UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

PRISCILA ALBUQUERQUE DA COSTA

INTEGRAÇÃO DOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO E PERVAPORAÇÃO PARA DESACIDIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MACAÚBA (*Acrocomia aculeata)*

RIO DE JANEIRO - RJ
2012

PRISCILA ALBUQUERQUE DA COSTA

INTEGRAÇÃO DOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO E PERVAPORAÇÃO PARA DESACIDIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MACAÚBA (*Acrocomia aculeata)*

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito para obtenção do Título de Mestre.

Orientadora: Drª Suely Pereira Freitas
Coorientadora: Drª. Lourdes Maria Corrêa Cabral

RIO DE JANEIRO
2012

C837i Costa, Priscila Albuquerque da.

Integração dos processos de extração líquido-líquido e pervaporação para desacidificação do óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata)*/Priscila Albuquerque da Costa - 2012.
77 f.; il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2012.

Orientadoras: Suely Pereira Freitas e Lourdes Maria Correa Cabral.

1. Óleos Vegetais. 2. Ácidos Graxos Livres. 3. Desacidificação de Óleo. 4. Capacidade Antioxidante de Óleo. 5. Processos com Membranas. – Dissertações. I. Freitas, Suely Pereira. (Orient.). II. Cabral, Lourdes Maria Correa. (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Título.

CDD: 665.35

FOLHA DE APROVAÇÃO

PRISCILA ALBUQUERQUE DA COSTA

INTEGRAÇÃO DOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO E PERVAPORAÇÃO PARA DESACIDIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MACAÚBA (*Acrocomia aculeata)*

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito para obtenção do Título de Mestre.

Aprovada em 06 de setembro de 2012

Banca Examinadora:

_____

Profª. Drª. Suely Pereira Freitas
Escola de Química – UFRJ-DEQ (Orientador)

_____

Drª. Lourdes Maria Corrêa Cabral
Embrapa Agroindústria de Alimentos (Coorientadora)

_____

Profª. Drª. Karen Signori Pereira
UFRJ-DEB (Titular)

_____

Profª. Drª. Neusa Pereira Arruda
IFRJ (Titular)

_____

Drª. Regina Isabel Nogueira
Embrapa Agroindústria de Alimentos (Titular)

Dedico este trabalho aos meus pais Vilson e Marlene, pelo apoio, esforço, paciência e carinho dedicados a mim; por terem feito tudo para que eu pudesse ter uma boa educação e continuasse me especializando cada vez mais e; pelo exemplo de vida. Ao meu irmão Cleber, pelo amor, carinho e companheirismo em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus pela oportunidade de pertencer a uma família tão maravilhosa quanto a minha e fazer amigos tão especiais quantos os meus.

Aos meus pais Vilson e Marlene e, ao meu irmão Cleber por estarem sempre ao meu lado, apoiando meus sonhos e ajudando na realização dos meus objetivos, mesmo quando estes não atendem completamente as suas expectativas, né pai? Obrigada por acreditarem em mim e me darem a oportunidade de estudar e batalhar pelos meus objetivos!!

À minha orientadora Professora Doutora Suely Pereira Freitas pela oportunidade, paciência, confiança e liberdade que depositou em mim para o desenvolvimento deste trabalho. Obrigada por ter me recebido de braços abertos na Escola de Química e ter me auxiliado, orientado e instruído durante estes dois anos de convivência!!

À minha coorientadora Doutora Lourdes Maria Correa Cabral minha admiração, carinho e gratidão. Há 11 anos eu te conheci e tive a oportunidade de trabalhar com você pela primeira vez, sem fazer ideia do quanto você representaria em minha vida. Talvez você não saiba, mas foi graças ao estágio que eu fiz na Embrapa sobre sua orientação, na época do ensino médio técnico, que eu decidi o rumo e a profissão que eu queria para a minha vida. Obrigada pelo apoio e confiança de sempre!!

À Embrapa Agroindústria de Alimentos pela disponibilidade de equipamentos e instalações para o desenvolvimento dos experimentos. Meu agradecimento especial aos funcionários das plantas piloto de operações unitárias I e II, Sergio Pontes (Filé) e Luiz Fernando Menezes (Chorão) que sempre me apoiaram e auxiliaram nos processos realizados nas plantas piloto. Obrigada pelo carinho e paciência com que sempre me trataram!!

À Doutora Flávia dos Santos Gomes pela paciência em me ensinar as análises e os procedimentos do laboratório e da planta piloto II, pela parceria durante estes 11 anos de convivência e pela oportunidade de aprender cada vez mais. Obrigada pela torcida e apoio de sempre e, por compartilhar comigo todos os momentos desta jornada, fossem eles bons ou ruins, me aconselhando e orientando sobre o melhor caminho a seguir. Você foi uma das melhores pessoas que Deus colocou em minha vida e espero levar sua amizade comigo pelo resto da minha vida!!

Às amigas, Ana Paula Gil, Cássia Oliveira, Flávia Monteiro, Isabelle Santana, Juliana Vilar, Mônica Pagani e Natalia Eitel (organizadas em ordem alfabética e não em ordem de importância, pois todas são igualmente importantes para mim) pelo apoio e incentivo dado durante estes 2 anos. Saibam que vocês foram muito importantes para que eu conseguisse

levar adiante o meu mestrado. Algumas de vocês me ajudaram na realização ou elaboração de análises, mesmo tendo milhares de outras coisas para fazer; outras me incentivando e apoiando todo o tempo, mesmo não estando ao meu lado fisicamente. Obrigada pelo apoio, amizade e carinho que vocês sempre me deram e contem comigo sempre que precisarem!!!

À minha prima Larissa Costa, aluna do curso técnico em química e estagiária da Embrapa, pela ajuda fundamental na fase final do trabalho. Obrigada pelo apoio e auxílio na conclusão do meu trabalho de mestrado!!

Aos estagiários da Embrapa Agroindústria de Alimentos, André Souza, Bianca Alves, Cátia Olivera, Crislen Santos, Diego Renan Paim, Gabrielly Dantas, Marlon de Oliveira, Luciana de Simoni, Luísa Ozório e Renata Cabral por me ajudarem a passar o dia mais rápido. Obrigada por alegrarem meus dias, pelas animadas conversas na hora do almoço e pelas divertidas confraternizações realizadas!!

Aos membros da banca examinadora, pela disponibilidade de tempo para fazer a correção da minha dissertação. Obrigada pela minuciosa correção e colaboração para melhorar o trabalho final!!

Ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, a Escola de Química e a Universidade Federal do Rio de Janeiro pela qualidade de ensino que me foi garantida durante o mestrado.

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

"É melhor tentar e falhar que ocupar-se em ver a vida passar,
É melhor tentar, ainda que em vão, que nada fazer,
Eu prefiro caminhar na chuva a, em dias tristes, me esconder em casa,
Prefiro ser feliz, embora louco, a viver em conformidade.
Mesmo as noites totalmente sem estrelas podem anunciar a aurora de uma grande realização,
Mesmo se eu soubesse que amanhã o mundo se partiria em pedaços,
Eu ainda plantaria a minha macieira."

Martin Luther King

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 18

2. OBJETIVOS 20

2.1 OBJETIVOS GERAIS 20

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 20

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFRICA 21

3.1 MACAÚBA 21

3.2 ÓLEOS VEGETAIS 23

3.3 ÓLEO DE MACAÚBA 25

3.3.1 Ácido Oleico 26

3.3.2 Ácido Palmítico 26

3.3.3 Ácido Linoleico 27

3.3.4 Ácido Láurico 27

3.3.5 Ácido Mirístico 27

3.4 REFINO DOS ÓLEOS VEGETAIS 28

3.4.1 Extração Líquido-Líquido 29

3.5 PROCESSO DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS 30

3.5.1 Processo de Pervaporação 33

3.6 CAPACIDADE ANTIOXIDANTE DE ÓLEOS 36

4. MATERIAL E MÉTODOS 38

4.1 MATERIAL 38

4.1.1 Matéria-prima 38

4.1.2 Membrana 38

4.2 MÉTODOS 38

4.2.1 Seleção dos parâmetros do processo de desacidificação em escala de bancada 38

4.2.2 Validação dos resultados em escala semipiloto 40

4.2.3 Processo de Pervaporação 41

4.2.4 Cinética de separação das fases 42

4.2.5 Determinações analíticas 43

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 45

5.1 SELEÇÃO DOS PARÂMETROS DO PROCESSO DE DESACIDIFICAÇÃO EM

ESCALA DE BANCADA 45
5.2 VALIDAÇÃO DOS RESULTADOS EM ESCALA SEMIPILOTO 53
5.2.1 Determinações analíticas da validação 54
5.3 PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO 56
5.3.1 Determinações analíticas do processo de pervaporação 57
5.4 CINÉTICA DE SEPARAÇÃO DAS FASES 59
6. CONCLUSÕES 61
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 63
APÊNDICES 70

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Foto da palmeira macaúba e dos seus frutos ainda nos cachos. 21
Figura 3.2: Composição do fruto da macaúba. 22
Figura 3.3: Óleo da amêndoa (a) e da polpa (b) de macaúba. 25
Figura 3.4: Estrutura das membranas e forma de permeação da membrana porosa (a) e da membrana densa (b). 31
Figura 3.5: Módulos de membrana utilizados: (a) tubular; (b)fibra oca; (c) quadro e placas e; (d) espiral. 32
Figura 3.6: Etapas de transporte do processo de pervaporação. 35
Figura 4.1: Representação esquemática do sistema de pervaporação. 42
Figura 4.2: Fluxograma simplificado do processo. 42
Figura 5.1: Influência da temperatura e do teor de água na solução na eficiência da extração do soluto (AGL). 45
Figura 5.2: Gráfico de Pareto do planejamento experimental fatorial (3^2). 46
Figura 5.3: Influência do número de estágios e do teor de água na solução extratora na eficiência de remoção dos AGL. 47
Figura 5.4: Efeito do número de estágios e do teor de água no solvente na redução de AGL. 47
Figura 5.5: Efeito da relação solvente/substrato e da acidez inicial do óleo na eficiência de remoção dos AGL. 48
Figura 5.6: Efeito da razão solvente/substrato na redução de AGL rezidual na Fase Pesada. 49
Figura 5.7: Distribuição de solvente, AGL e TAG nas fases obtidas na desacidificação do óleo ácido. 50
Figura 5.8: Distribuição de solvente, AGL e TAG nas fases obtidas no processo de desacidificação do óleo com alta acidez. 50
Figura 5.9: Cinética de desacidificação do óleo ácido ($AGL_{inicial}$ = 9 %). 51
Figura 5.10: Gráfico de Pareto obtido a partir do planejamento composto central 2^3. 52
Figura 5.11: Curva de contorno para redução de AGL no óleo ácido ($AGL_{inicial}$ = 9 %). 53
Figura 5.12: Balanço de massa de AGL no processo de desacidificação. 55
Figura 5.13: Gráfico da cinética de separação das fases. 62
Figura A.1: Curva padrão de Trolox com etanol. 70
Figura A.2: Curva padrão de Trolox com n-hexano. 71
Figura A.3: Ajuste linear aos dados de teor de etanol versus densidade da solução. 71
Figura A.4: Curva padrão de trolox com Etanol. 73
Figura A.5: Curva padrão de trolox com n-hexano. 73

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Abastecimento mundial e distribuição dos óleos vegetais. 24
Tabela 3. 2: Composição em ácidos graxos da macaúba. 26
Tabela 4.1: Dados do planejamento experimental fatorial. 39
Tabela 4.2: Dados do planejamento composto central. 40
Tabela 5.1: Balanço de massa do processo de desacidificação do óleo de macaúba. 54
Tabela 5.2: Distribuição de lipídios e solvente nas correntes do processo de desacidificação. 54
Tabela 5.3: Resultados das análises de acidez e densidade. 55
Tabela 5.4: Resultado da análise de capacidade antioxidante. 56
Tabela 5.5: Dados obtidos no processo de pervaporação. 57
Tabela 5.6: Distribuição de Lipídios e Solvente nas correntes do processo de pervaporação. 58
Tabela 5.7: Resultados das análises de acidez e densidade. 59
Tabela 5.8: Resultado da análise da capacidade antioxidante das correntes do processo. 59
Tabela A.1: Distribuição de lipídios e solvente e densidade das correntes do processo. 72
Tabela A.2: Resultados da análise de acidez. 72
Tabela A.3: Resultado da capacidade antioxidante. 74
Tabela A.4: Balanço de massa, de AGL e de lipídios. 75

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 3.1: Fluxo de massa 36
Equação 3.2: Fator de Separação 36
Equação 3.3: Fator de Enriquecimento 36
Equação 3.4: Cálculo de Capacidade Antioxidante 37
Equação 4.1: Coeficiente de Partição do Soluto 40

RESUMO

COSTA, Priscila Albuquerque. **Integração dos processos de extração líquido-líquido e pervaporação para desacidificação do óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata)*.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

A Macaúba é uma planta da família Palmae e ocorre, principalmente, no Estado de Minas Gerais. Seus frutos apresentam elevado valor proteico, grande quantidade de carotenoides, elevado valor energético e elevado percentual dos ácidos graxos ômegas 3, 6 e 9. O óleo da polpa é predominantemente constituído por ácido oleico e apresenta grandes semelhanças ao azeite de palma. A desacidificação é uma das etapas mais importante do refino de óleos, pois interfere no prolongamento da estabilidade oxidativa do óleo e, como consequência, na aceitação pelo consumidor. Este processo pode ser realizado por meio da extração líquido-líquido (ELL) com etanol hidratado, reduzindo o consumo energético e permitindo a preservação dos compostos nutricionais do óleo. A pervaporação é um processo para a recuperação do álcool, e é baseada na diferença da pressão de vapor dos componentes da mistura. Assim, os objetivos do trabalho foram selecionar os parâmetros do processo de desacidificação do óleo da polpa de macaúba por fracionamento, recuperar os ácidos graxos livres (AGL) usando etanol hidratado e separar o soluto pelo processo de pervaporação. A seleção dos parâmetros de desacidificação, em escala de bancada, a validação dos parâmetros em escala semipiloto e a determinação da cinética de separação das fases foram feitas por meio da análise de variância aplicando-se o teste de Fisher ($p<0,05$). O etanol foi recuperado pelo processo de pervaporação no módulo de bancada por filtração tangencial usando-se uma membrana densa anisotrópica de polidimetilsiloxano com 50,3 $x10^{-4}$ m^2 de área. A acidez inicial, a razão solvente/substrato, o teor de água no etanol e o número de estágios são fatores importantes na remoção dos AGL e na eficiência do processo. Entretanto, a temperatura de

extração não afetou significativamente ($p<0,05$) o desempenho do mesmo. Em relação à pervaporação, observou-se que a membrana utilizada foi seletiva e permitiu a separação total dos AGL obtendo-se um permeado isento do soluto. Conclui-se que a desacidificação do óleo de macaúba por meio da extração líquido-líquido com etanol é indicada para óleos com acidez da ordem de 10 % de AGL e que a pervaporação é um processo que poderá ser utilizado na recuperação total do solvente.

Palavras chave: Óleos Vegetais, Ácidos Graxos Livres, Desacidificação de Óleo, Capacidade Antioxidante de Óleo, Processos com Membranas.

ABSTRACT

COSTA, Priscila Albuquerque. **Integration processes of liquid-liquid extraction and pervaporation for deacidification of oil macaúba (*Acrocomia aculeata*).** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

The Macaúba, a plant of the Palmae family and most present in the Minas Gerais state, has an elevated protein content, high concentration of carotenoids, high energetic value and an elevated percentage of omega-3, 6 and 9 fatty acids. The pulp oil is mainly composed of oleic acid and resembles the palm oil. The deacidification is one of the most important steps in the oil refining, because it steps in the oxidative stability of the oil and, as a consequence, on the consumers acceptance. It can be done by the liquid-liquid hydrated ethanol extraction, reducing the energetic consume and keeping the nutritional compounds of the oil. Pervaporation is an alternative on the alcohol recovery, since it's based on the vapor pressure difference of the mixture compounds. The aim of this study is to choose the process parameters of the deacidification of the macaúba oil via fractionation, to recover free fatty acids using hydrated ethanol as solvent and to recover the utilized solvent via pervaporation. The analysis of variance (ANOVA) was used to choose the deacidification parameters in bench-scale. Then the parameters were validated in pilot-scale and the kinetic of the phase separation were determinate using low-acid oil. The ethanol was recovered via the bench-scale pervaporation with a $50.3 \cdot 10^{-4}$ m² area cross flow filtration. Regarding FFA removal and process selectivity, the extraction temperature has no significant effect ($p < 0.05$). On the other hand, the initial acidity, the solvent/substrate ratio, the water content in the ethanol and the number of stages were important factors. With respect to pervaporation, the utilized membrane has been selective and has allowed the total separation of the FFA on the retentate fraction, obtaining a solute free permeate stream. It follows that the deacidification of the

macaúba oil via the liquid-liquid ethanol extraction is suitable for media acidity oils (around 10% FFA) and the pervaporation is a promising process on the recovery of the total solvent utilized on the extraction.

Key-words: Vegetable Oils, Free Fatty Acids, Deacidification Oil, Antioxidant Capacity Oil, Membrane Processes.

1. INTRODUÇÃO

A demanda e o preço dos óleos vegetais comestíveis vêm apresentando um crescimento mundial na última década. Com isso, o cultivo de plantas oleaginosas com alta produtividade em óleo e a necessidade de otimização do processo industrial de extração e refino incentivou novos investimentos em pesquisa e desenvolvimento nesta área. O Brasil, devido à diversidade de sua flora, principalmente em plantas oleaginosas, possui potencial para ser um dos líderes mundiais no que se refere à exploração, produção e comercialização de produtos do setor de óleos e gorduras vegetais (ANDRADE, et al., 2006 a).

Os lipídios são constituídos por uma mistura de tri-, di- e monoglicerídeos, ácidos graxos livres, glicolipídios, fosfolipídios, esteróis, etc. e são importantes para qualidade dos produtos alimentares, atuando principalmente nas propriedades organolépticas tornando-os mais apreciados pelos consumidores. Além disso, constituem uma fonte de reserva de energia, conferindo valor nutritivo aos alimentos e são importantes na proteção e isolamento do organismo, como carreadores de vitaminas e depressores da fome (SIMS, et al., 1980; McArdle, W.D., Katch, F.I., Ka, V.L., 2008).

O óleo da polpa da macaúba (*Acrocomia aculeata*) é predominantemente constituído pelos ácidos graxos oleico e palmítico e apresenta grandes semelhanças ao azeite de palma (*Elaeis guineensis*) com relação à sua composição em ácidos graxos, o que o coloca entre os óleos promissores para fins comestíveis e para outros setores da indústria. Seus frutos apresentam grande potencial para a produção de óleo, alcançando a maior produtividade entre as palmeiras brasileiras, e tem sido recomendado como uma matéria-prima potencial para a produção de biocombustíveis, (PINTO, et al., 2010; SILVA, BORGES, & FERREIRA, 1999).

A Macaúba é uma planta da família Palmae, gênero *Acrocomia* presente em maior concentração no Estado de Minas Gerais (Alto do Paraíba, na região de Montes Claros e na Zona Metalúrgica, próximo a Belo Horizonte). Apresenta propriedades nutritivas muito importantes, tais como: elevado valor proteico, grande quantidade de carotenoides, elevado valor energético, elevado percentual dos ácidos graxos funcionais ω–3, ω–6 e ω–9, elevado teor de cálcio e potássio, alto teor em fibras, e grande concentração de carboidratos (ANDRADE, et al., 2006 b; PINTO, et al., 2010).

A desacidificação é uma das etapas mais importante do refino de óleos, pois interfere no prolongamento da estabilidade oxidativa dos produtos derivados e, como consequência, na aceitação dos mesmos pelos consumidores. O processo convencional de neutralização

promove, em alguns casos, a perda de óleo neutro com impacto econômico negativo na produção. Isto ocorre principalmente em óleos com elevada acidez e interfere no rendimento do refino pelos métodos tradicionais (REZENDE, 2009).

A desacidificação por meio da extração liquido-liquido (ELL) despertou interesse devido às vantagens que possui sobre o refino físico ou químico. A ELL é conduzida a temperatura ambiente, reduzindo o consumo energético e permite a preservação dos compostos nutricionais, pois o óleo é submetido a tratamentos mais brandos. Além disso, possui as vantagens de não produzir compostos de degradação e reduzir as perdas de óleo neutro (REZENDE, 2009).

Os solventes mais usados na ELL são os alcoóis de cadeia curta acrescidos de água. Este tipo de solvente é de baixo custo e causa menores impactos ao meio ambiente, porém pode elevar o custo operacional devido aos gastos com energia, necessários para a recuperação do solvente por evaporação. O processo de pervaporação é uma alternativa consistente para recuperar o álcool e viabilizar o uso de solventes menos tóxicos no processamento de óleos vegetais (REZENDE, 2009).

A pervaporação é um processo de separação por membranas baseado na diferença da pressão de vapor dos componentes da mistura. Nela, a alimentação é colocada em contato com a membrana e o produto permeado é removido na forma de vapor à baixa pressão. A seguir o permeado é condensado e coletado. A força motriz deste processo pode ser gerada por uma bomba de vácuo ou pela purga de um gás inerte (normalmente ar ou vapor). A pervaporação padrão, que é mais comumente utilizada, é aquela que utiliza a baixa pressão como força motriz (ASSIS, 2006; PERIOTO, 2007; SMITH, et al., 1980).

