromatographic characterization of vegetable oil deodorization distillate, *Journal of Chromatography*, v.921, pp.277-285, 2001.

WALSH, L., WINTERS, R.L., GONZALEZ, R.G. Optimizing deodorizer distillate tocopherol yields. *Inform*, v.9, no.1, p. 78-83, 1998.

WILLIAMS, M.A., HRON, R.J. Obtaining Oils and Fats from Source Materials. In: HUI, Y.H. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 5 ed., v. 4, New York: John Wiley & Sons, p.61-157, 1996.

WOERFEL, J. B. Processing and utilization of by-products from soy oil processing. *Journal of the American Chemists' Society*, New York, v. 58, n.3, pp. 188-191, 1981.

WOERFEL, J. B., Soybean Oil Processing By-products and Their Utilization, in *Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization*, edited by D.R. Erickson, AOCS press, Champaign, pp. 306 – 313, 1995.

YADAV, N. R. Genetic modification of soy bean oil quality. In: VERMA D. P. S., SHOEMARKER, R. C. *Soybean genetics, molecular biology and biotechnology*. CAB International, V. S. A., pp. 127-188, 1996.

YOU DIM, K. A, MARTIN, A., JOSEPH, J. A. Essential fatty acids and the brain: possible health implications. *International Journal of Development Neuroscience*, n. 18, v. 4/5, pp. 383-99, 2000.

YEHUDA, S., RABINOVITZ, S., CARASSO, R. L., MOSTOF SKY, D. I. The role of polyunsaturated fatty acids in restoring the aging neuronal membrane. *Neurobiology Aging*, v. 23, n. 5, pp. 843-53, 2002.

http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/82d8d2804a9b68849647d64600696f00/RDC_n_270.pdf?MOD=AJPERES acesso em: 15/10/12

Resolução - RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005
<http://www.abiove.org.br/site/index.php> acesso em: 03/10/12

<http://www.conab.gov.br> acesso em: 03/10/12

www.embrapa.br acesso em: 03/10/12

<http://www.usda.gov/wps/portal/usda/usdahome> acesso em: 03/10/12

ANEXO

Tabela 14. Dados empíricos para cálculo da entalpia de vaporização.

Grupo	A1k	B1k	C1k	D1k	A2k	B2k	C2k	D2k
CH ₃	-117,5	7232,3	-22,7939	0,0361	0,00338	-63,3963	-0,00106	0,000015
CH ₂	8,4816	-10987,8	1,4067	-0,00167	-0,00091	6,7157	0,000041	-1,26E-06
COOH	8,0734	-20478,3	0,0359	-0,00207	0,00399	-63,9929	-0,00132	0,00001
CH(cis)	2,4317	1410,3	0,7868	-0,004	0	0	0	0
CH(trans)	1,843	526,5	0,6584	-0,00368	0	0	0	0
COO	7,116	49152,6	2,337	-0,00848	0,00279	10,0396	-0,00034	2,95E-06
OH	28,4723	-16694	3,257	0	0,00485	0	0	0
CH ₂ -CH-CH ₂	688,3	-349293	122,5	-0,1814	-0,00145	0	0	0

Fonte: CERIANI et al., 2009.

Tabela 15. Continuação dos dados para o cálculo da entalpia de vaporização

Composto	f0	f1	s0	s1
Éster	0,2773	-0,00444	-0,4476	0,0751
Acilglicerol	0	0	0	0
Ácidos graxos	0,001	0	0	0
Álcoois	0,7522	-0,0203	0	0
Q	A	B	Γ	Δ
	3,4443	-499,3	0,6136	-0,00517

Fonte: CERIANI et al., 2009.