No processo de pervaporação, ao contrário dos outros processos com membranas, existe mudança de fase de um dos componentes da mistura. Esta mudança permite a obtenção de duas fases: um produto na forma de vapor, que permeia pela membrana e um retido na forma líquida, que não passa através da membrana. As membranas deste tipo de processo podem ser isotrópicas densas ou anisotrópicas com pele densa, integrais ou compostas. Dependendo do material da membrana pode-se promover a remoção de água ou a concentração de substâncias orgânicas (HABERT, BORGES & NÓBREGA, 2006).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Selecionar os parâmetros do processo de desacidificação do óleo da polpa de macaúba por fracionamento e recuperação dos ácidos graxos livres usando etanol hidratado como solvente.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Determinar as condições operacionais para o processo de extração líquido-líquido visando a desacidificação do óleo ácido de macaúba;
- ✓ Determinar a acidez e a capacidade antioxidante da matéria-prima e das correntes obtidas;
- ✓ Determinar o tempo de equilíbrio para separação das fases leve e pesada;
- ✓ Recuperar o etanol utilizado pelo processo de pervaporação;
- ✓ Validar o processo de desacidificação em escala semipiloto;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFRICA

3.1 MACAÚBA

A Macaúba (*Acrocomia aculeata)*, Figura 3.1, é considerada a palmeira de maior dispersão no Brasil, sendo amplamente espalhada nas áreas de cerrado. É encontrada em Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, mas é nos Estados de Minas Gerais e Goiás que ocorre sua maior incidência. É uma palmeira, robusta, com estipes eretas e esguias, capaz de atingir 20 metros de altura. Além disso, é bastante resistente a pragas, doenças e variações climáticas (índices pluviométricos inferiores a 1.500 mm e temperatura de 15 a 35 °C). Sua frutificação tem início 4 a 5 anos após seu plantio e sua produtividade agrícola pode ser bastante elevada, podendo chegar a 150 kg de frutos por safra e 30 toneladas por hectare por ano. No Estado de Minas Gerais, o auge da maturação da macaúba ocorre entre dezembro e abril (FARIA, 2010; ANDRADE, et al., 2006 a; PARADIGMA, 2010 a).

Figura 3.1: Foto da palmeira macaúba e dos seus frutos ainda nos cachos.
Fonte: PARADIGMA (2010c)

A macaúba apresenta importantes propriedades nutritivas, tais como: alto valor energético, ácidos graxos ômegas 3, 6 e 9, proteínas, alto teor de fibras e, carotenoides (precursores da vitamina A), carboidratos, cálcio e potássio (PINTO, et al., 2010; ANDRADE, et al., 2006 a).

O fruto maduro é uma esfera ligeiramente achatada, com diâmetro variando entre 2,5 e 6,0 cm, constituído de uma casca externa dura (epicarpo, 20 % do fruto), de uma polpa fibrosa

e oleosa (mesocarpo, 40 % do fruto) e de uma castanha interna dura (endocarpo, 33 % do fruto) que contém em seu interior uma amêndoa oleaginosa (endosperma, 7 % do fruto). O epicarpo, de coloração marrom-amarelada, apresenta altos teores de ferro, fosfato e cálcio; o mesocarpo, de coloração amarela, é rico em glicerídeos e o endocarpo, de coloração marrom-escuro, possui alto potencial energético. A Figura 3.2, abaixo, mostra a composição do fruto da macaúba (ANDRADE, et al., 2006 a; PARADIGMA, 2010 b; ARAÚJO, 2010; FARIA, 2010).

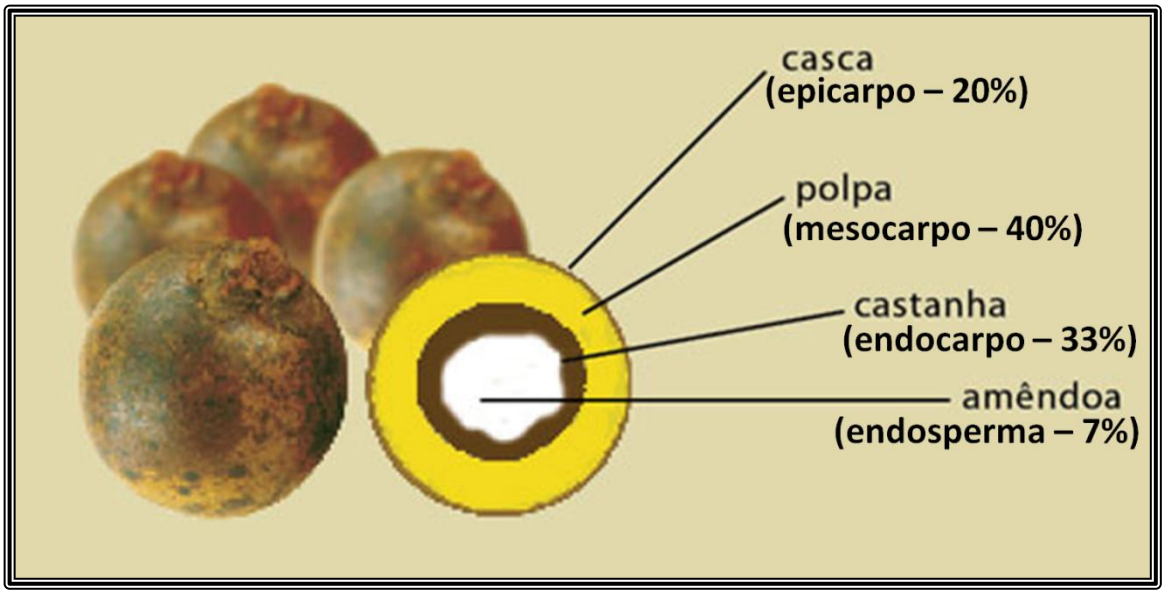

Figura 3.2: Composição do fruto da macaúba.
Fonte: PERPÉTUO (2010)

A macaúba é uma planta de grande potencial econômico uma vez que pode ser totalmente aproveitada. Fornece palmito, retirado de seu broto terminal; seu material fibroso pode ser utilizado na produção de ração animal e a castanha seca pode ser utilizada na produção de carvão vegetal, devido seu poder calorífico. Além disso, a estirpe é muito utilizada na confecção de calhas, moirões, ripas e caibros para a construção civil e as folhas como forrageiras aos animais ou na obtenção de fibras destinadas à produção de linhas, cordas, redes, cestos, balaios e chapéus. Entretanto, sua principal utilidade econômica é na produção de óleos extraídos a partir da casca, da polpa e da amêndoa. Isto porque seu óleo apresenta grande potencial para fins alimentícios ou na indústria oleoquímica. Nos últimos anos vem sendo avaliado na fabricação de biodiesel (ANDRADE, et al., 2006 b; REZENDE, 2009).

Alguns projetos estão sendo desenvolvidos com objetivo de viabilizar a utilização comercial da macaúba, tornando-a mais atrativa para o setor industrial. As pesquisas atuais

incluem: o levantamento da ocorrência de aglomerados nativos de macaúba em Minas Gerais, Goiás e Distrito Federal; a utilização de práticas de extrativismo sustentável para evitar o esgotamento rápido da fonte energética e o desenvolvimento de sistemas de produção com plantios racionais, melhorando-se genética, plantio, adubação e espaçamento entre plantas (FARIA, 2010).

3.2 ÓLEOS VEGETAIS

Óleos são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal ou vegetal, formados predominantemente por ésteres de triacilgliceróis, produto da esterificação de uma molécula de glicerol com três moléculas de ácidos graxos. Contém, ainda, outros componentes em menor proporção, tais como: mono e diglicerídeos, ácidos graxos livres, pigmentos, esteróis, tocoferol, proteínas e vitaminas. Suas propriedades são determinadas, em grande parte, pela composição em ácidos graxos e pelo grau de saturação ou instauração dos mesmos. (REDA & CARNEIRO, 2007; REZENDE, 2009).

O óleo de origem vegetal é uma fonte de energia renovável sendo um dos principais produtos extraídos das plantas. Cerca de 80 % é usado para aplicações na indústria de alimentos, os outros 20 % são destinados para a fabricação de detergentes, cosméticos, lubrificantes, tintas, vernizes e plásticos (SILVA, 2009; REDA, et al., 2007; COUTINHO, 2008).

Os óleos vegetais são a maior fonte de lipídeos comestíveis, contabilizando mais de 75 % do total de gorduras consumidas no mundo. Entre estes, quase 75 % é extraída do endosperma de sementes oleaginosas ou do pericarpo de frutos, como oliva e palma. As maiores fontes de óleos vegetais são: palma (*Elaeis guineensis*), soja (*Glycine max*), colza (*Brassica napus*), algodão (*Gossypium hirsutum*), amendoim (*Arachis hypogaea*), girassol (*Helianthus annuus*), milho (*Zea mays*), amêndoas de coco (*Cocos nucifera*) e oliva (*Olea europaea*). Possuem grande importância nutricional, pois são as maiores fontes alimentares de energia (cerca de 9 $kcal.g^{-1}$), atuam como agentes transportadores de vitaminas lipossolúveis e são fontes de ácidos graxos essenciais,. Adicionalmente, possuem ação lubrificante e contribuem na palatabilidade dos alimentos (REZENDE, 2009; FARIA, 2010).

A soma dos componentes do óleo, que após saponificação alcalina, permanecem como resíduos não reagidos e não-voláteis fornece a quantidade de insaponificáveis presentes no mesmo. Os insaponificáveis (carotenoides, fitoesteróis, clorofila, polifenóis) agem como

antioxidantes e fotoprotetores e ajudam a evitar a oxidação dos ácidos graxos insaturados. Além disso, possuem inúmeros benefícios à saúde. A vitamina E e o β-caroteno, por exemplo, possuem ação efetiva no sequestro de radicais livres que podem implicar no desenvolvimento de várias doenças degenerativas, como câncer, doenças cardiovasculares, catarata e degeneração macular. Estas propriedades justificam a incorporação destes compostos em alimentos, cosméticos e suplementos nutricionais (RIBEIRO, 2008).

O consumo de óleos vegetais tem aumentado no mundo todo, ao longo dos anos. De acordo com o United States Department of Agriculture (USDA, 2012) (Tabela 3.1) a produção de óleos vegetais aumentou de 133,8 milhões de toneladas em 2008 para 156,8 milhões de toneladas em 2012 enquanto o consumo doméstico passou de 130,67 milhões de toneladas para 155,64 milhões de toneladas, no mesmo período. A busca por oleaginosas com alta produtividade em óleo por hectare plantado por ano está gerando investimentos em pesquisa e desenvolvimento tais como: busca de novas fontes oleaginosas, melhoramento genético, clonagem para garantir alta produtividade em óleo e otimização do processo de extração (ANDRADE, et al., 2006 a; SILVA, 2009; NUNES, 2007; USDA, 2012).

Tabela 3.1: Abastecimento mundial e distribuição dos óleos vegetais.

Parâmetro	2008/09	2009/10	2010/11	2011/12	Jun 2012/13	Jul 2012/13
Produção	133,78	140,83	147,51	153,17	157,74	156,77
Importações	54,35	56,04	57,06	60,1	62,3	61,91
Exportações	56,15	57,9	59,98	62,88	65,00	64,71
Consumo Doméstico	130,67	138,57	144,72	150,71	155,87	155,64

* Os dados apresentados estão em milhões de toneladas.
Fonte: USDA (2012)

De acordo com Silva et al. (2008) a seleção das matérias-primas oleaginosas para processamento industrial depende da competitividade técnica, econômica e socioambiental, envolvendo os seguintes aspectos agronômicos:

- ✓ teor de óleo;
- ✓ a produtividade por unidade de área;
- ✓ o equilíbrio agronômico e demais aspectos relacionados com o ciclo de vida da planta.

O Brasil possui potencial para ser um dos líderes mundiais na exploração, produção e comercialização de produtos do setor de óleos e gorduras vegetais devido à diversidade de sua flora, principalmente de plantas oleaginosas (ANDRADE, et al., 2006 a).

3.3 ÓLEO DE MACAÚBA

A macaúba apresenta grande potencial para a produção de óleo. Os frutos maduros pesam, em média, 50 g e contêm 30 % de óleo. Sua produtividade é de 6.600 kg de óleo por hectare, destacando-se como o maior índice entre as palmeiras brasileiras. Dos frutos são extraídos dois tipos de óleo: da amêndoa (teor de óleo igual a 55 %), obtém-se um óleo fino e transparente, rico em ácido láurico e oleico (Figura 3.3a) e da polpa (teor de óleo de 60 %), obtém-se um óleo rico em carotenoides com predominância dos ácidos oleico e palmítico (Figura 3.3b) (ANDRADE, et al., 2006 b; FARIA, 2010).

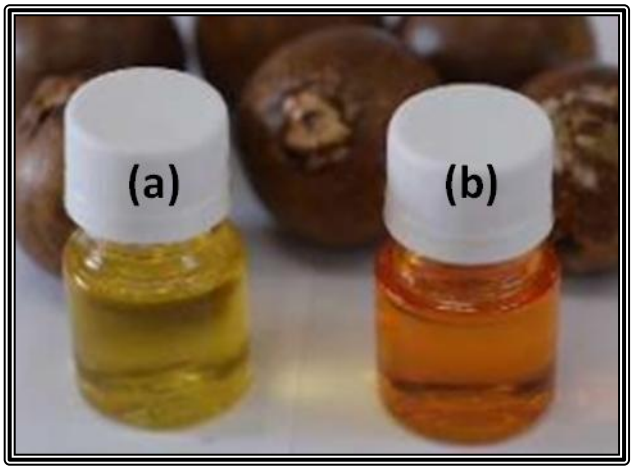

Figura 3.3: Óleo da amêndoa (a) e da polpa (b) de macaúba.
Fonte: BORGES (2011)

O fruto da macaúba deve ser armazenado por, no máximo, cinco dias após a colheita para minimizar a degradação do óleo da polpa que, em geral, apresenta elevada acidez (acima de 15 %). Entretanto, o óleo da castanha é preservado durante a estocagem do fruto (acidez inferior a 0,5 %) devido tanto à sua composição em ácidos graxos saturados quanto à proteção da castanha pelo endocarpo (PARADIGMA, 2008).

O óleo da polpa de macaúba, cuja coloração deve-se à presença de carotenoides, apresenta semelhanças na composição em ácidos graxos ao azeite de palma, sendo considerado um óleo de qualidade para fins alimentícios. Possui um acentuado grau de insaturação, conferida pelo alto teor de ácido oleico (53,4 %). Possui baixo teor de ácido linolênico (< 2 %), um ácido graxo essencial que reduz a estabilidade oxidativa do óleo. A amêndoa da macaúba apresenta um alto teor de ácidos graxos saturados, predominando o ácido láurico (43,6 %) e baixo teor de ácidos graxos insaturados, em especial o ácido oleico

(25,5 %). A Tabela 3.2 apresenta a composição em ácido graxo da macaúba (PINTO, et al., 2010; SILVA, 2009).

Tabela 3. 2: Composição em ácidos graxos da macaúba.

Ácidos Graxos	Casca	Polpa	Amêndoa
Caprílico	-	0,450	6,20
Cáprico	-	0,270	5,30
Laúrico	-	1,97	43,6
Mirístico	-	0,450	8,50
Palmítico	24,6	18,7	5,30
Palmitoleico	6,20	4,00	2,29
Esteárico	5,10	2,80	2,40
Oleico	51,5	53,4	25,5
Linoleico	11,3	17,7	3,30
Linolênico	1,30	1,50	1,92
Ácido Saturados	29,7	24,6	71,2
Ácido Insaturados	70,3	75,4	28,8

Fonte: SILVA (2009).

3.3.1 Ácido Oleico

O ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$), também conhecido como ômega 9, é o ácido graxo presente em maior quantidade na casca e na polpa da macaúba e, o segundo maior na amêndoa. É sintetizado pelo organismo humano, portanto ele não é um ácido graxo essencial. No entanto, possui um papel importante na síntese de hormônios do metabolismo do corpo humano, fortalece os tecidos, tonifica os nervos e diminui o depósito de colesterol nas artérias. É muito utilizado na fabricação de sabões e sabonetes, defensivos agrícolas biológicos e na formulação de cosméticos (PEDERSSETTI, 2008; ANDRADE, et al., 2006 a).

3.3.2 Ácido Palmítico

O ácido palmítico ($C_{16}H_{32}O_2$) é o segundo ácido graxo, em quantidade, presente na casca e na polpa da macaúba e, o quinto na amêndoa. Alguns estudos mostraram que o ácido palmítico aumenta a produção da lipoproteína de alta densidade (high density lipoprotein, HDL), ou simplesmente colesterol HDL. É utilizado na fabricação de cremes para barbear, de

cremes e emulsões cosméticas e na produção de defensivos agrícolas biológicos (ANDRADE, et al., 2006 a).

3.3.3 Ácido Linoleico

O ácido linoleico ($C_{18}H_{32}O_2$), também chamado ômega 6, é um ácido graxo não sintetizado no organismo humano, ou seja, é um ácido graxo essencial. Ocupa a terceira posição, em relação à quantidade, na polpa e na casca da macaúba. É importante na manutenção das membranas celulares, das funções cerebrais, da transmissão de impulsos nervosos, da pressão arterial, da resposta inflamatória e, na redução da lipoproteína de baixa densidade (low density lipoprotein, LDL), popularmente conhecida de mau colesterol, e do colesterol total. Entretanto, se consumido em altas quantidades, pode reduzir o colesterol bom HDL. Participa da transferência do oxigênio atmosférico para o plasma sanguíneo, da síntese da hemoglobina e da divisão celular. É utilizado na fabricação de margarinas, óleos para saladas e cozinha e na produção defensivo agrícola biológico (EUFIC, 2008; ANDRADE, et al., 2006 a; MARTIN, et al., 2006).

3.3.4 Ácido Láurico

O ácido láurico ($C_{12}H_{24}O_2$) é o ácido graxo presente em maior quantidade na amêndoa da macaúba. É um ácido graxo saturado considerado hipercolesterolêmico, pois aumenta o nível de colesterol no sangue devido à redução da atividade do receptor de LDL. Porém é um importante componente do leite materno, pois ajuda no fortalecimento imunológico do bebê. É muito utilizado na fabricação de tensoativos para xampu, de defensivos agrícolas biológicos, aditivos alimentares, de cosméticos e na indústria farmacêutica (ANDRADE, et al., 2006 a; PEREIRA, et al., 2010; XIMENES, 2009).

3.3.5 Ácido Mirístico

O ácido mirístico ($C_{14}H_{28}O_2$) é o terceiro ácido, em teor, presente na amêndoa da macaúba. Assim como o ácido láurico, é saturado e como tal é considerado hipercolesterolêmico. Devido ao tamanho médio da sua cadeia é um dos ácidos graxos mais utilizados na fabricação de sabonetes. Além disso, é empregado em formulações de cremes e emulsões cosméticas, na fabricação de defensivos agrícolas biológicos e de aditivos para

alimentos e bebidas (XIMENES, 2009; ANDRADE, et al., 2006 a).

3.4 REFINO DOS ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais, extraídos das sementes de plantas, são refinados, por meio de processamentos industriais, visando remover ou reduzir compostos minoritários indesejáveis. O refino, tratamento necessário para que o óleo se torne adequado para o consumo, consiste nas operações de degomagem, desacidificação, branqueamento e desodorização. A degomagem consiste na remoção dos fosfolipídeos, das proteínas e das substâncias coloidais, componentes capazes de precipitarem-se nas instalações industriais ou durante a estocagem. A desacidificação, remoção dos ácidos graxos livres, é o passo mais difícil do processo de refino de óleo uma vez que gera o maior impacto econômico na produção. Esta etapa do refino pode ser realizada por vários meios diferentes. Os processos empregados são: o físico, o químico e a extração líquido-líquido (RODRIGUES, et al., 2007; ORLANDELLI, 2008; PEDERSSETTI, 2008; MORAES, 2011; RIBEIRO, et al., 2005; COUTINHO, 2008).

O método mais difundido na indústria é o refino químico, que consiste na aplicação de hidróxido de sódio para neutralização dos Ácidos Graxos Livres (AGL). A adição desta solução alcalina provoca a formação de sabão e a degradação da cor. No refino físico a remoção dos ácidos graxos livres é feita por dessorção a vácuo com injeção direta de vapor d’água. Este tipo de refino não ocasiona grande perda de óleo neutro e grande consumo de água na lavagem, porém, quando usa temperatura alta e baixa pressão, pode diminuir a qualidade do produto final (REZENDE, 2009).

Os óleos com acidez elevada sofrem grandes perdas de óleos neutros, na desacidificação química, devido à saponificação e emulsificação. Neste caso recomenda-se o método físico. Este consome mais energia, porém gera uma menor perda de óleo neutro. O óleo refinado fisicamente está sujeito a alterações indesejáveis de cor e redução na estabilidade oxidativa (RODRIGUES, et al., 2007).

A desacidificação por extração líquido-líquido é uma alternativa na obtenção de óleos vegetais com teores de ácidos graxos livres aceitáveis pela legislação brasileira. Esta metodologia consume menor quantidade de energia uma vez que é realizada a temperatura ambiente e pressão atmosférica, não gera sabão e minimiza a perda de óleo neutro (ORLANDELLI, 2008).

3.4.1 Extração Líquido-Líquido

A desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido (ELL) é baseada na diferença de solubilidade dos ácidos graxos livres e dos triacilgliceróis no solvente selecionado. Devido à diferença de ponto de ebulição entre o solvente e os ácidos graxos livres é possível a recuperação e reutilização do solvente (ORLANDELLI, 2008; RODRIGUES, et al., 2007).

A ELL raramente é feita em uma única operação e requer a introdução de uma nova etapa para recuperação do solvente que, em geral, é conduzida por evaporação. Por esta razão é aplicada nos casos em que a utilização de um método direto não é tecnicamente ou economicamente viável. Isto ocorre quando os componentes da mistura são pouco solúveis, possuem baixa volatilidade relativa, são termossensíveis, possuem pontos de ebulição próximos ou, ainda, quando o componente de interesse está presente em pequena concentração na solução (REZENDE, 2009).

A escolha do solvente a ser utilizado neste processo é feita levando-se em conta alguns fatores, como: o ponto de ebulição, a densidade, a tensão superficial, a viscosidade, a corrosividade, a inflamabilidade, a toxicidade, a estabilidade química e térmica, a compatibilidade com o produto, a disponibilidade no mercado e o custo. No caso de óleos vegetais, a diferença de polaridade entre o ácido graxo (polar) e triacilgliceróis (apolar) também deve ser levada em consideração (BALEY, 1979; LO, et al., 1982; REZENDE, 2009).

O solvente selecionado deve ser uma substância que possua afinidade seletiva para este soluto. Esta seletividade garante a eficiência do processo de extração líquido-líquido, uma vez que o soluto de interesse será removido de uma solução contendo uma mistura de componentes. Os solventes mais utilizados para desacidificação de óleos vegetais são os álcoois de cadeia curta, especialmente o etanol, adicionados de água (ORLANDELLI, 2008).

O etanol possui baixa toxicidade, boa seletividade na remoção de ácidos graxos livres, baixas perdas de compostos importantes. No entanto, exige um alto gasto energético na sua recuperação (RODRIGUES, et al., 2007; REZENDE, 2009).

Na ELL a alimentação e o solvente devem ser colocados em contato direto em regime turbulento. Isto promove altas taxas de transferência de massa devido à formação de gotas da fase dispersa, o que aumenta a área interfacial no transporte de massa. Ao final da extração obtêm-se duas fases, que são separadas por decantação. Finalmente, o soluto é removido da solução em evaporadores contínuos (ORLANDELLI, 2008).

3.5 PROCESSO DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

Uma membrana, principal componente em alguns processos de separação, pode ser definida como uma barreira permeável e seletiva que separa duas fases. A corrente que passa através da membrana é denominada permeado e a corrente retida pela membrana é chamada de concentrado (MULDER, 1991; HABERT, et al., 2000).

De acordo com Nobrega, Borges & Habert (2004) as membranas apresentam várias vantagens em relação às técnicas convencionais de separação, tais como:

- ✓ Economia de energia – a maior parte dos processos de separação por membranas (PSM) ocorre sob condições amenas de temperatura e pressão. Isso significa que este tipo de processo consome menos energia.
- ✓ Meio ambiente – os PSM não utilizam substâncias químicas que possam provocar prejuízos ao meio ambiente.
- ✓ Seletividade – alguns PSM são a única alternativa na separação de algumas classes de compostos.
- ✓ Simplicidade de Operação – os sistemas de membranas são simples e compactos e, pelo fato de serem modulares possuem grande flexibilidade operacional e de projeto.
- ✓ Qualidade do Produto Final – no caso de matérias-primas sensíveis ao calor, a utilização de membranas permite a obtenção de produtos com melhor qualidade sensorial do que os gerados com a utilização do calor.
- ✓ Ampliação do campo de aplicação devido ao desenvolvimento de novos materiais.

A estrutura da membrana varia de acordo com aplicação a que ela se destina. De modo geral, existem dois grandes grupos de classificação das membranas, assim as membranas podem ser: densas (transporte realizado através da dissolução, difusão e dessorção do permeado) ou porosas (transporte de forma convectiva e retenção por tamanho), a Figura 3.4 mostra a estrutura e a forma de permeação dos solutos. Enquanto as membranas densas são caracterizadas pelas características físico-químicas e pela espessura do filme do polímero, as membranas porosas são caracterizadas pela distribuição do tamanho dos poros, pela porosidade superficial e pela espessura da membrana. Dentro desta classificação as membranas são subdivididas em isotrópicas (possuem as mesmas características morfológicas) e anisotrópicas (apresentam gradiente de tamanho de poro) (MALDONADO, 1991).

Além disso, existe a classificação de acordo com a natureza e estrutura da membrana ou com a sua morfologia. Em relação à natureza, as membranas podem ser biológicas (vivas ou não vivas) ou sintéticas (orgânicas ou inorgânicas). Do ponto de vista estrutural, podem ser simétricas (porosas ou não porosas) e assimétricas (GONÇALVES, 1983).

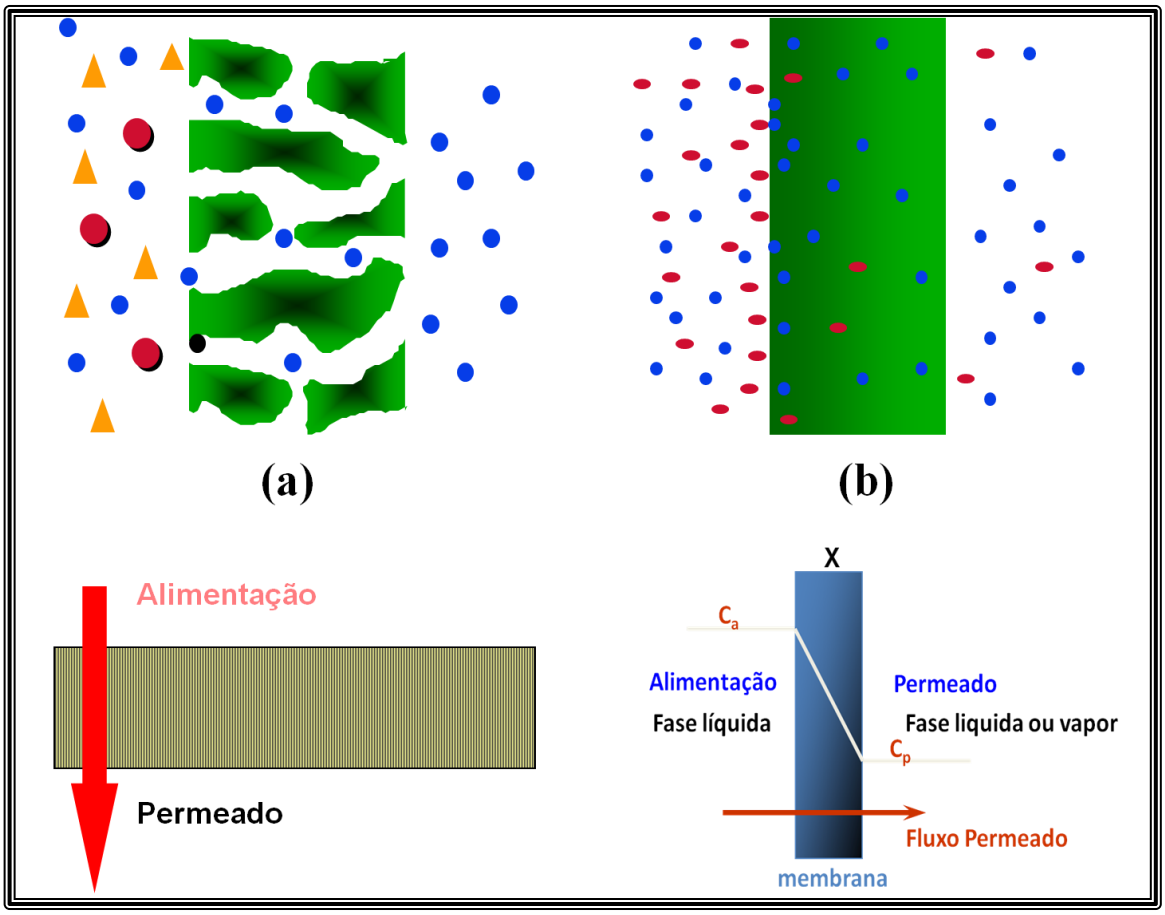

Figura 3.4: Estrutura das membranas e forma de permeação da membrana porosa (a) e da membrana densa (b).
Fonte: HABERT (2006).

Os sistemas de membranas são formados, em sua maioria, por módulos compactos e com flexibilidade de uso. A escolha de um módulo leva em consideração alguns aspectos importantes como o custo de fabricação, a densidade de empacotamento, a facilidade de limpeza e o custo de troca da membrana. Os principais módulos disponíveis (Figura 3.5), atualmente, no mercado são: quadro e placas, fibras-ocas, espirais e tubulares (PENG, et al., 2003; BAKER, et al., 1997).

- ✓ Módulo Tubular – é formado por um conjunto de feixes paralelos de tubos, de paredes rígidas, porosas, revestidas internamente pela membrana. Nele a alimentação passa pelo interior dos tubos. É um modulo fácil de desmontar e limpar.

✓ Módulo Quadro e Placas – é formado por membranas dispostas paralelamente, separadas por espaçadores e suportes porosos, seladas nas bordas a fim de evitar vazamentos. É um dos sistemas mais usados atualmente, porém permite grande formação de depósito nas placas.

✓ Módulo de Fibras-Ocas – é formado por cartuchos contendo centenas de fibras com um diâmetro externo de 25 a 250 μm e espessura de parede de 5 a 50μm. Possui a maior área de membrana por unidade de volume entre os sistemas utilizados, por isso permite alta produtividade.

✓ Módulo Espiral – é constituído por uma envoltória de membrana em torno de um passador (tubo perfurado localizado na parte interna da membrana). A solução escoa sobre a membrana e o permeado flui para um coletor através do tubo interno. É um sistema de difícil limpeza (MALDONADO, 1991).

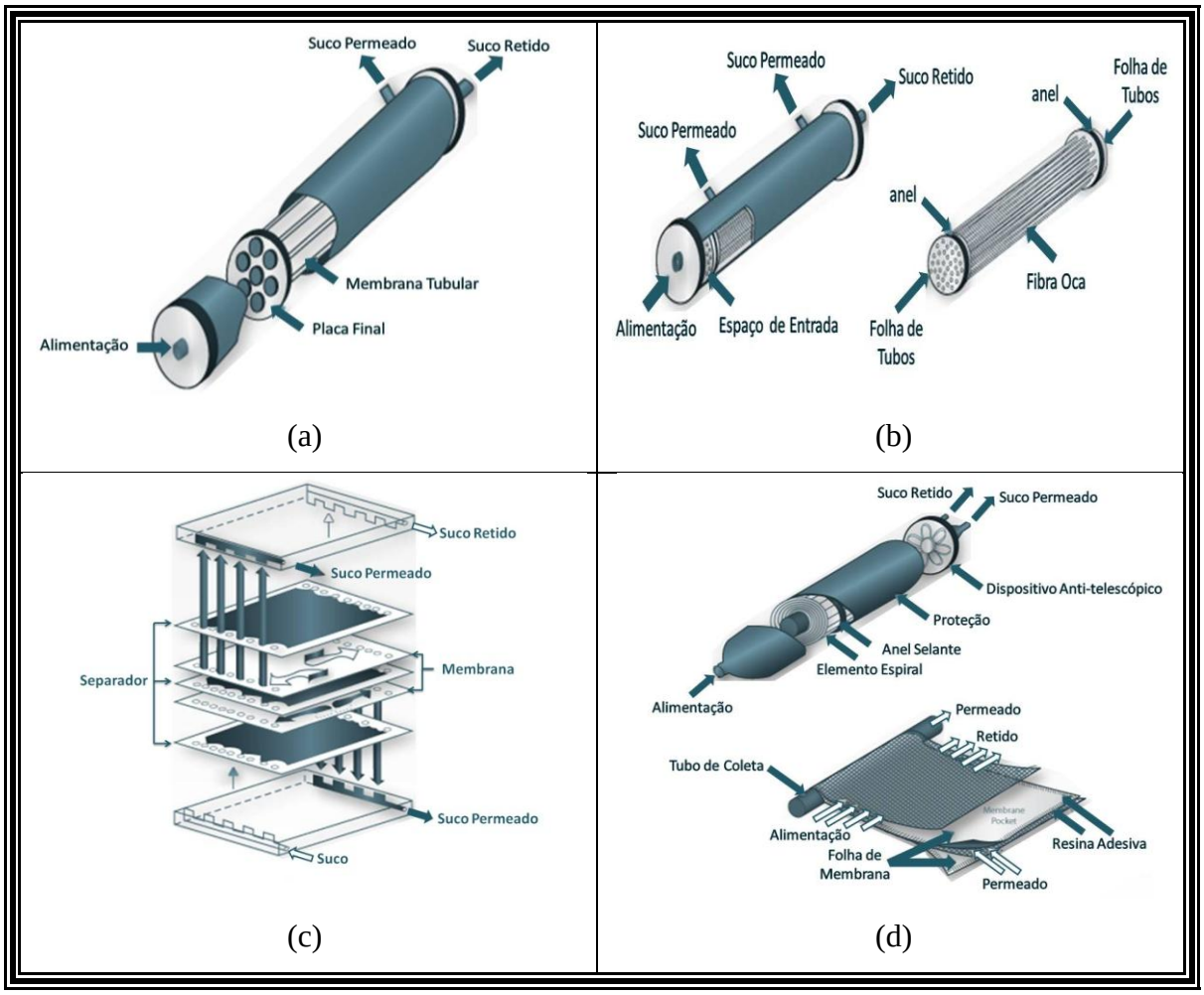

Figura 3.5: Módulos de membrana utilizados: (a) tubular; (b)fibra oca; (c) quadro e placas e; (d) espiral.
Fonte: Adaptada de LABVIRTUAL, 2010.

Os processos de filtração por membranas permitem o fracionamento de solutos dissolvidos em correntes líquidas e a separação de misturas gasosas. A maior parte destes processos ocorre com o escoamento tangencial, porém é possível utilizar ainda o processo de escoamento perpendicular (PERIOTO, 2007).

Os processos de separação com membranas (PSM) são utilizados em diversos setores industriais, tais como: concentração de leite, soro de queijo, clarificação de suco de frutas, vinhos e cervejas, tratamento de águas e esgotos municipais e, nos processos de hemodiálise. Os processos mais comuns de separação por membranas são a microfiltração (remove partículas com diâmetro entre 0,1 a 1μm), ultrafiltração (retêm moléculas de alto peso molecular), nano filtração (retêm moléculas com peso molecular médio – sais di e trivalentes), osmose inversa (retêm todas as moléculas orgânicas com peso molecular acima de 50) e pervaporação (retêm líquido menos permeável) (SHUCK, 2004).

3.5.1 Processo de Pervaporação

Pervaporação é o processo de separação por membranas na qual os componentes da mistura líquida são separados pela vaporização parcial, assim o permeado é obtido na fase vapor. Isto pode ser alcançado de três maneiras (NELL, 1991; PERRY & GREEN, 1999):

1) Aplicando-se vácuo no lado do permeado da membrana, de modo que a pressão do lado permeado se torne menor do que a pressão de saturação dos componentes, garantindo que o permeado passe à fase vapor.
2) Passando-se gás inerte no lado permeado da membrana de forma transversal ao fluxo.
3) Aumentando-se a temperatura da alimentação, provocando aumento no coeficiente de atividade dos componentes e facilitando a passagem dos compostos menos solúveis para a forma vapor.

A pervaporação a vácuo (pervaporação padrão) é o modo mais comum de operação, enquanto o processo com purga de gases inertes é normalmente empregado quando o permeado pode ser descarregado sem condensação. Os custos relacionados com a aplicação de vácuo no lado do permeado são mais altos do que no uso de um gás inerte, porém, os fluxos permeados são maiores do que os atingidos com o gás inerte. O processo de pervaporação gera um produto final com maior qualidade, pois não provoca a degradação térmica e a contaminação do alimento por solventes orgânicos. A força motriz deste processo é a diferença de potencial químico entre a alimentação e o permeado, principalmente a

diferença de concentração do componente. O aumento da pressão na alimentação pouco contribui na alteração da força motriz, mas a utilização de vácuo no permeado intensifica a diferença de pressão parcial dos componentes (MULDER, 1996; RUFINO, 1996; SMITH, et al., 1980).

A pervaporação é adequada na separação de pequenas quantidades de compostos orgânicos voláteis com valor econômico ou com elevado impacto ambiental. Suas maiores aplicações são: na remoção de água em soluções concentradas de alcoóis, na recuperação e concentração de componentes de aromas e na remoção ou recuperação de compostos orgânicos voláteis presentes na água. Seu fluxo de permeação é baixo (0,1 a 5 $kg.h^{-1}.m^{-2}$) em comparação com o fluxo dos outros processos de separação por membranas (FERNANDES, 2010; PERIOTO, 2007; ALVAREZ, 2005).

Na pervaporação são utilizadas membranas isotrópicas densas ou membranas anisotrópicas com pele densa, integrais ou compostas. A aplicação da membrana é determinada de acordo com o material constituinte da mesma. Os materiais mais usados na fabricação de membranas para processos de pervaporação são: poli álcool vinílico (PVA) e poli(acrilonitrila) (PAN) (LI, et al., 2002; SOMMER & MELIN, 2004), copolímero em bloco de poliéter e poliamida (PEBA) (RAJAGOPALAN, et al., 2005), poli(dimetil siloxano) (PDMS) (SAMPRANPIBOON, et al., 2000), copolímero de etileno-propileno e dieno (EPDM) (HUANG, MOON & PAL, 2002) e poli(octilmetilsiloxano) (POMS) (SAMPRANPIBOON, et al., 2000).

O processo de pervaporação é regido por um mecanismo conhecido como solução-difusão que se caracteriza pelo transporte dos permeantes em três etapas (Figura 3.6) consecutivas (HABERT, 2006):

- ✓ Sorção dos componentes da alimentação na camada superficial da membrana.
- ✓ Difusão seletiva das moléculas penetrantes através da membrana.
- ✓ Dessorção dos componentes no lado permeado.

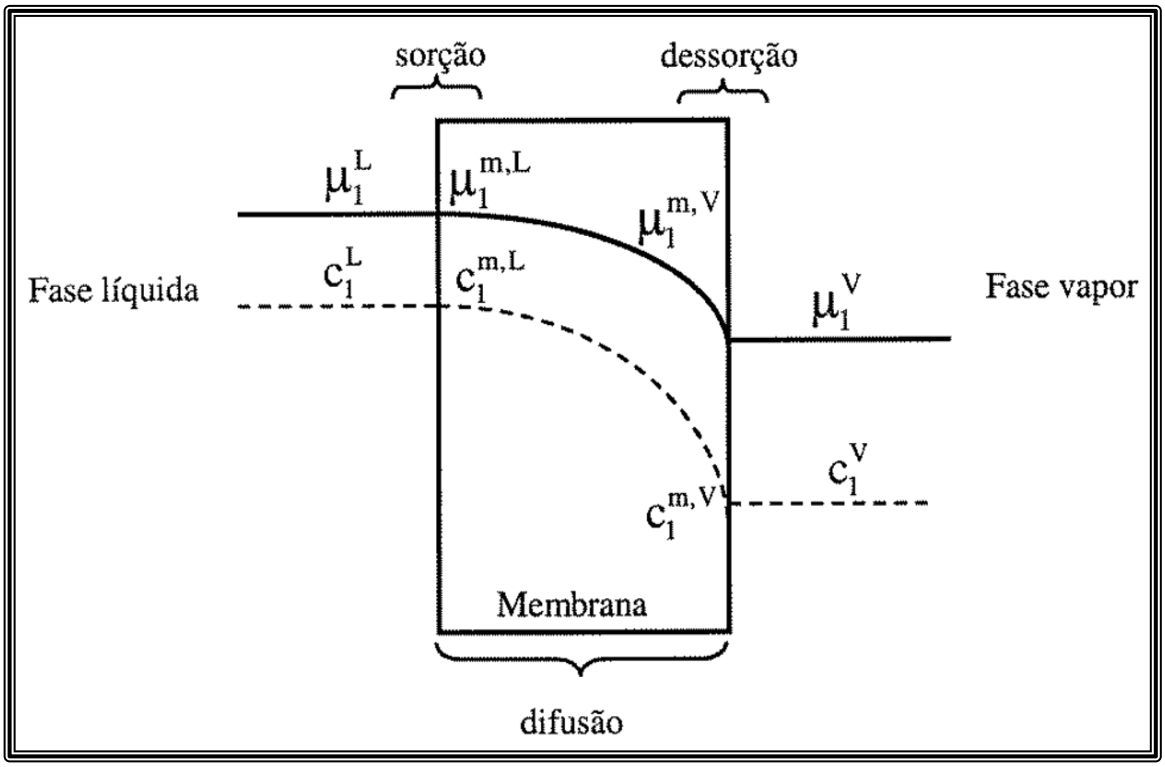

Figura 3.6: Etapas de transporte do processo de pervaporação.
Fonte: ARAÚJO, 2007.

A etapa limitante do processo de pervaporação é a difusão dos permeantes através da membrana. Isto porque a composição do componente que é sorvido na membrana está próxima do equilíbrio termodinâmico (ALVAREZ, 2005).

Alguns parâmetros são importantes e afetam o processo, tais como: concentração e composição da alimentação – o fluxo de permeado através da membrana depende de sua concentração na própria membrana; temperatura – o aumento da temperatura provoca o aumento no fluxo permeado; pressão do permeado – o aumento da pressão do permeado afeta positiva ou negativamente o fluxo, dependendo da volatilidade dos componentes do permeado; espessura e composição da membrana – a resistência ao transporte de massa é proporcional à espessura da membrana, ou seja, quanto menor a espessura maior o fluxo e; velocidade da alimentação – quanto maior a vazão de alimentação maior o coeficiente de transferência de massa (HABERT, et al., 2000; PENG, et al., 2003; RUFINO, 1996).

O desempenho da pervaporação é determinado pela avaliação de três parâmetros: fluxo (J), fator de separação ($\alpha_{A/B}$) e fator de enriquecimento (β_A) (HICKEY, et al., 1990).

O fluxo (Equação 3.1) é definido pela razão entre a massa de permeado por unidade de área por unidade de tempo, ou seja:

$$J = \frac{m}{A*t} \qquad \textbf{[Equação 3.1]}$$

onde:

m – é a massa de permeado obtida ao longo do processo (kg);

A – é a área da membrana (m²);

t – é o tempo de processo (h).

O fator de separação (Equação 3.2) é o parâmetro que descreve a eficiência de separação das substâncias A e B, presentes na mistura e é definido pela relação entre as frações (em massa) dos componentes na alimentação (γ_A e γ_B) e suas frações (em massa) no permeado (x_A e x_B):

$$\alpha_{A/B} = \frac{\gamma_A/\gamma_B}{x_A/x_B} \qquad \textbf{[Equação 3.2]}$$

O fator de enriquecimento é aquele que mede a seletividade da membrana (Equação 3.3). Ele é definido como sendo a razão entre a fração (em massa) do componente A na alimentação (γ_A) e a fração (em massa) do componente A no permeado (x_A), logo:

$$\beta_A = \frac{\gamma_A}{x_A} \qquad \textbf{[Equação 3.3]}$$

3.6 CAPACIDADE ANTIOXIDANTE DE ÓLEOS

A capacidade antioxidante total dos óleos vegetais indica a ação dos compostos antioxidantes na estabilidade oxidativa dos óleos vegetais e ainda na bioatividade no organismo humano. Assim, sua determinação pode ser essencial na determinação da qualidade do óleo (CASTELO-BRANCO & TORRES, 2011).

WU, et al. (2004) sugerem que a melhor metodologia é aquela onde se separam as frações hidrofílica e lipofílica, determina-se a capacidade antioxidante de cada fração separadamente e, através do somatório destas capacidades, obtêm-se a capacidade antioxidante total do óleo. Isto se deve ao fato de as duas frações apresentarem composições químicas distintas, a fração hidrofílica apresenta os compostos fenólicos, enquanto a fração lipofílica apresenta os tocóis, os esteróis, os carotenoides, as clorofilas e os acilgliceróis e isto pode interferir na capacidade antioxidante (Equação 3.4).

Por outro lado, capacidade antioxidante dos componentes dos óleos pode ser afetada pelo sinergismo entre os compostos antioxidantes e pela afinidade dos compostos com o

meio. Espín, Soler-Rivas & Wichers (2000) obtiveram altos valores de capacidade antioxidante em óleos vegetais sem realizar a separação de frações.

$$\boldsymbol{TEAC} = \frac{[(\boldsymbol{Abs_{bco}} - \boldsymbol{Abs_{amo}}) - \boldsymbol{b}]/\boldsymbol{a}}{\boldsymbol{fator\ de\ dilui}\text{ção}\boldsymbol{o}} \qquad \textbf{[Equação 3.4]}$$

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

4.1.1 Matéria-prima

O óleo de macaúba foi gentilmente cedido pela empresa Paradigma (Santa Luzia, MG). Para o desenvolvimento do trabalho foram utilizados óleos de polpa de macaúba com diferentes teores de acidez: baixa acidez (2 % AGL), média acidez (9 % AGL) e alta acidez (44 % AGL).

4.1.2 Membrana

O processo de pervaporação foi conduzido utilizando uma membrana densa anisotrópica de polidimetilsiloxano – PDMS (Velterop – Pervatech®).

4.2 MÉTODOS

O trabalho foi divido em cinco etapas. Na primeira, foram determinadas as melhores condições do processo de extração líquido-líquido. Para isto avaliou-se do efeito das principais variáveis (temperatura de extração, teor de água no etanol, relação solvente/substrato, número de ciclos e tempo de extração) na eficiência de desacidificação do óleo. Estes parâmetros foram selecionados a partir dos dados reportados por Mariano et al. (2011). A segunda etapa envolveu a validação das condições de extração em escala semipiloto; a terceira incluiu a recuperação do etanol da fase leve (etanol + AGL) por pervaporação; na quarta avaliou-se a cinética de separação das fases e, a última foi composta pelas determinaçãoes analíticas para caracterização das correntes.

4.2.1 Seleção dos parâmetros do processo de desacidificação em escala de bancada

4.2.1.1 Efeito da temperatura de extração e do teor de água na solução extratora

Para avaliar a importância da temperatura de extração e do teor de água no solvente no rendimento do processo, foi feito um planejamento experimental fatorial (3^2) com o óleo de alta acidez, utilizando temperatura de 30 e 40 °C e solução etanólica com 90, 92 e 94 ºGL.

A extração foi realizada, em banho termostático, com proporção solvente/substrato 1:1 e agitação constante de 30 rpm por 2 horas. As misturas resultantes foram mantidas em B.O.D a

10 ºC durante 2 horas para a obtenção das fases lipofílica (rica em TAG) e aquosa (AGL + Etanol + água). A separação das fases foi realizada em um funil de separação de 50 mL a 20 ^{o}C. Os valores reais e codificados de cada nível das variáveis independentes utilizadas nos ensaios do planejamento estão apresentados na Tabela 4.1. O solvente foi removido sob convecção de ar ambiente a 21 ^{o}C. Os resultados foram avaliados com o software Statistica (Statsoft, v. 7.0).

Tabela 4.1: Dados do planejamento experimental fatorial.

Experimento*	**Variáveis Codificadas**		**Variáveis Não Codificadas**	
	X_1	**X_2**	**X_1 (°GL)**	**X_2 (°C)**
1	-1	-1	90	30
2	0	-1	92	30
3	1	-1	94	30
4	-1	1	90	40
5	0	1	92	40
6	1	1	94	40

X_1 – Teor de água no etanol; X_2 – Temperatura de extração; *Experimentos realizados em triplicata.

4.2.1.2 Efeito do número de estágios e do teor de água na solução etanólica

Após seleção da temperatura de extração, avaliou-se o efeito do número de estágios e do teor de água na solução extratora sobre a eficiência da desacidificação. Para isso, realizou-se a extração dos AGL do óleo ácido (9 % de AGL) em três etapas utilizando-se três soluções etanólicas (90, 92 e 94 °GL). As demais condições de extração foram mantidas (temperatura de 30 °C e proporção solvente/substrato 1:1).

4.2.1.3 Efeito do número de estágios e da razão solvente/substrato

Nesta etapa avaliou-se o efeito combinado do número de estágios e da razão solvente/substrato na redução do perecentual dos AGL da fase pesada. Para isso, realizou-se a desacidificação do óleo de baixa acidez (2 % de AGL) em dois estágios, com três razões de solvente/substrato (1:1, 2:1 e 3:1), 30 °C e solução 94 °GL.

4.2.1.4 Efeito da acidez inicial e da razão solvente/substrato

O efeito da acidez inicial do óleo bruto e da razão solvente/substrato na eficiência do processo de ELL foram conduzidos com óleos de diferentes valores de acidez inicial, com alta, média e baixa acidez . Foram usados temperatura de 30 °C e solução etanólica 94 °GL.

4.2.1.5 Cinética de extração líquido-líquido

A cinética de desacidificação foi conduzida durante duas horas em intervalos de 30 minutos, a 30 °C, 30 rpm e com duas razões solvente/substrato (2:1 e 1:1). A solução foi transferida para funil de separação e resfriada durante 24 horas, a fim de atingir o equilíbrio na separação de fases. Em seguida, as duas fases foram separadas e analisadas para estimativado coeficiente de partição do soluto (K^{AGL}), através da Equação 4.1.

$$k^{AGL} = \frac{AGL_{FaseLeve}}{AGL_{FasePesada}} \qquad \textbf{[Equação 4.1]}$$

4.2.1.6 Otimização do processo de desacidificação do óleo de macaúba

A etapa de otimização da desacidificação foi realizada usando-se os resultados obtidos a partir de um planejamento composto central 2^3 (Tabela 4.2). Nele avaliou-se, simultaneamente, o efeito do teor de água no etanol (90, 92 e 94 ^{o}GL), relação solvente/substrato (1:1; 1,5:1 e 2:1) e temperatura de extração (20, 22 e 24 ^{o}C), na redução do teor de AGL no óleo ácido de macaúba. Os experimentos foram conduzidos em um estágio, em triplicata, em temperatura ambiente por uma hora.

Tabela 4.2: Dados do planejamento composto central.

Experimento	Variáveis Codificadas			Variáveis Não Codificadas		
	X_1	X_2	X_3	X_1 (°GL)	X_2	X_3 (°C)
1	-1	-1	-1	92	1:1	20
2	1	-1	-1	94	1:1	20
3	-1	1	-1	92	2:1	20
4	1	1	-1	94	2:1	20
5	-1	-1	1	92	1:1	24
6	1	-1	1	94	1:1	24
7	-1	1	1	92	2:1	24
8	1	1	1	94	2:1	24
9	0	0	0	90	1,5:1	22
10	0	0	0	90	1,5:1	22
11	0	0	0	90	1,5:1	22

X_1 – Teor de água no etanol; X_2 – relação solvente/substrato; X_3– Temperatura de extração.

4.2.2 Validação dos resultados em escala semipiloto (escalonamento)

O óleo de macaúba com baixa acidez obtido na indústria Paradigma apresentava grande

concentração de sólidos em suspensão. Para remoção desse material o óleo foi inicialmente submetido a um processo de centrifugação a 20 °C e 3000 rpm por 15 minutos. Após a centrifugação, o sobrenadante foi recolhido em um vidro âmbar e armazenado à temperatura ambiente para posterior utilização no trabalho e a borra foi descartada.

A desacidificação do óleo foi conduzida pelo processo de extração líquido-líquido utilizando-se etanol como solvente (condições: 30 min, temperatura ambiente e velocidade de agitação de 600 rpm). A mistura foi resfriada, em funil de separação de 500 mL, a 10 ^{o}C por 24 horas, para separação efetiva das fases pesada (rica em óleo) e leve (rica em etanol).

4.2.3 Processo de Pervaporação

Com o objetivo de promover a separação dos ácidos graxos livres (AGL) e recuperar o etanol utilizado no processo de extração, a mistura contendo AGL e etanol, foi submetida a um processo de pervaporação. O processo foi conduzido em um sistema de bancada fabricado no Laboratório de Membranas da COPPE/UFRJ (Figura 4.1). O sistema é composto por um módulo em aço inox de configuração plana com uma área efetiva de 50,3 x10^{-4} m^2, no qual foi acondicionada a membrana; um banho ultratermostático, uma bomba de deslocamento positivo, uma bomba de vácuo e um condensador.

O processo foi realizado a 35 ºC sob vácuo (760 mm Hg). O condensador foi imerso em um nitrogênio líquido para aumentar a eficiência do recolhimento do permeado. Inicialmente, o sistema foi colocado em funcionamento durante 30 minutos para alcançar as condições de equilíbrio. Após esse tempo, o condensador foi trocado e o permeado descartado. O condensador, previamente pesado, foi trocado de hora em hora. A massa de permeado obtido foi acompanhada para determinação do fluxo mássico de permeado ao longo do processo. O processo teve uma duração de 13 horas e o seu final foi determinado quando o fluxo atingiu baixo (1 $kg.h^{-1}.m^{-2}$).

A Figura 4.2, a seguir, ilustra o fluxograma simplificado do processo de desacidificação e pervaporação da fase leve (rica em etanol).

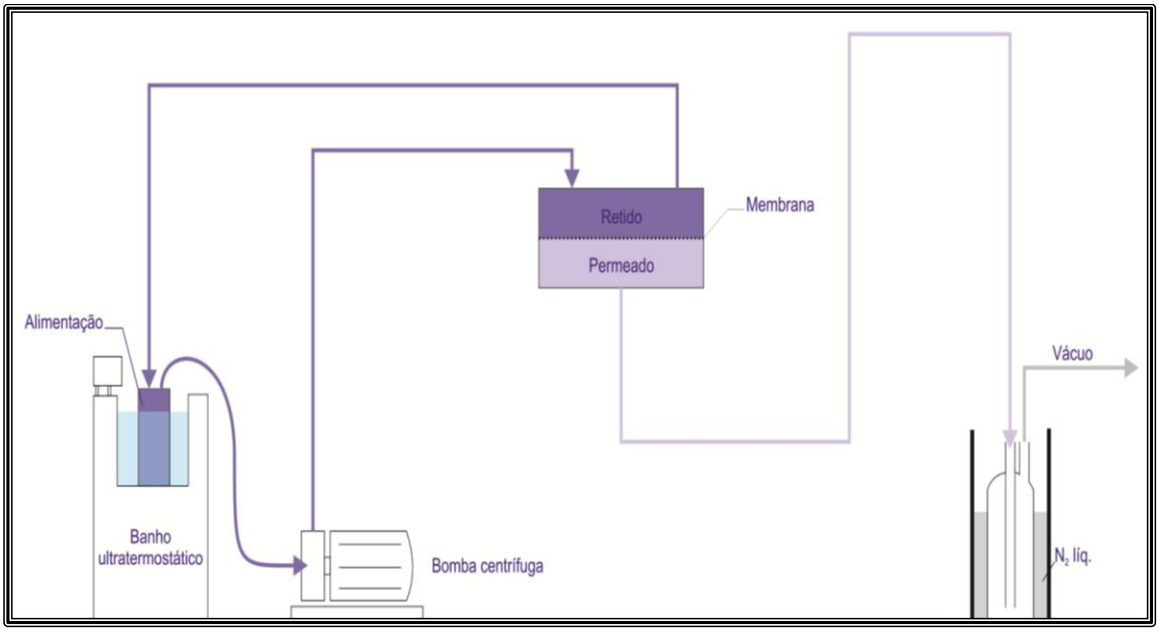

Figura 4.1: Representação esquemática do sistema de pervaporação.

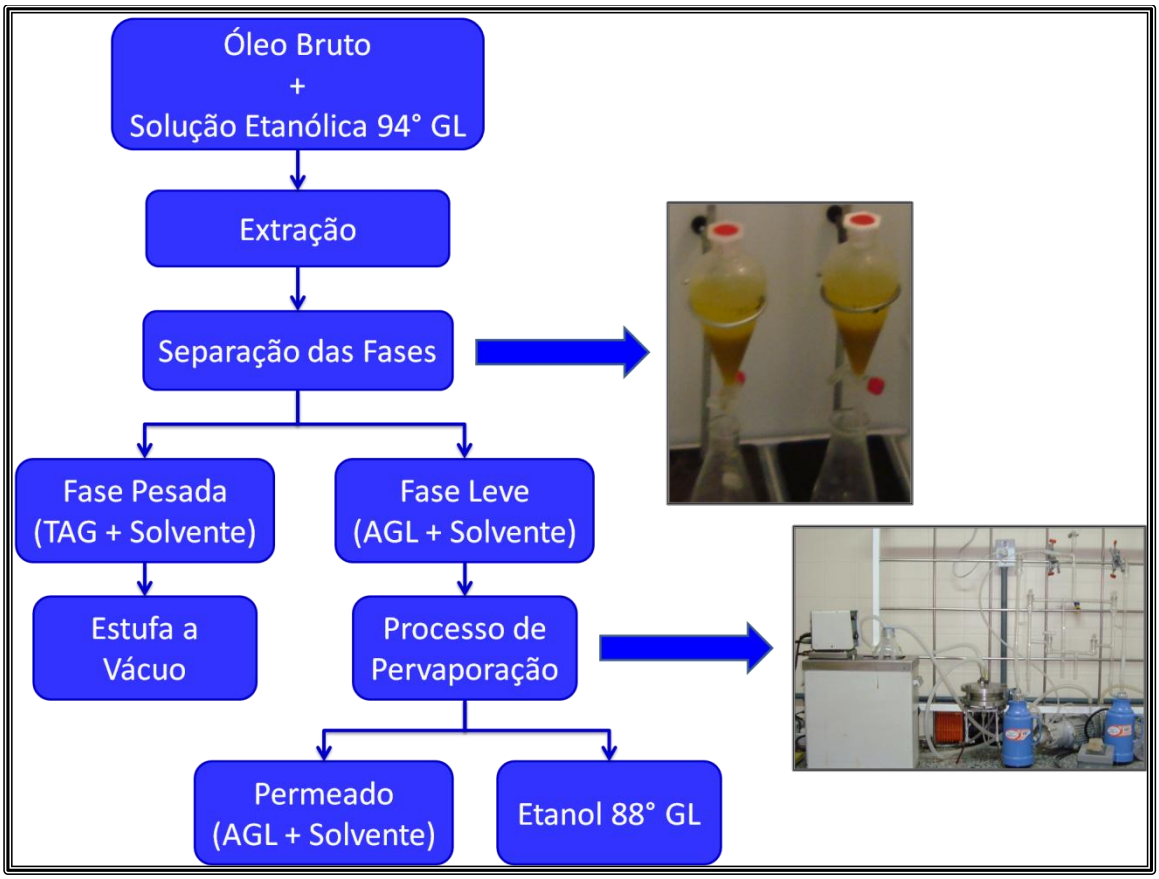

Figura 4.2: Fluxograma simplificado do processo.

4.2.4 Cinética de separação das fases

O tempo necessário para a separação dos componentes da mistura (TG, AGL e etanol) foi avaliado a partir de um estudo cinético, conduzido mantendo-se as condições de extração

(temperatura ambiente, velocidade de agitação de 600 rpm, razão solvente/substrato 2:1) constantes, bem como a temperatura de separação (10 °C). Foram avaliados os seguintes tempos de separação: 1h, 2h, 3h, 4h, 8h, 16h, 20h e 24h. O tempo de separação foi selecionado em função da eficiência de remoção dos AGL.

4.2.5 Determinações analíticas

4.2.5.1 Determinação do teor de lipídios nas fases pesada e leve

O teor de lipídios, presente em cada uma das frações obtidas após a ELL, foi determinado submetendo-se cada fração a uma etapa de secagem a 105 °C em estufa a vácuo até peso constante.

4.2.5.2 Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado utilizando-se as normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1985) que tem como base o método padrão da AOCS. Nesta determinação foi feita uma titulação ácido- base utilizando-se hidróxido de sódio 0,1 $mol.L^{-1}$ e 0,01 $mol.L^{-1}$ (NaOH) como titulante. Os índices de acidez do óleo bruto e das fases foram determinados após remoção total do etanol (base isenta de solvente). A partir destes resultados calculou-se o coeficiente de distribuição (K^{AGL}) dos ácidos graxos livres (AGL).

4.2.5.3 Determinação do teor de etanol da solução recuperada na pervaporação (etanol e água)

A determinação do teor de etanol na solução recuperada na pervaporação (permeado) foi realizada a partir da densidade da mistura. Para isso, elaborou-se uma curva padrão relacionando-se o teor de etanol e a densidade de soluções com concentrações conhecidas de etanol (0, 20, 40, 60, 80 e 100 %). Em seguida, os dados foram ajustados por regressão linear.

4.2.5.4 Determinação da Densidade da Amostra

A densidade das amostras foi determinada, em duplicata, em um densímetro digital Anton PAAR, modelo DMA48.

4.2.5.5 Determinação da Capacidade Antioxidante

Foi avaliada a capacidade antioxidante do óleo bruto de macaúba e da fase rica em TG utilizando-se duas metodologias recomendadas na literatura: análise da amostra integral tendo n-hexano como diluente (1g de amostra para 10 mL de solvente) e análise pelo somatório da capacidade antioxidante das frações hidrofílica e lipofílica (fracionadas com metanol).

A capacidade antioxidante do óleo de macaúba integral e fracionado (frações metanólica e lipofílica) e das fases leve e pesada, obtidas após a extração líquido-líquido, foram determinadas utilizando-se a metodologia de Trolox Equivalente (TEAC) descrita por RE et al. (1999) e TUBEROSO et al. (2007).

Para quantificação da capacidade antioxidante, foram elaboradas duas curvas padrão diferentes, sendo uma em etanol e a outra em hexano. Para isso, preparou-se uma solução contendo, aproximadamente, 2,5 $mmol.L^{-1}$(dissolvendo-se 30,0 mg de Trolox em 50 mL de etanol). Em seguida, a solução mãe, foi diluída em solvente (etanol ou hexano) a fim de gerar soluções com concentrações de Trolox variando na faixa de 0,025 a 2,0 $mmol.L^{-1}$.

O preparo do óleo integral foi feito acrescentando-se 10,0 mL de n-hexano grau HPLC (Tedia) em 1,0 g de amostra e, homogeneizando-se em vortex. A fração hidrofílica foi obtida pesando-se 1,0 g de amostra, em um tubo de centrífuga com tampa, adicionando-se 1,0 mL de metanol e homogeneizando-se em vórtex por 2 minutos, por três vezes em intervalos de 10 minutos. A solução foi centrifugada por 15 minutos a 3.000 rpm e a fase superior (metanólica) transferida para um tubo de fundo cônico. O processo de extração foi repetido duas vezes, transferindo-se o sobrenadante para o mesmo tubo. A fração metanólica foi mantida a -20ºC por 24 horas a fim de separar os glóbulos de gordura retidos nesta fração. A fração lipofílica (inferior) foi armazenada em geladeira até o momento da análise a fim de se evitar a evaporação do solvente. Neste trabalho, as análises de capacidade antioxidante foram conduzidas sempre no dia posterior ao processo de extração.

A quantificação da capacidade antioxidante dos extratos foi determinada pela reação de 30,0 μL de amostra com 3,0 mL de solução de ABTS e a absorvância foi medida após 6 minutos de reação a 734 nm. A capacidade antioxidante das amostras foi calculada a partir da concentração de TEAC, em $\mu mols.Kg^{-1}$, presente nas amostras, conforme a Equação 3.4. Para o óleo bruto e a fase rica em TAG foram usados os dados obtidos com n-hexano enquanto que para a fase leve foram usados os dados obtidos com etanol.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SELEÇÃO DOS PARÂMETROS DO PROCESSO DE DESACIDIFICAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA

A determinação das condições de extração líquido-líuido foi iniciada pela avaliação do efeito da temperatura de extração (30 e 40 °C) e do teor de água na solução extratora (90, 92 e 94 °GL) sobre o rendimento do processo de desacidificação do óleo com alta acidez. Esta etapa foi realizada a partir de um planejamento experimental fatorial (3^2).

Os dados obtidos no planejamento experimental foram analisados no software Statistica (Statsoft, v. 7.0) considerando o nível de significância de 5% obteve-se o gráfico de Pareto apresentado na Figura 5.2. Pode-se concluir que o aumento da temperatura e do teor de água no etanol, nas condições experimentais selecionadas, não proporcionou uma redução significativa no teor de AGL na fase rica em TGA (Figura 5.1).

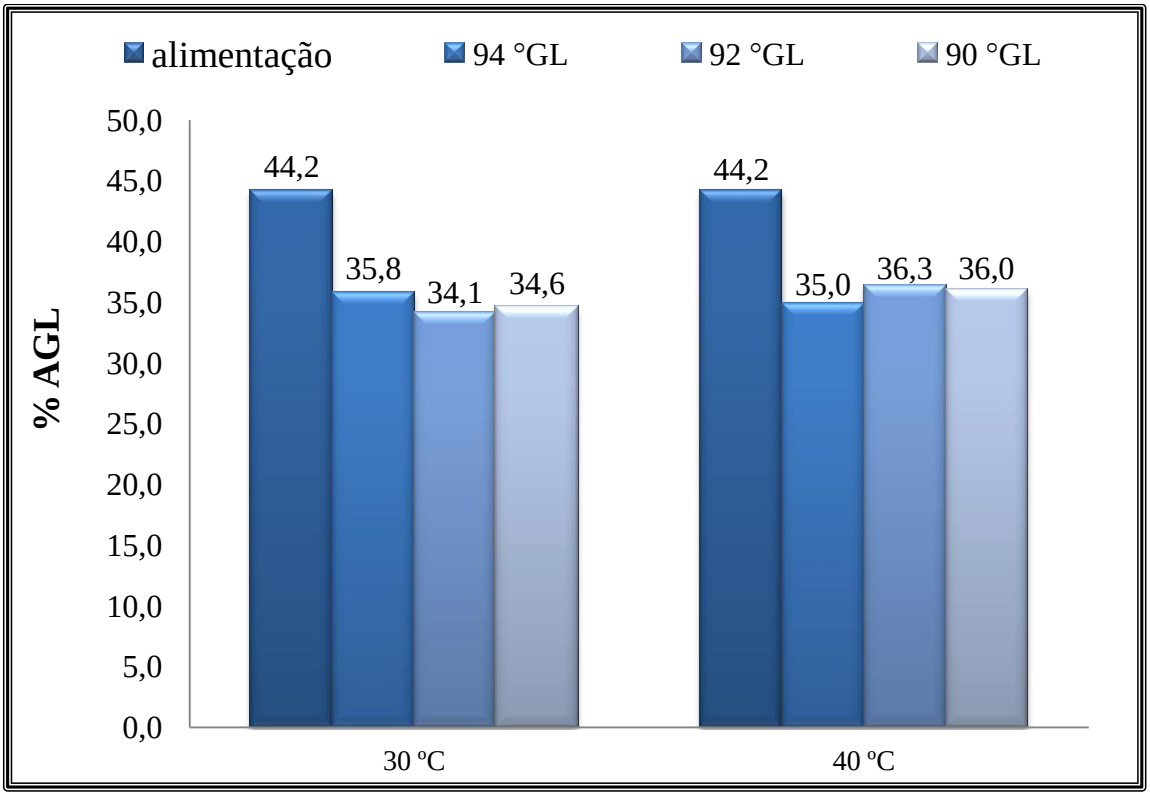

Figura 5.1: Influência da temperatura e do teor de água na solução na eficiência da extração do soluto (AGL).

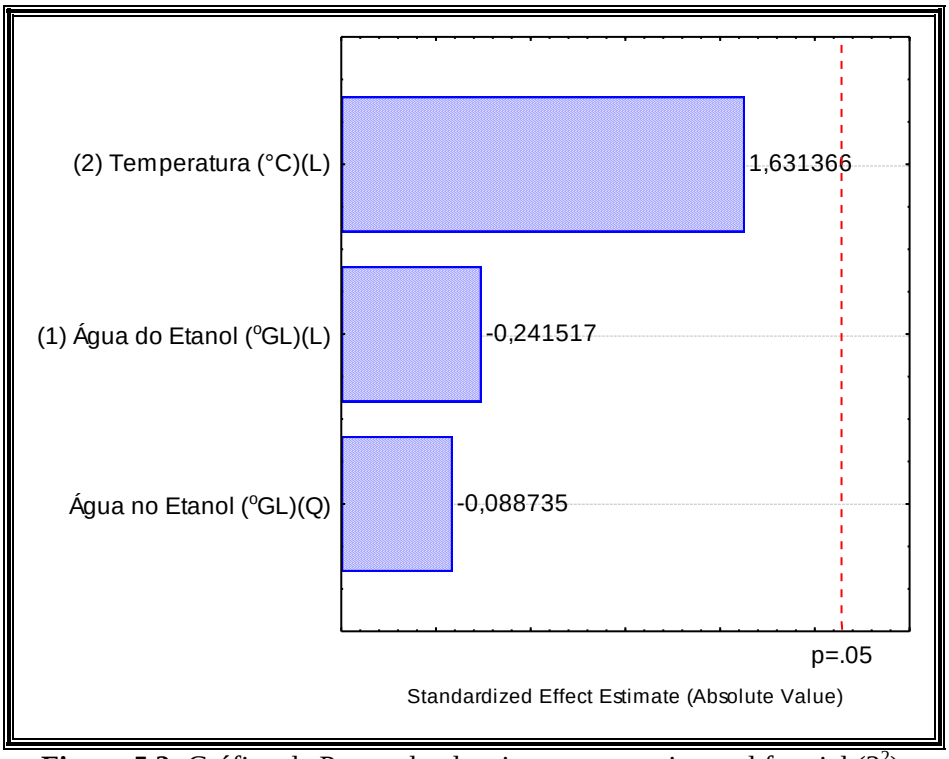

Figura 5.2: Gráfico de Pareto do planejamento experimental fatorial (3^2).

Na Figura 5.3 estão apresentados o efeito do número de estágios e do teor de água na solução extratora na eficiência de remoção dos AGL do óle de macaúba de alta acidez, mantendo-se a temperatura de 30 °C e proporção solvente/substrato 1:1. Verificou-se que no primeiro e no segundo estágios não houve diferença significativa ($p < 0,05$) no teor de água da solução etanólica. Porém, no terceiro estágio observou-se uma diferença significativa ($p < 0,05$) entre os percentuais de AGL sendo o melhor resultado obtido com a solução a 94 °GL. Além disso, a desacidificação do óleo ácido de macaúba, utilizando solução etanólica como solvente permitiu a redução de até 60 % no teor de AGL. O aumento do número de estágios de 1 a 3, provocou um aumento na redução de AGL para todas as soluções utilizadas (Figura 5.4). A solução extratora com menor teor de água (94 °GL) foi a que apresentou o melhor resultado nos 3 estágios, causando uma redução de 19 %, 43 % e 60 % no primeiro, segundo e no terceiro estágio, respectivamente. Por outro lado, a solução com maior teor de água (90 °GL) apresentou a menor redução do teor de AGL no terceiro estágio.

Por razões técnicas e econômicas, a menor temperatura de extração (30 °C) e menor teor de água na solução extratora (etanol com 94 °GL) foram selecionados para estudos posteriores de desacidificação do óleo de macaúba de alta acidez.

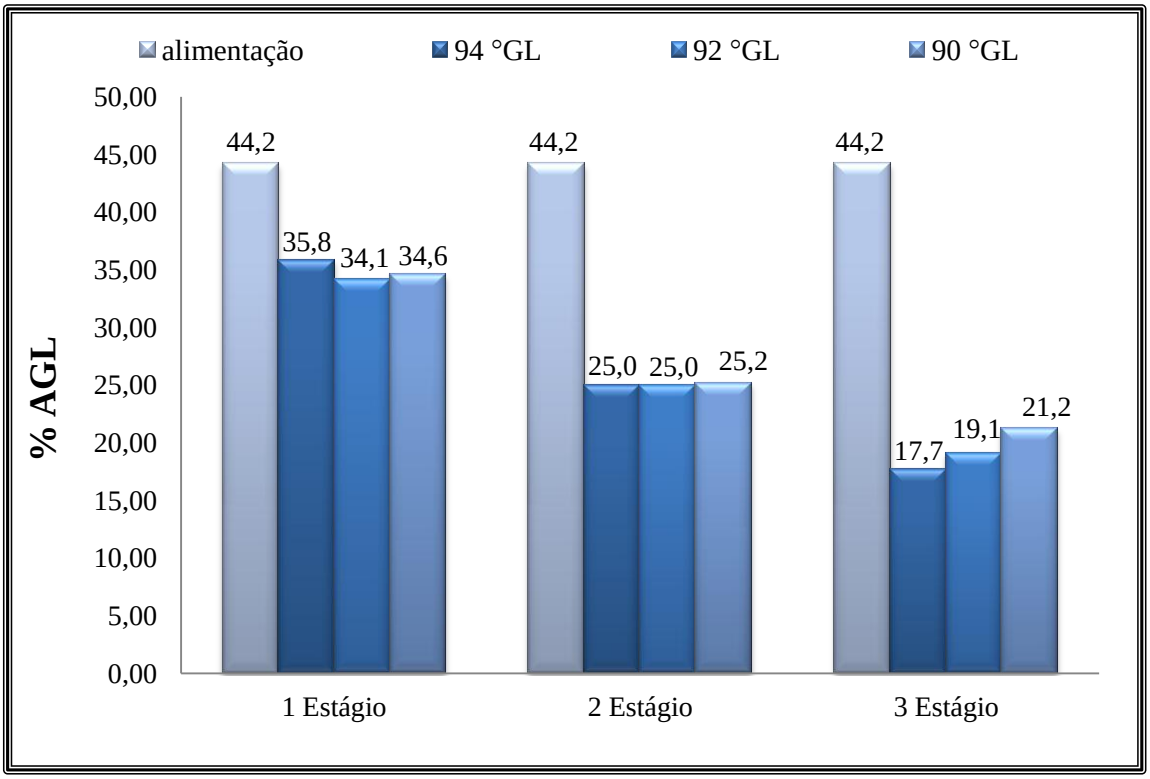

Figura 5.3: Influência do número de estágios e do teor de água na solução extratora na eficiência de remoção dos AGL.

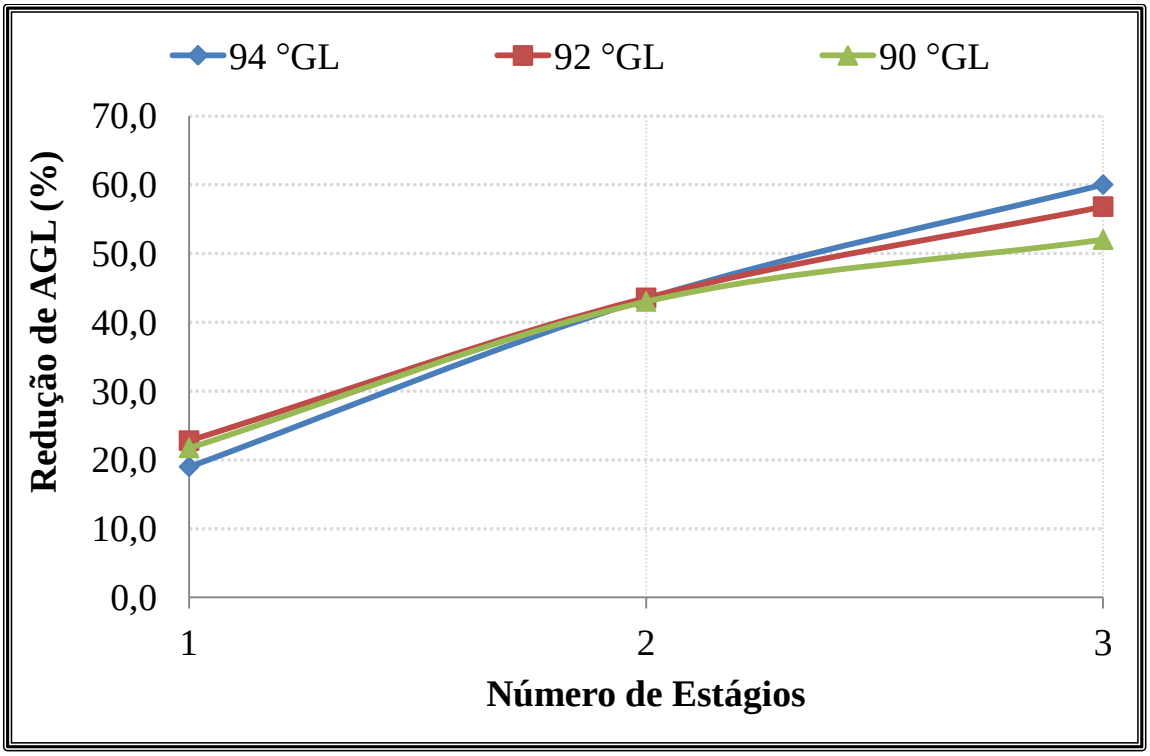

Figura 5.4: Efeito do número de estágios e do teor de água no solvente na redução de AGL.

A seguir foram avaliados o efeito da acidez inicial no óleo bruto e da razão solvente/substrato na eficiência do processo de extração líquido-líquido. Esta etapa foi

realizada a 30 °C e solução etanólica 94 °GL. A análise estatística dos resultados gerou o gráfico de Pareto apresentado na Figura 5.5. Como esperado, com base nos conceitos de solubilidade, tanto a acidez do óleo quanto a razão solvente/substrato e a interação entre estes parâmetros possuem significância ($p < 0,05$) na redução dos AGL da amostra.

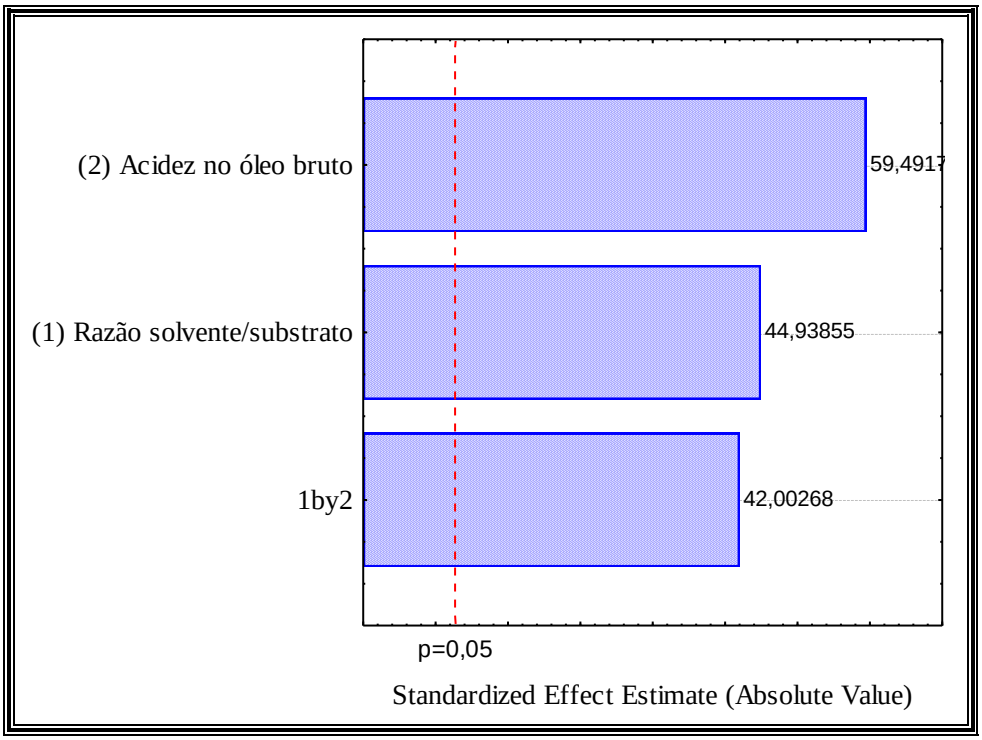

Figura 5.5: Efeito da relação solvente/substrato e da acidez inicial do óleo na eficiência de remoção dos AGL.

A Figura 5.6, apresenta a relação entre a redução dos AGL reziduais na fase pesada e a razão solvente/substrato. Esta etapa foi conduzida com o óleo de baixa acidez ($AGL_{inicial}$ = 2 %), em dois estágios, 30 °C e solução 94 °GL. Como esperado, o aumento na razão solvente/substrato provocou um aumento na redução de AGL na fase pesada em ambos os estágios e a extração em dois estágios foi mais eficiente que a extração em um único estágio. A eficiência de remoção foi cerca de 90 % de AGL quando a proporção solvente/substrato foi de 3:1.

Embora os teores residuais de AGL no óleo tenham sido menores quando se utilizou uma proporção 3:1 (solvente:óleo) optou-se por trabalhar com a razão 2:1 e aumentar o número de estágios no processo em escalas semipiloto. Uma proporção de solvente muito elevada poderia inviabilizar o processo economicamente.

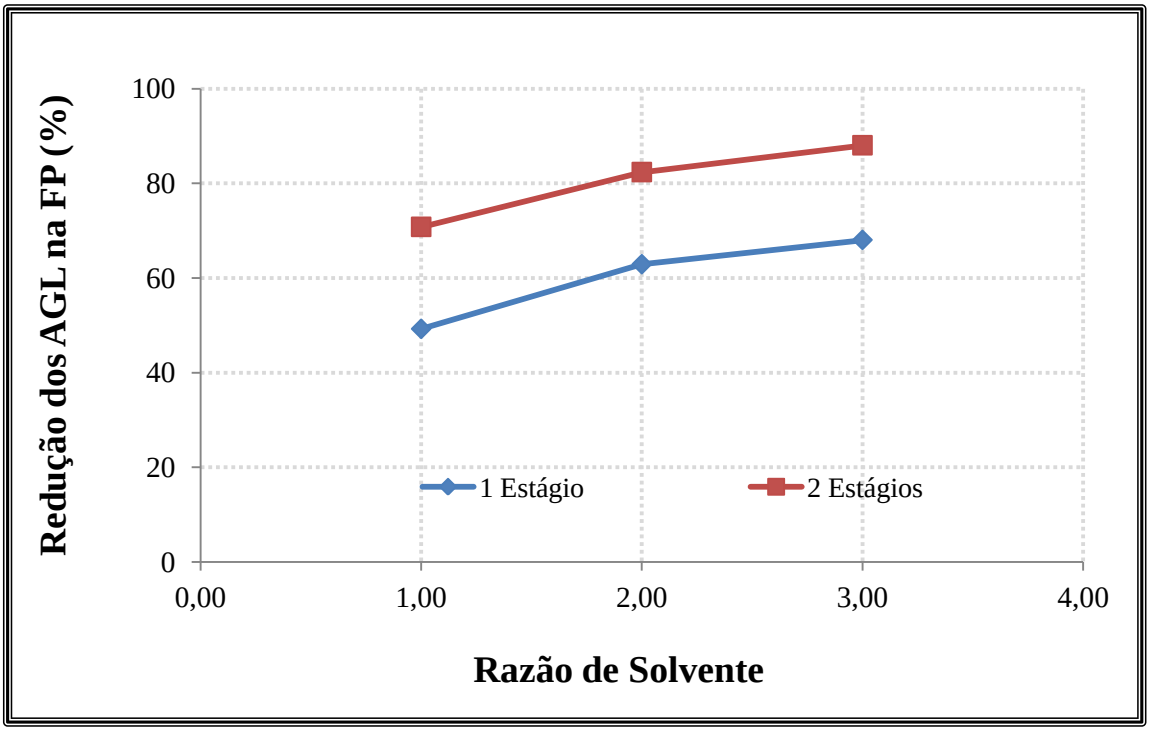

Figura 5.6: Efeito da razão solvente/substrato na redução de AGL rezidual na Fase Pesada.

As Figuras 5.7 e 5.8 mostram a distribuição de solvente, AGL e TAG nos processos realizados com o óleo ácido ($AGL_{inicial}$ = 9 %) e com o óleo de alta acidez ($AGL_{inicial}$ = 44 %), respectivamente. Na Figura 5.7, é possível observar que a desacidificação do óleo ácido de macaúba utilizando solução etanólica (94 °GL) na proporção solvente/substrato 2:1 provocou uma remoção de 58 % dos AGL presentes no óleo. Assim, a fase leve apresentou alto teor de AGL (61,44 %) e baixo teor de TAG (0,58 g), enquanto a fase pesada apresentou baixos teores de solvente (1,95 g) e de AGL (3,6 %) e alto teor de TAG (16,5 g). Como o % AGL da fase leve é bem maior que da fase pesada obteve-se um coeficiente de distribuição (K^{AGL}) igual a 17,05.

Pode-se observar na Figura 5.8 que o teor de AGL na fase leve (48,7 %) foi muito superior ao da fase pesada (10,12 %) porém o teor de TAG na fase leve (4,43 g) também foi maior do que na fase pesada (1,23), isto fez com que o coeficiente de distribuição (K^{AGL}) do processo fosse igaul a 4,81.

Estes resultados indicam que a extração líquido-líquido não é um método de desacidificação seletivo para óleos de macaúba com acidez inicial muito elevada e que ela pode ser aplicada na remoção dos AGL em óleos com valores iniciais de acidez de até 10 %. Isto ocorre pois o teor de AGL influencia diretamente o equilíbrio do processo e dificulta a transferência do óleo neutro para fase pesada.

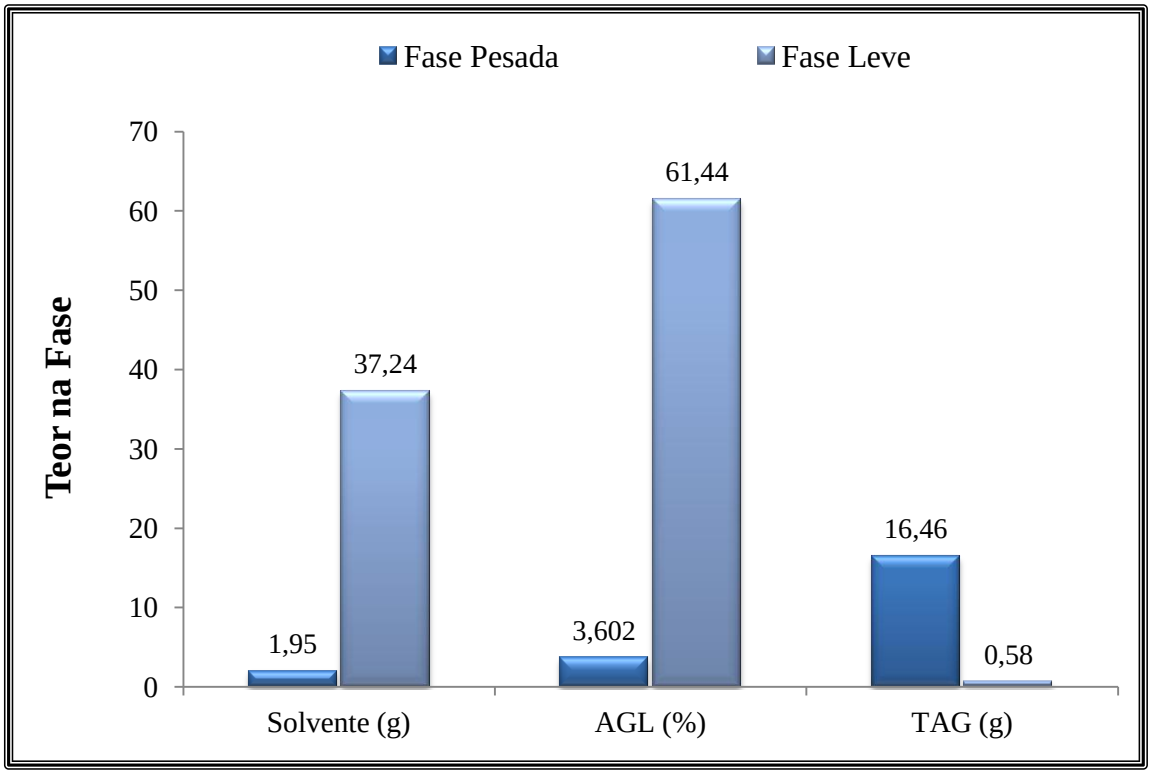

Figura 5.7: Distribuição de solvente, AGL e TAG nas fases obtidas na desacidificação do óleo ácido.

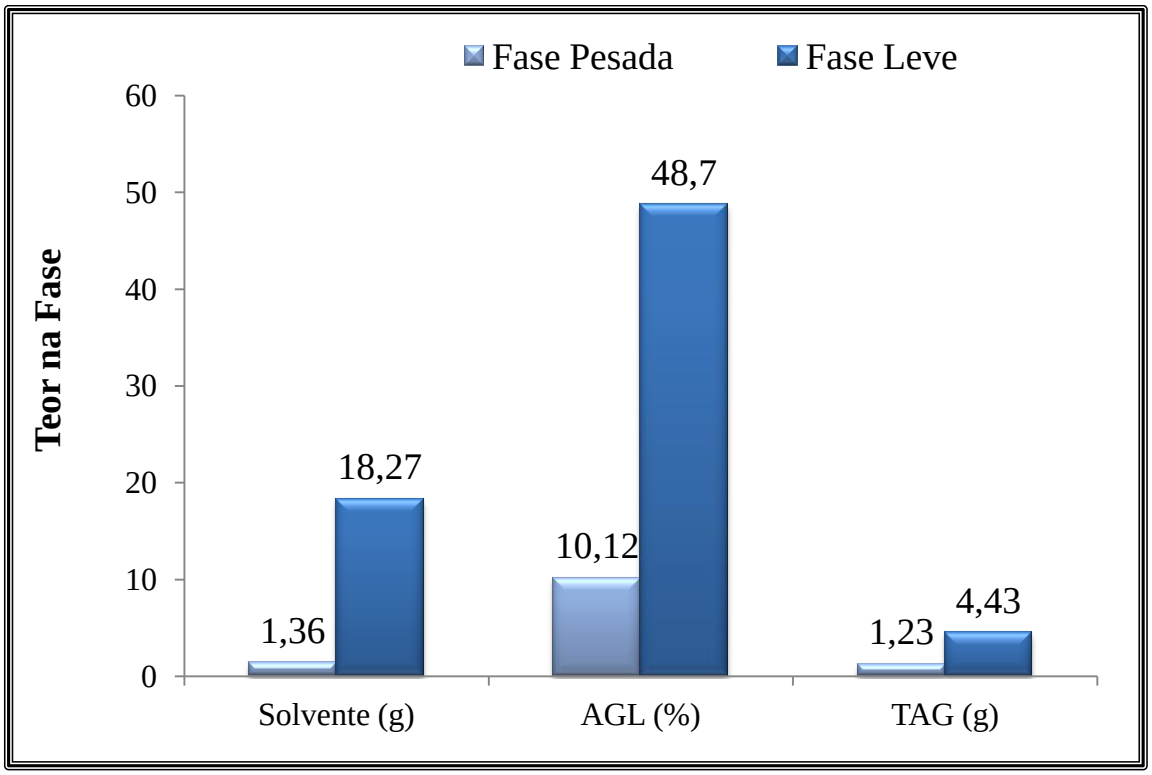

Figura 5.8: Distribuição de solvente, AGL e TAG nas fases obtidas no processo de desacidificação do óleo com alta acidez.

A cinética de remoção dos AGL, ilustrada na Figura 5.9, foi realizada com o óleo ácido ($AGL_{inicial}$ = 9 %) de macaúba, a 30 °C, variando-se a razãosolvente/substrato (2:1 e 1:1). A partir dos dados cinéticos, pode-se concluir que o equilíbrio das fases pode ser obtido em, aproximadamente, duas horas para ambas as proporções de solvente. No entanto, na razão 2:1 obteve-se os melhores resultados em todos os tempos avaliados visto que promoveu a maior redução de AGL residual na fase rica em TAG.

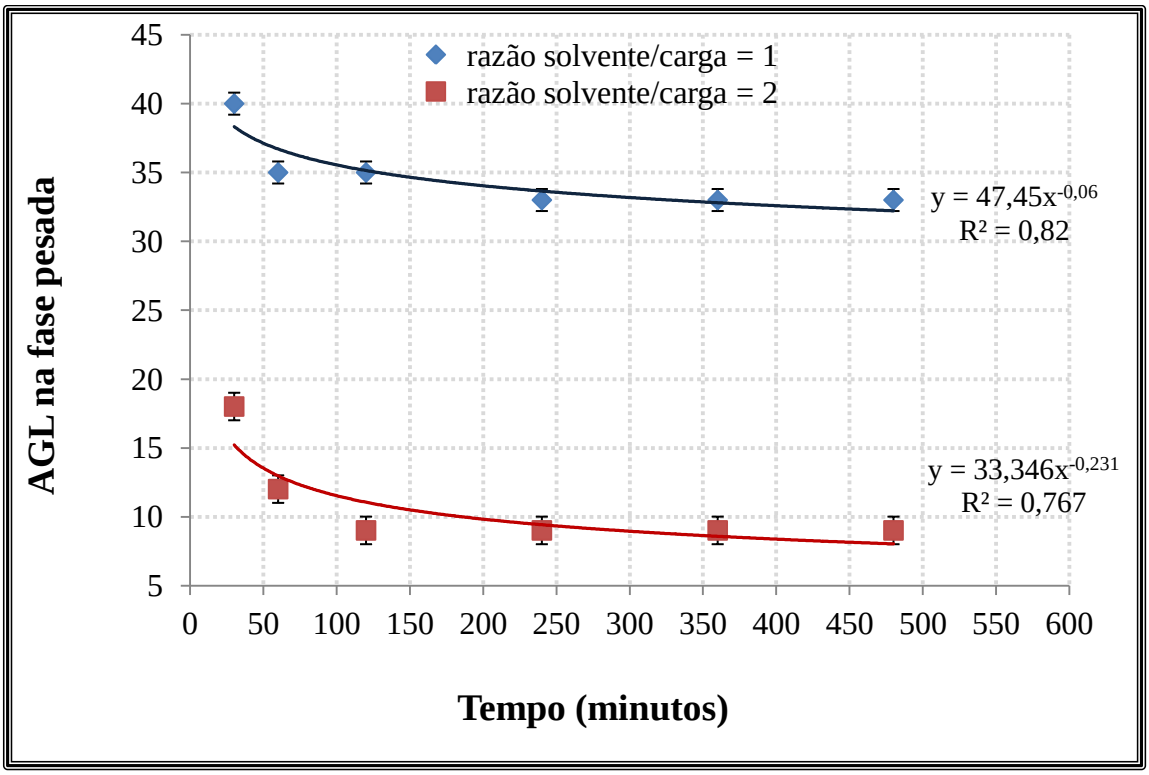

Figura 5.9: Cinética de desacidificação do óleo ácido ($AGL_{inicial}$ = 9 %).

A etapa final da seleção dos parâmetros foi a otimização das condições de extração, realizada com óleo de média acidez ($AGL_{inicial}$ = 9 %) , em um estágio, por 1 hora. No gráfico de Pareto (Figura 5.10) verifica-se que a razão solvente/substrato e o teor de água na solução extratora são fatores relevantes na desacidificação do óleo ($p < 0,05$). Por outro lado, a temperatura não foi significativa na remoção dos AGL. A redução no teor de água no etanol (90 para 94 °GL) e o aumento na razão solvente substrato (de 1 para 2) provocou um aumento na redução dos AGL do óleo ácido de macaúba. Este último resultado deve-se ao aumento de transporte de massa do soluto quando se aumenta a quantidade de solvente.

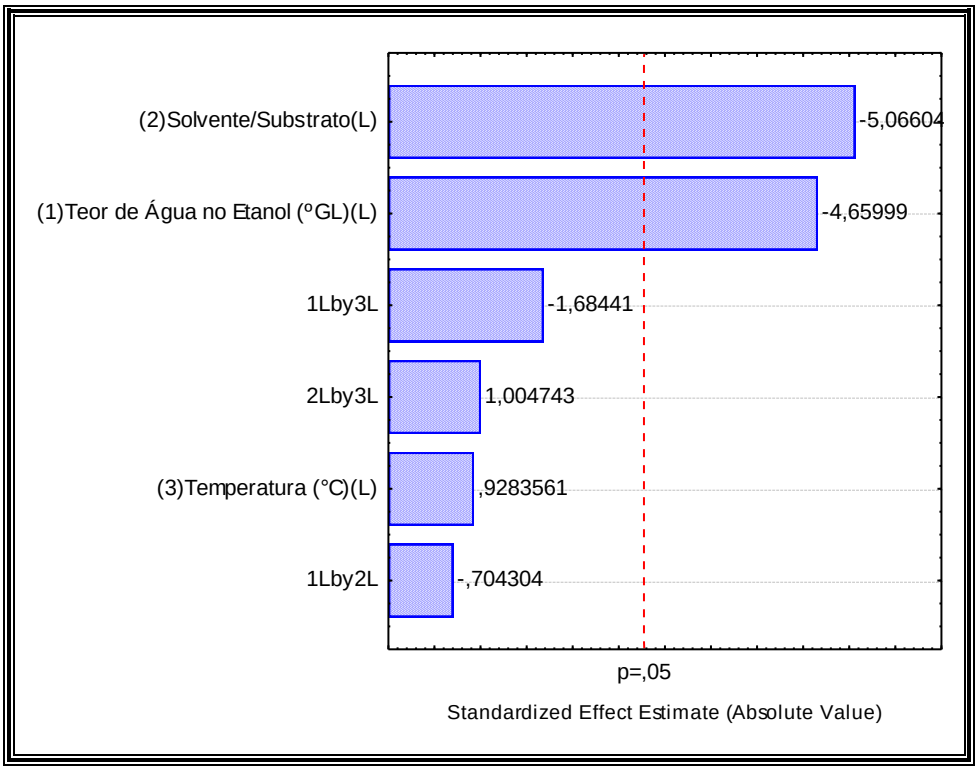

Figura 5.10: Gráfico de Pareto obtido a partir do planejamento composto central 2^3.

A curva de contorno apresentada na Figura 5.11 mostra a avaliação do efeito da razão solvente/substrato e do teor de água no etanol sobre a redução dos AGL na fase pesada, mantendo a temperatura na condição do ponto central (22 °C). Esta curva, montada com as variáveis codificadas, fornece a faixa de trabalho estudada e ajuda a decidir as melhores condições operacionais a serem utuilizadas, de acordo com a viabilidade do processo. Nela pode-se observar que a melhor condição de extração é a que utiliza o valor máximo da razão solvente/substrato (2:1) e o valor mínimo do teor de água no etanol (94 °GL). Nestas condições, o teor de AGL no óleo decresceu de 9 % para 3,7 %, representando um redução de 59 %. Como esperado, o aumento do número de estágio desloca o equilíbrio favorecendo a remoção do soluto.

Avaliando-se o efeito da tempertura no processo de desacidificação da mistura óleo de soja e ácido oléico com etanol hidratado, Silva et al., (2010) constataram que a solubilidade do ácido oléico diminui quando o teor de água na solução aumenta. Adicionalmente o aumento da temperatura reduz a eficiência de separação (CHIYODA, et al., 2010). Assim, as condições recomendadas para a desacidificação do óleo de macaúba é aquela que utiliza solução etanólica 94 °GL, razão solvente/substrato 2:1, temperatura ambiente e múltiplos estágios.

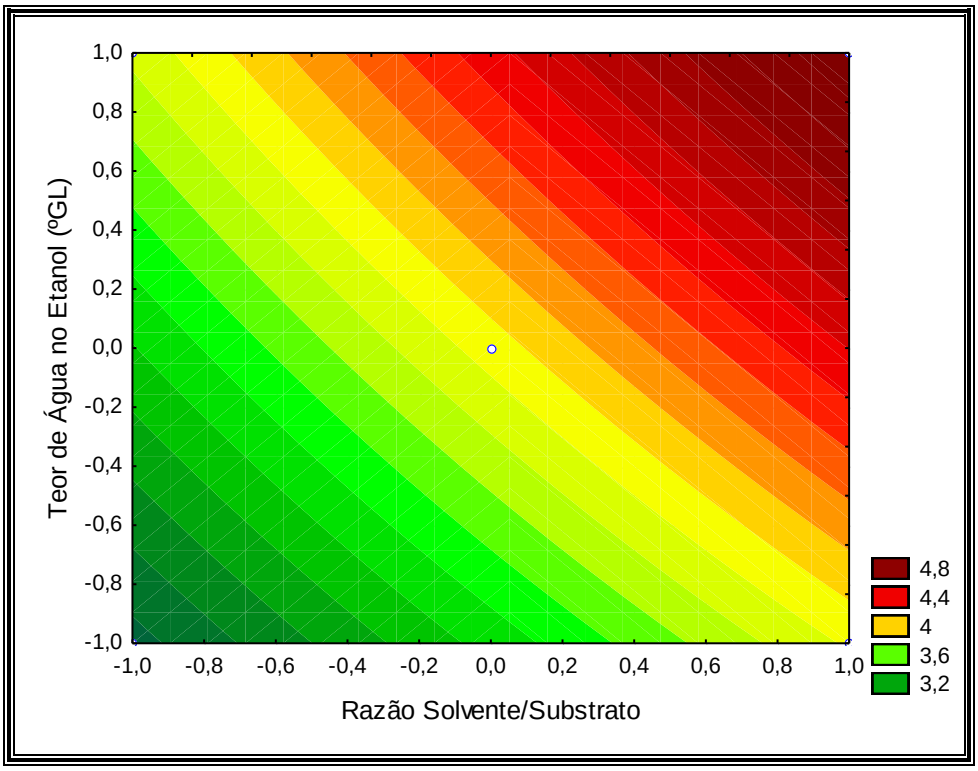

Figura 5.11: Curva de contorno para redução de AGL no óleo ácido ($AGL_{inicial}$ = 9 %).

5.2 VALIDAÇÃO DOS RESULTADOS EM ESCALA SEMIPILOTO

A validação dos resultados obtidos na etapa anterior foi realizada em escala semipiloto com o óleo de baixa acidez e teve a desacidificação executada nas condições experimentais determinadas preliminarmente (30 °C, solução etanólica 94 °GL, proporção solvente/substrato 2:1). Esta etapa teve como objetivo o escalonamento do processo de remoção dos AGL do óleo de macaúba, a partir da obtenção de duas frações distintas: a fase leve, na qual predominam os AGL e o solvente e a fase pesada, rica em TAG e pobre em solvente.

A Tabela 5.1 apresenta os resultados obtidos para o balanço de massa do processo de desacidificação. Pode-se constatar que a extração líquido-líquido resultou em cerca de 60 % de fase leve, aproximadamente 33 % de fase pesada e uma perda de 6%. Esta perda está associada muito provavelmente à evaporação do etanol durante o processo.

Segundo Thomopoulos (1971) a desacidificação dos óleos vegetais por ELL tem como base a diferença de solubilidade existente entre os ácidos graxos livres e os triacilglicerois neutros no etanol hidratado e a diferença de ponto de ebulição do solvente (acima de 78 ^{o}C) e dos ácidos graxos livres (acima de 160 ^{o}C). Estas características são importantes tanto na distribuição do soluto (AGL) quanto na etapa de recuperação do solvente.

Tabela 5.1: Balanço de massa do processo de desacidificação do óleo de macaúba.

Parâmetro	Massa (g)	(%)
Óleo Bruto	500	-
Solução Extratora	1000	-
Fase Leve	919	61
Fase Pesada	490	33
Perdas	91,1	6

5.2.1 Determinações analíticas da validação

O óleo bruto de macaúba e as fases obtidas no processo de desacidificação foram analisados em relação ao teor de solvente e de lipídios, densidade, acidez (em % AGL e índice de acidez) e atividade antioxidante. Estas análises tiveram como objetivo avaliar a eficiência do processo de extração líquido-líquido nas condições operacionais selecionadas para o teste semipiloto.

O óleo de macaúba apresenta uma composição em ácidos graxos semelhante ao óleo de palma. Assim, as características físicas e químicas recomendadas pela ANVISA (1999) para o óleo de palma foram usadas como parâmetros de qualidade.

Na Tabela 5.2 estão apresentados os resultados para a distribuição de lipídios e solvente em cada uma das fases obtidas. Como esperado, a fase leve apresentou um elevado teor de solvente (98,7 %) e baixo teor de lipídios (1,34 %), enquanto a fase pesada apresentou alto teor de lipídios (94,5 %) e baixo teor de solvente (5,50 %). Pode-se considerar que a extração foi realizada de forma satisfatória, pois gerou duas fases bem características.

Tabela 5.2: Distribuição de lipídios e solvente nas correntes do processo de desacidificação.

Amostra	Solvente (%)	Lipídios (%)	DP
Fase Leve	98,7	1,34	0,0003
Fase Pesada	5,50	94,5	0,0009

O percentual de AGL (expresso em ácido oleico) no óleo bruto, na fase leve e na fase pesada, o índice de acidez e a densidade das fases estão apresentados na Tabela 5.3. É possível observar que o percentual de AGL e o índice de acidez do óleo bruto foram, respectivamente, 2,18 % e 4,34 $mg_{KOH}/g_{amostra}$. A fase pesada (óleo desacidificado) apresentou 1,03 % de AGL e 2,05 $mg_{KOH}/g_{amostra}$ de índice de acidez. Pode-se concluir que a ELL foi eficaz para a desacidificação do óleo bruto, uma vez que se observou uma redução de 53 % no teor de AGL. Entretanto, ela não promoveu a desacidificação total do óleo, pois o mesmo

ainda apresentou acidez acima dos limites recomendados pela ANVISA (1999) para óleo refinado (máximo=0,3).

Tabela 5.3: Resultados das análises de acidez e densidade.

Amostra	AGL (%)	DP	IA (mg_{KOH}/g amostra)	DP	Densidade ($g.cm^{-1}$)
OB	2,18	0,0001	4,34	0,0298	0,9151
FP	1,03	0,0001	2,05	0,0141	0,9066
FL	50,4	0,0000	100,3	0,0009	0,8149

* OB = Óleo Bruto, FP = Fase pesada e FL = Fase leve.

O percentual de AGL das fases leve e pesada e o balanço de massa para AGL (Figura 5.12) permitiram determinar o coeficiente de distribuição dos AGL (K^{AGL} = 48,9) que segundo Cusack, et al. (1991) é um parâmetro de equilíbrio importante para dimensionamento do extrator contínuo (múltiplos estágios). Neste caso, como o valor do coeficiente foi bem maior que 1, pode-se concluir que o processo de desacidificação em escala semipiloto para o óleo de baixa acidez foi seletivo em apenas um estágio. Como esperado o coeficiente de distribuição para o óleo de baixa acidez foi maior que para os óleos de média acidez e alta acidez, respectivamente, 17,05 e 4,81 (PINA, 2001).

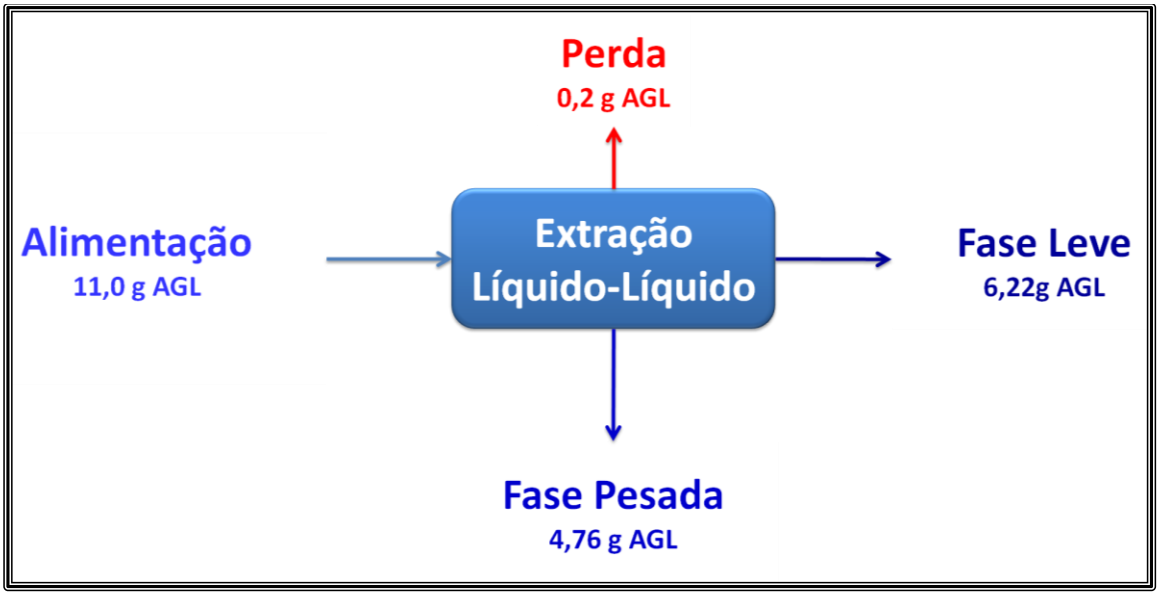

Figura 5.12: Balanço de massa de AGL no processo de desacidificação.

A densidade relativa do óleo bruto, da fase leve e da fase pesada foi determinada a 20 °C. Observa-se que a desacidificação promoveu uma pequena diminuição na densidade do óleo, passando de 0,9151 $g.cm^{-1}$ no óleo bruto para 0,9066 $g.cm^{-1}$ na fase pesada, mantendo-se na faixa recomendada pela ANVISA (1991) que é de 0,899 $g.cm^{-1}$ a 0,921 $g.cm^{-1}$.

A Tabela 5.4 mostra o resultado da capacidade antioxidante, calculados a partir da Equação 3.4 e das Figuras A.1 e A.2. No caso da fase pesada, a metodologia conduzida sem a separação das frações, lipofílica e hidrofílica, forneceu um valor de capacidade antioxidante (0,841 $\mu mols.g^{-1}$) maior do que a metodologia sem este fracionamento (0,549 $\mu mols.g^{-1}$). Entretanto, nenhuma diferença significativa foi observada em relação às duas metodologias selecionadas quando se utilizou o óleo bruto (1,032 $\mu mols.g^{-1}$ para análise integral e 1,035 $\mu mols.g^{-1}$ para a análise com fracionamento). Isto pode indicar que o n-hexano permitiu melhor solubilização da fase pesada e, consequentemente, maior ação antioxidante de seus componentes do que o metanol. Por outro lado, ambos os solventes promoveram a mesma solubilidade no óleo bruto (PELLEGRINI, et al., 2003).

É possível observar, ainda, que a capacidade antioxidante da fase pesada é bem maior do que a da fase leve, 0,841$\mu mols.g^{-1}$ e 0,194 $\mu mols.g^{-1}$, respectivamente. Isto pode ser considerado como positivo no que diz respeito à qualidade do óleo de macaúba, pois pode indicar que as substâncias antioxidantes permaneceram no óleo após a sua desacidificação. Ou seja, a acidez do óleo foi reduzida, mas a sua ação antioxidante, seja como protetor do próprio óleo aumentando sua resistência a oxidação, seja como composto bioativo no organismo humano mantendo sua funcionalidade foi preservada.

Tabela 5.4: Resultado da análise de capacidade antioxidante.

Amostra	Metodologia*	TEAC ($\mu mols.g^{-1}$)	Desvio Padrão
Óleo Bruto	Integral	1,032	0,030
	Separação	1,035	0,019
Fase Pesada	Integral	0,841	0,007
	Separação	0,549	0,012
Fase Leve	Direta	0,194	0,012

*Integral = análise onde não houve a separação das frações lipofílica e hidrofílica; Separação = houve separação das frações e; Direta = reação direta da amostra com o radical ATBS.

5.3 PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO

O processo de pervaporação teve como finalidade promover a separação dos antioxidantes residuais e AGL da solução etanólica, recuperando-se o solvente para reciclo. Este processo é recomendado dado que existe uma grande diferença de ponto de ebulição entre o solvente e os ácidos graxos livres o que facilita a recuperação do solvente.

O fluxo de permeado, apresentado na Tabela 5.5, apresentou uma variação dentro da faixa esperada para o processo de pervaporação (0,1 a 5 $kg.h^{-1}.m^{-2}$) (ALVAREZ, 2005). Inicialmente registrou-se um valor de aproximadamente 3 $kg.h^{-1}.m^{-2}$ que decresceu para cerca de 1 $kg.h^{-1}.m^{-2}$. Este fluxo pode ser considerado alto quando comparado com dados reportados em outros trabalhos realizados para recuperação de aromas (ASSIS et al., 2007).

Tabela 5.5: Dados obtidos no processo de pervaporação.

Tempo de Processo (h)	Fluxo ($kg.h^{-1}.m^{-2}$)
1,4	2,98
2,7	2,05
3,8	2,83
4,7	2,47
5,7	2,80
7,0	1,59
8,0	1,41
9,0	0,08
10,1	1,43
11,0	1,13
12,0	0,99
13,0	1,03

A seletividade do processo de pervaporação para a mistura pode ser avaliada através da determinação do fator de separação (α) e do fator enriquecimento (β). Como o permeado obtido estava isento de AGL, não é necessário calcular o fator de separação para concluir que a membrana foi capaz de promover a separação do etanol e dos AGL presentes na alimentação do processo. Por outro lado, o fator de enriquecimento obtido para solução etanólica (β = 1,12) indica que a membrana foi seletiva uma vez que este valor é maior que 1 (DRUMMOND, 2004).

O processo teve duração de 13 horas e foram obtidos 101,6 g de permeado. Considerando-se um processo de 8 horas e o fluxo médio obtido (1,6 $kg.h^{-1}.m^{-2}$) estima-se que a área de membrana necessária para remover todo o etanol presente na alimentação (fase rica em etanol) deve ser da ordem de 50 m^2.

5.3.1 Determinações analíticas do processo de pervaporação

A determinação do teor de etanol na solução recuperada (permeado) foi realizada a partir da sua densidade. Para isso, elaborou-se um gráfico relacionando-se o teor de etanol e a

densidade das soluções, com concentrações conhecidas de etanol (0 a 100%). Em seguida, os dados foram ajustados por regressão linear (Figura A.3).

Com a equação linear ajustada (Equação 5.1), estimou-se o percentual de etanol presente na solução permeada no processo de pervaporação (88 °GL). Sabendo-se que a ELL foi realizada com solução etanólica 94 °GL pode-se concluir que o permeado apresenta uma relação etanol/água próxima da solução inicial. A eficiência de recuperação do etanol pelo processo de pervaporação não pode ser avaliada devidos às perdas de etanol para o meio ambiente no sistema de membranas.

$$\boldsymbol{y = -0,0019x + 1} \qquad \textbf{[Equação 5.1]}$$

A Tabela 5.6 apresenta os resultados dos percentuais de lipídios e de solvente nas correntes do processo de pervaporação. Nela pode-se verificar que a alimentação possui um o mesmo teor de solvente (98,66 %) do retido (98,65 %), e, como consequência, a alimentação possui o mesmo teor de lipídios (1,34 %) que o retido (1,35 %). Este resultado está dentro do que era esperado uma vez que a pervaporação promoveu a retirada de etanol da amostra e aumentando a concentração de sólidos.

Tabela 5.6: Distribuição de Lipídios e Solvente nas correntes do processo de pervaporação.

Amostra	Solvente (%)	Lipídios (%)	DP
Alimentação	98,66	1,34	0,0003
Retido	98,65	1,35	0,0003

O efeito da pervaporação sobre acidez das correntes do processo, apresentado na Tabela 5.7, foi diferente ao provocado na distribuição de lipídios e solvente. O percentual de AGL (50,4 %) da alimentação é menor do que os valores obtidos no retido (AGL = 52,1 %) representando um aumento aproximado de 3,4 % no índice de acidez do retido.

A análise de densidade destas correntes pelo teste de Fisher ($p<0,05$) demonstrou que houve um aumento na concentração de sólidos da corrente retida (Tabela 5.7), uma vez que a sua densidade (0,8642 $g.cm^{-1}$) foi maior que a densidade da alimentação (0,8149 $g.cm^{-1}$).

Tabela 5.7: Resultados das análises de acidez e densidade.

Amostra	**AGL (%)**	**DP**	**Densidade ($g.cm^{-3}$)**	**DP**
Alimentação	50,4	0,0026	0,8149	0,015
Retido	52,1	0,0000	0,8642	0,021

A capacidade antioxidante das correntes do processo de pervaporação, apresentada na Tabela 5.8, foi determinada de forma direta e calculada utilizando-se a curva padrão da Figura A.1 (Apêndice). Como esperado, a capacidade antioxidante da alimentação (0,194 $\mu mols.g^{-1}$) é menor que a do retido (0,359 $\mu mols.g^{-1}$) ou seja, o processo de pervaporação provocou um aumento considerável, de aproximadamente 85 %, na capacidade antioxidante da fração retida.

Tabela 5.8: Resultado da análise da capacidade antioxidante das correntes do processo.

Amostra	Metodologia*	TEAC ($\mu mols.g^{-1}$)	Desvio Padrão
Alimentação	Direta	0,194	0,012
Retido	Direta	0,359	0,016

*Direta = reação direta da amostra com o radical ATBS.

5.4 CINÉTICA DE SEPARAÇÃO DAS FASES

A cinética de separação das fases foi realizada para avaliar o tempo necessário para a separação das fases leve e pesada. Verificou-se através da Figura 5.13 que o rendimento do processo, em relação à quantidade de fase obtida, foi aproximadamente o mesmo para todos os tempos analisados.

As determinações analíticas dos processos da cinética, o balanço de massa geral e o balanço de AGL e lipídio, apresentados no apêndice, tiveram seus resultados avaliados estatisticamente pelo teste de Fisher LSD ($p<0,05$). O teste estatístico demonstrou que nenhum dos parâmetros analisados apresentou diferença significativa em relação aos demais. Sendo assim, pode-se concluir que o tempo necessário para que ocorra o equilíbrio das fases é de aproximadamente 60 minutos.

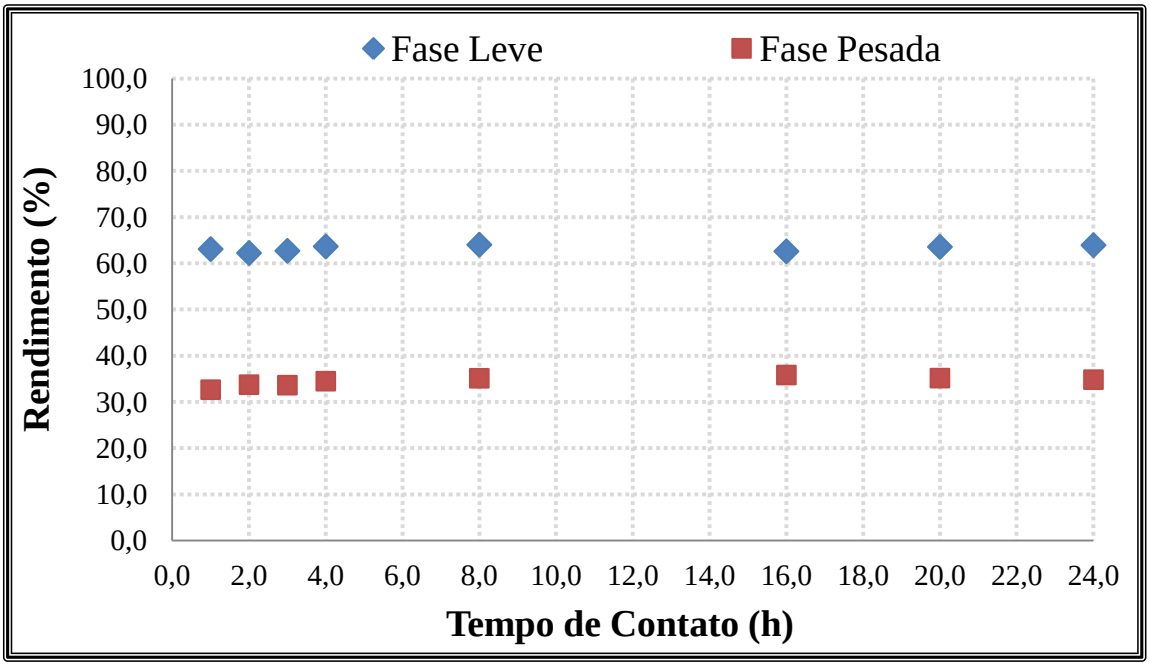

Figura 5.13: Gráfico da cinética de separação das fases.

6. CONCLUSÕES

✓ As melhores condições operacionais de desacidificação do óleo da polpa de macaúba através da extração líquido-líquido são temperatura ambiente, razão solvente/substrato 2:1, solução extratora 94 °GL, tempo de extração de 1 hora e extração em múltiplos estágios;

✓ As metodologias utilizadas para determinação da acidez inicial do óleo da polpa de macaúba e das características físico-químicas do óleo e das frações obtidas foram capazes de gerar resultados coerentes;

✓ O tempo de separação, necessário para o equilíbrio das fases leve e pesada, é de 2 horas;

✓ A pervaporação foi eficiente na separação do solvente da mistura AGL e antioxidantes, pois permitiu a recuperação do solvente isento de AGL e substâncias lipossolúveis;

✓ O processo de desacidificação aqui proposto não foi eficiente para o óleo de macaúba com acidez inicial acima de 10 %.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Determinar as condições necessárias para ajustar a acidez do óleo ácido de polpa de macaúba aos limites da legislação;
- ✓ Estudar as melhores condições do processo de pervaporação da fase leve, avaliando-se o tipo de membrana, configuração e a área necessária para remover todo o solvente da alimentação.
- ✓ Testar o processo de ELL com outros óleos vegetais de interesse comercial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVAREZ, M. E. T.; **Modelagem e Simulação do Processo de Pervaporação na Separação de Misturas Azeotrópicas.** TESE DE DOUTORADO APRESENTADA À FEQ/UNICAMP. CAMPINAS, 2005.

ANVISA; **Resolução n° 482**, 23 de setembro de 1999, Disponível em: <www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm>; Acessado em: 05 de maio de 2012.

ANDRADE, M. H. C.; VIEIRA, AGUIAR, H. F.; CHAVES, J. F. N.; NEVES, R. M. P. S.; MIRANDA, T. L. S.; SALUM, A.; **Óleo do fruto da palmeira macaúba - parte I: uma aplicação potencial para indústrias de alimentos, fármacos e cosméticos.** I Seminário sobre tecnologia na indústria química, II Encontro brasileiro sobre tecnologia na indústria química, 7º Seminário de produtores de olefinas e aromáticos e 3º Seminário ABIQUIM de tecnologia, São Paulo, 2006 a.

ANDRADE, M. H. C.; VIEIRA, AGUIAR, H. F.; CHAVES, J. F. N.; NEVES, R. M. P. S.; MIRANDA, T. L. S.; SALUM, A.; **Óleo do fruto da palmeira macaúba - parte II: processo de estração do óleo.** I Seminário sobre tecnologia na indústria química, II Encontro brasileiro sobre tecnologia na indústria química, 7º Seminário de produtores de olefinas e aromáticos e 3º Seminário ABIQUIM de tecnologia, São Paulo, 2006 b.

ARAÚJO, A. R. Universidade Federal de Minas Gerais. 16 de agosto de 2010. Acessado em: 13 de 07 de 2012. Disponível em: <https://www.ufmg.br/boletim/bol1706/4.shtml>.

ASSIS, A. V. R. **Recuperação e avaliação dos componentes do aroma do café por pervaporação.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2006.

AOCS, **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society.** American Oil Chemists' Society, Champaign, 2004.

BAKER, R. W.; WIJMANS, J. G.; ATHAYDE, A. L.; DANIELS, R.; LY, J. H.; LE, M. **The effect of concentration polarization on the separation of organic compounds from water by pervaporation.** Journal of membrane science, v. 137, p. 159-172, 1997.

BALEY, A. E. **Aceites y Grasas Industriales.** Reverté, 741 p., 1979.

BORGES, C. **Usina de biodiesel abre 1.700 vagas em lima duarte (MG).** Nãna de Minas, 28 de março de 2011. Acessado em: 03 de junho de 2012. Disponível em: <http://www.nanademinas.com.br/exibe-aconteceu.php?id=707>.

CASTELO-BRANCO, V. N.; TORRES, A. G**. Capacidade antioxidante total de óleos vegetais comestíveis: determinantes químicos e sua relação com a qualidade dos óleos**. Revista de Nutrição, n. 1, v. 24., p. 173-187, jan./fev. de 2011.

CHIYODA,C.; PEIXOTO, E. C. D.; MEIRELLES, A. J. A; RODRIGUES, C. E.C. Liquid-Liquid equilibria for systems compoused of refined soybean oil, free fatty acids, ethanol and water at different temperatures. Fluid Phase Equilibria, v. 299, p. 141-147, 2010.

COUTINHO, C. M. **Aplicação de membranas poliméricas no processo de degomagem do óleo de girassol.** Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Uiversidade Estadual de Campinas, Campinas, [s.n.], 2008.

CUSACK, R. W., & FREMEAUX, P.; **A Fresh Look at Liquid, Liquid Extraction Part 2: Inside the**. Chemical Engineering , v. 98, n. 3, pp. 132-138, 1991.

DRUMMOND, A. A. R. **Separação da mistura binária água-etanol através de membranas de poliuretanos comercias por pervaporação.** Relatório apresentado à COPPE/UFRJ. - Rio de Janeiro : [s.n.], 2004.

ESPíN, J. C; SOLER-RIVAS, C.; WICHERS, H. J. **Characterization of the Total Free Radical Scavenger Capacity of Vegetable Oils and Oil Fractions Using 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl Radical.** J. Agric. Food Chem., v.48, n.3, p. 648-656, 2000.

EUFIC, **A importância dos ácidos gordos ómega 3 e ómega 6**, 2008. Acessado em: 01 de jun de 2012. Disponível em: <http://www.eufic.org/article/pt/nutricao/gorduras/artid/ importancia-dos>.

FARIA, L. A. **Hidrólise do óleo da amêndoa da macaúba com lipase extracelular de Colletotrichum gloesporioides produzeida por fermentação em substrato líquido**. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos), Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, [s.n.], 2010.

FERNANDES, M. T. C. A. **Membranas Isotrópicas e Anisotrópicas Densas Baseadas em Polímeros Naturais para Desidratação de Etanol por Pervaporação**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) PEQ/UFRJ/ COPPE, Rio de Janeiro, [s.n.], 2010.

GONÇALVES, M. C. **Pervaporação e diáliese de soluções água-etanol**. Dissertaçaõ de Mestrado apresentada UNICAMP, –Campinas, [s.n.], 1983.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação com**

Membranas. Periódico, COPPE/UFRJ - Programa de Engenharia Química, Rio de Janeiro, 2000.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processos de separação por membranas.** e-Papers, 2006.

HICKEY, P. J.; SLATER, C. S**. The selective recovery of alcohols from fermentation broths by pervaporation**. Separation and purification methods, n. 1, v. 19, p. 93-115, 1990.

HUANG, R. Y. M.; MOON, G. Y.; PAL, R**. Ethylene propylene diene monomer (EPDM) membranes for the pervaporation separation of aroma compounds from water.** Engineering Chemistry Reserch, v. 41, p. 531-537, 2002.

LI J.; CHEN, C.;HAN, BINGING.; PENG, Y.; ZOU, J.;JIANG, W**. Laboratory and pilot-scale study on dehydration of benzene by pervaporation.** Journal of membrane science, n. 1-2, v. 203, p. 127-136, June de 2002.

LO, T. C.; BAIRD, M. H. I.; HANSON, C. **Handbook of Solvent Extraction**. 980p, 1982.

LUTZ, I. A.; **Normas analítcas do instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos.** V. 1, n. 3 , 245-246. São Paulo: IMESP, 1985.

MCARDLE, W.D.; KATCH, F.I.; KA, V.L.;**Fisiologia do Exercício: Energia, Nutrição e Desempenho Humano.** Guanabara Koogan, 6° Ed., 2008.

MALDONADO, J. M. S. V. **Membranas e processos de separação**. Instituto Nacional de Tecnologia: DEPM/CTM/INT, [s.l.], 1991.

MARIANO, R. G., MOURA, C., COURI, S., NOGUEIRA, R. I., FREITAS, S. P.; **Partition of free fatty acids in deacidification of macaúba pulp oil by liquid-liquid extraction using ethanol/water as solvent.** Defect and Diffusion Forum , n. 312-315 , p. 554-559, 2011.

MARTIN, C. A.; ALMEIDA, V. V.; RUIZ, M. R.; VISENTAINER, J. E. L.; MATSHUSHITA, M.; SOUZA, N. E.; VISENTAINER, J. V. **Ácidos graxos poliinsaturados ômega-3 e ômega-6: importância e ocorrência em alimentos**. Rev. Nutr., n. 6, v. 19, p. 761-770, Campinas, [s.n.], nov./dez. de 2006.

MORAES, L. S. **Extração líquido-líquido de ácido succínico usando contactores com membranas de fibra oca**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, [s.n.], p. 78-86, 2011.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology.** The Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 2° ed., [s.L], 1991.
NELL, J. **Introduction to pervaporation**. In: Pervaporation membranes separation processes, HUANG, R.Y.M. Amsterdam, Elsevier Science Publishers, 1991.

NOBREGA, R.; BORGES, C. P.; HABERT**. Processos de Separação com Membranas**. In: Purificação de Produtos Biotecnológicos. PESSOA JR., A.; KILIKIAN, B.V., 1° ed., [s.l.], Manole, 2004.

NUNES, S. P. **Produção e consumo de óleos vegetais no Brasil**. Departamento de estudos sócio-econômicos rurais, junho de 2007. Acessado em: 25 de julho de 2012. Disponível em: <http://www.deser.org.br/documentos/doc/Produ%C3%A7%C3%A3o%20e%20consumo%20de%20%C3%B3leos%20vegetais.pdf>.

ORLANDELLI, M. C. F .S. **Desacidificação do OFA através do processo de extração líquido-líquido descontínuo utilizando álcoois**. Dissertação (Metrado em Engenharia Química) Faculdade de Engenharia Química, UNniversidade Estadual de Campinas, Campinas, [s.n.], 2008.

PARADIGMA. **A Macaúba: Aspéctos da Cultura**, 2010 a. Acessado em: 13 de junho de 2012. Disponível em: <http://www.paradigma.ind.br/index.php?option=com_content&view= article&id = 35&Itemid=80>.

PARADIGMA. **A Macaúba: Composição do Fruto**, 2010 b. Acessado em: 13 de junho de 2012. Disponível em: <http://www.paradigma.ind.br/index.php?option=com_content&view =article&id=64&Itemid=83>.

PARADIGMA. **Descrição Botânica**, 2010 c. Acessado em: 13 de junho de 2012. Disponível em: <http://www.paradigma.ind.br/index.php?option=com_content&view=article&id=60 &Itemid=78>.

PARADIGMA. **Promessa que vem da macaúba**, 03 de março de 2008. Acessado em: 13 julho de 2012–. Disponível em: <http://www.paradigma.ind.br/index.php?option=com_ content&view=article&id=9:afama&catid=1:latest-news&Itemid=18>.

PEDERSSETTI, M. M. **Análise dos efeitos da temperatura e pressão na extração supercrítica do óleo essencial de canola com dióxido de carbono supercrítico e n-propano pressurizado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, [s.n.], 2008.

PELLEGRINI, N.; SERAFINI, M.; COLOMBI, B.; DEL RIO, D.; SALVATORE, S.; BIANCHI, M.; BRIGHENTI, F. **Total Antioxidant Capacity of Plant Foods,**

Beverages and Oils Consumed in Italy Assessed by Three Different In Vitro Assays. Journal of Nutrition, v. 133, n. 9, p. 2812-2819, 2003.
PENG, M.; VANE, L. M.; LIU, S. X. **Recent advances in VOCs removal from water by pervaporation**. Journal of Hazardous Materials, B98, p. 69-90, 2003.

PEREIRA, A. E. R.; ALMEIDA, L. P.; DUARTE, Y. B.; VALE, R. F. F. **Extração do ácido láurico**. Trabalho apresentado à Universidade Federal do Maranhão, São Luís, [s.n.], 2010.

PERIOTO, F. R. **Separação de misturas binárias por pervaporação e osmose inversa**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas,– Campinas, [s.n.], 2007.

PERPÉTUO, G. M. **Pesquisas revelam potencialidades industriais do fruto da macaúba, palmeira nativa do cerrado**.Boletim – UFMG, 16 de agosto de 2010. n. 1706, ano 36. Acessado em: 20 de junho de 2012. Disponível em: <https://www.ufmg.br/boletim /bol1706/4.shtml>.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. McGraw Hill, [s.l.], 1999.

PINA, C. G. **Desempenho de uma coluna de discos rotativos na desacidificação do óleo de milho**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de –Campinas, 115 p., Campinas, [s.n.], 2001.

PINTO, A. L. D.; DUARTE, A. P. S.; SALUM, A.; PAIVA, C. L.; MIRANDA, T. L. S. **Desenvolvimento de um novo óleo tipo mesa a partir da polpa da macaúba.** IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas, 2010.

RAJAGOPALAN, N.;CHERYAN, M. **Pervaporation of grape juice aroma**. Journal of membrane science, v. 104, p. 243-250, 2005.

RE, R., PELLEGRINI, N., PROTEGGENTE, A. PANNALA, A., YANG, M. and RICE-EVANS, C.; **Antioxidant Activity applying na improved ABTS radical cation decolorization assay.** Free radical Biology & Medicine, v. 26, n. 9/10, p. 1231-1237, 1999.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. **Óleos e gorduras: aplicações e implicações.** Revista Analytica, n. 27, p. 60-67, Fevereiro/Março de 2007.

REZENDE, J. R. **Desacidificação de óleo de macaúba por extração líquido-líquido, para produção de biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) Universidade

Estadual do Sudoeste da Bahia, –Itapetinga, [s.n.], 2009.

RIBEIRO, A. P. B.; SOARES, M. S.; MOURA, J. M. L. N.; CÁCERES, M. C.; GONÇALVES, L. A. G. **Aplicação da tecnologia de membranas no processamento de óleos vegetais**.B.CEPPA, n. 1, v. 23, p. 1-22, [s.n.],Curitiba, jan./jun. de 2005.

RIBEIRO, B. D. **Aplicação de tecnologia enzimática na obtenção de B-caroteno a partir de óleo de buriti (Mautitia vinifera).** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, [s.n.], 2008.

RODRIGUES, C. E. C.; GONÇALVES, C. B.; BATISTA, E.; MEIRELLES, A. J. A. **Deacidification of vegetable oils by solvent extraction**. Recent Patents on Engineering, v. 1, p. 95-102, 2007.

RUFINO, J. R. M. **Recuperação de Componentes de Aromas por Pervaporação**. Dissertação de Mestrado apresentada à PEQ/COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro : [s.n.], 1996.

SAMPRANPIBOON, P.; JIRARATANANON, R.; UTTAPAP, D.; FENG, X.; HUANG, R. Y. M. **Separation of aroma compounds from aqueous solutions by pervaporation using polyoctylmethyl siloxane (POMS) and polydimethyl siloxane (PDMS) membranes.** Journal of Membrane Science, n. 1, v. 174, p. 55-65, July de 2000.

SHUCK, M. Degomagem **de óleo de soja por ultrafiltração**. Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, [s.n.], 2004.

SILVA, C. A. S.; SANAIOTTI, G.; LANZA, M.; FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; MEIRELLES, A. J.A.; BATISTA, E.A.C. **Mutual solubility for systems composed of vegetable oil+ ethanol+ water at different temperatures.** *J. Chem. Eng. Data*, v. 55, n. 1, p. 440–447, 2010.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. **Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante**. Química Nova, n. 1, v. 22, p. 94-103, 1999.

SILVA, I. C. C. **Uso de processos combinados para o aumento do rendimento da extração e da qualidade do óleo de macaúba.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, [s.n.], 2009.

SILVA, I.C.C.; PONTES, F.S; COURI, S.; ARAUJO, M.M.; FREITAS, S.P. **Extração combinada do óleo de macaúba: tecnologia enzimática e prensagem hidráulica.** 5° Congresso Nacional de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, v. 1, p. 1-10, Lavras, [s.n.], 2008.

SIMS, R. J.; FIORITI, J. A**. CRC Handbook of Food**. E. Furia T,[s.l.] : CRC Press, 2nd, v. II., 1980.

SMITH, J. M.; VAN NESS H. C. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. Guanabara Dois, 3° ed., [s.l.], 1980.

SOMMER, S.; MELIN, T. **Design and optimization of hybrid separation processes for the dehydration of 2-propanol and other organics.** Eng. Chem. Res., v. 43, p. 5248-5259, 2004.

USDA. **Foreign Agricultural Service.** United States Department of Agriculture, 11 de jul de 2012. Acessado em: 20 de julho de 2012. Disponível em: <http://www.fas.usda.gov /psdonline/psdreport.aspx?hidReportRetrievalName=BVS&hidReportRetrievalID=533&hidR eportRetrievalTemplateID=5>.

XIMENES, R. S. F. **Pefil de ácidos graxos da carne bovina.** Monografia (Graduação em Medicina Veterinária), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, [s.n.], 2009.

WU, X., GU, L., HOLDEN, J., HAYTOWITZ, D. B., GEBHARDT, S. E., BEECHER, G., PRIOR, R. L.; **Development of a database for total antioxidant capacity in foods: a preliminary study.** Journal of Food Composition and Analysis , v. 17, n. 3-4, p. 407-422.

APÊNDICES

As curvas padrão, mostradas na Figura A.1 e A.2 foram utilizadas para determinar a capacidade antioxidante das amostras obtidas na validação em escala semipiloto. A primeira para o cálculo da capacidade antioxidante da fase leve e a segunda para o cálculo da capacidade antioxidante do óleo bruto e da fase pesada.

A Figura A.3 apresenta o ajuste linear utilizado no cálculo do teor de etanol da solução recuperada na pervaporação e relaciona o teor de etanol com a densidade das soluções.

As Tabelas desta seção apresentam os resultados obtidos para a cinética de separação das fases leve e pesada. As determinações analíticas (teor de lipídios e solvente, densidade, percentual de AGL, Índice de acidez e coeficiente de distribuição) podem ser verificadas nas Tabelas A.1 e A.2. A capacidade antioxidante das correntes do processo e do óleo bruto, calculada através da Equação 3.4 e com o auxílio das curvas padrão de trolox com etanol (Figura A.4) e com n-hexano (Figura A.5), está sendo mostrada na Tabela A.3.

O balanço de massa do processo e o balanço de massa para AGL e lipídio, importantes para avaliação da cinética, estão sendo apresentados na Tabela A.4.

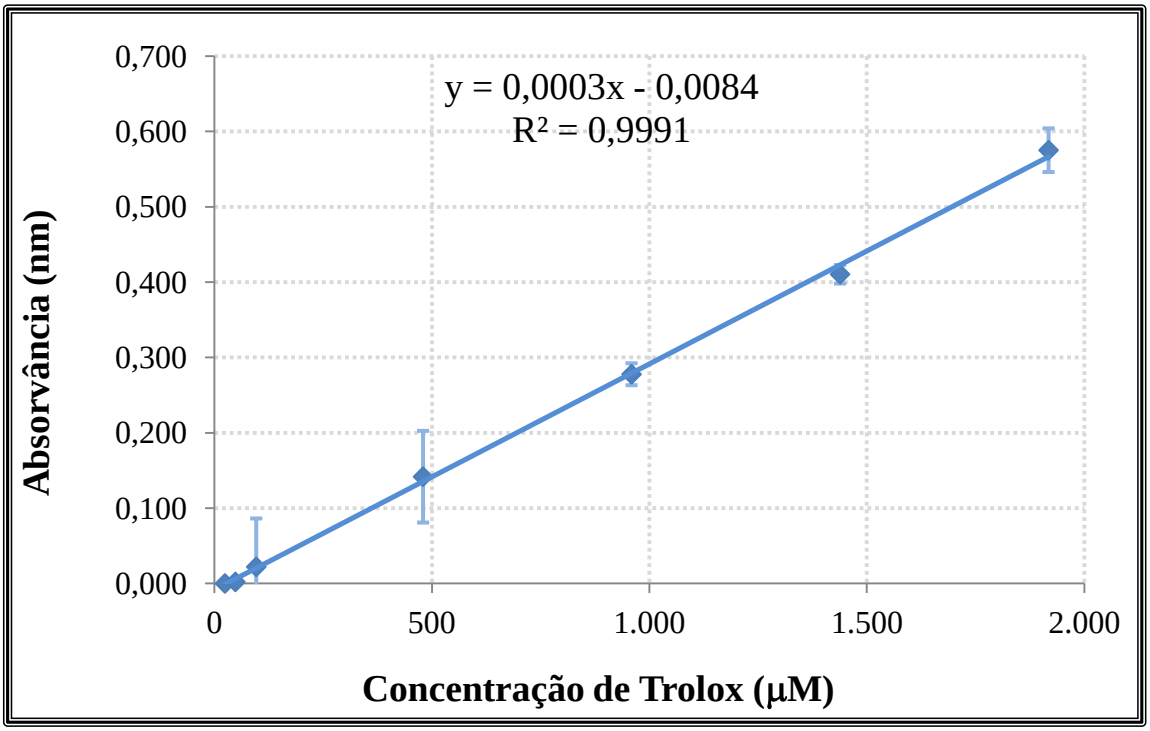

Figura A.1: Curva padrão de Trolox com etanol.

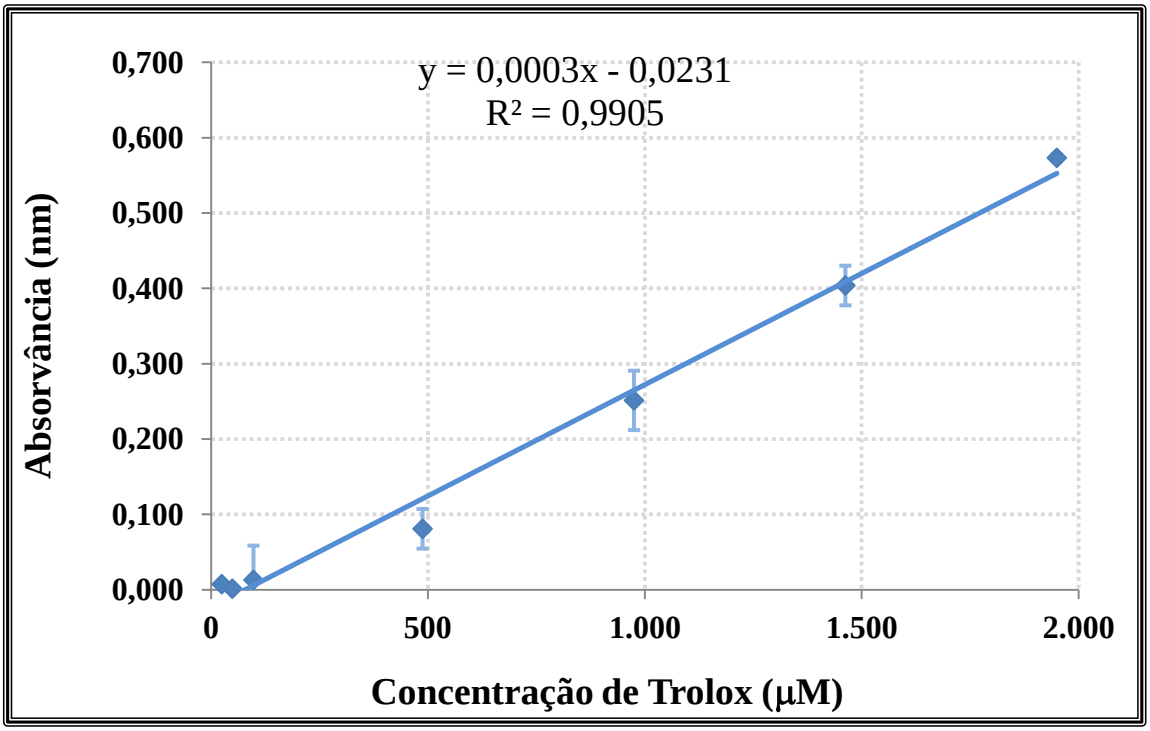

Figura A.2: Curva padrão de Trolox com n-hexano.

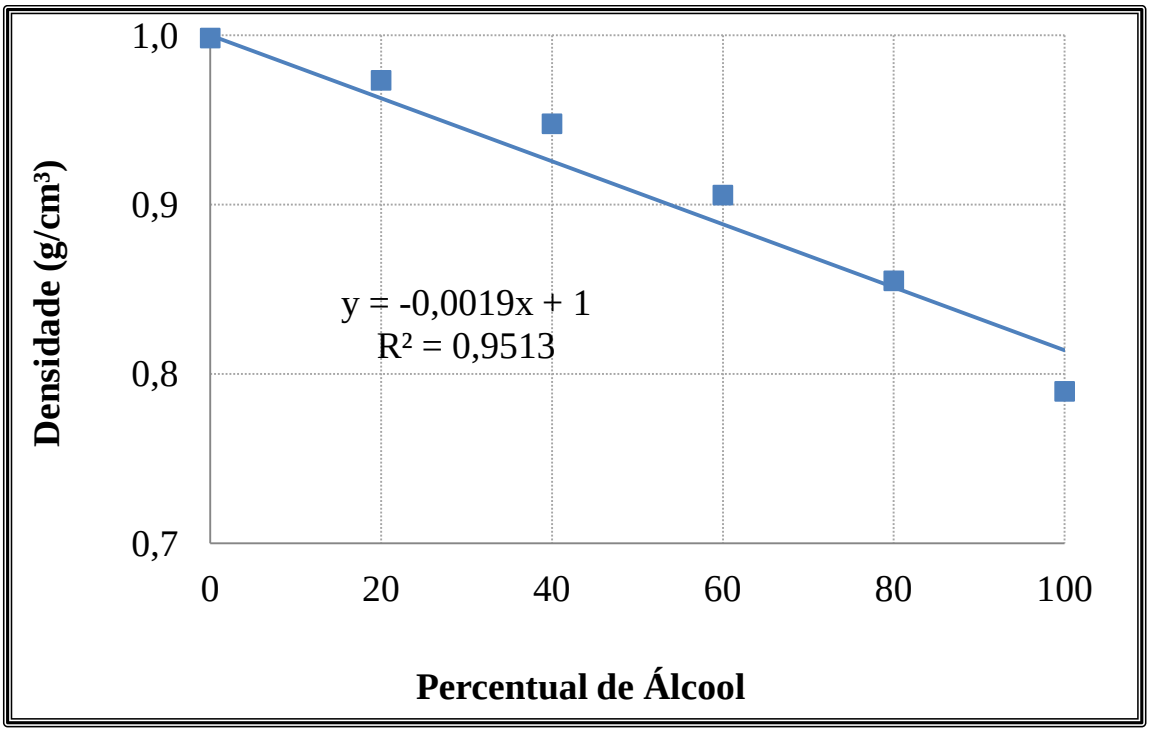

Figura A.3: Ajuste linear aos dados de teor de etanol versus densidade da solução.

Tabela A.1: Distribuição de lipídios e solvente e densidade das correntes do processo.

Amostra	Lipídios (%)	DP	Solvente (%)	DP	Densidade (g/cm^3)	DP
Óleo Bruto	100	-	0	-	0,9151	0,0000
FL - 1h	1,74	0,0006	98,26	0,0006	0,8215	0,0009
FP - 1h	91,95	0,0022	8,05	0,0022	0,9044	0,0001
FL - 2h	1,72	0,0002	98,28	0,0002	0,8226	0,0004
FP - 2h	91,45	0,0019	8,55	0,0019	0,9035	0,0001
FL - 3h	1,67	0,0001	98,33	0,0001	0,8220	0,0004
FP - 3h	91,71	0,0040	8,29	0,0040	0,9040	0,0001
FL - 4h	1,58	0,0001	98,42	0,0001	0,8202	0,0000
FP - 4h	92,82	0,0009	7,18	0,0009	0,9099	0,0001
FL - 8h	1,45	0,0006	98,55	0,0006	0,8203	0,0001
FP - 8h	90,93	0,0002	9,07	0,0002	0,9029	0,0002
FL - 16h	1,30	0,0005	98,70	0,0005	0,8201	0,0001
FP - 16h	90,12	0,0034	9,88	0,0034	0,9079	0,0001
FL - 20h	1,22	0,0004	98,78	0,0004	0,8201	0,0000
FP - 20h	92,30	0,0027	7,70	0,0027	0,9091	0,0001
FL - 24h	1,32	0,0004	98,68	0,0004	0,8201	0,0000
FP - 24h	92,12	0,0019	7,88	0,0019	0,9094	0,0000

Tabela A.2: Resultados da análise de acidez.

Amostra	AGL (%)	DP	IA (mg_{KOH}/g fase)	DP	K^{AGL}
Óleo Bruto	2,18	0,0004	4,33	0,0716	-
FL - 1h	50,80	0,0003	94,92	0,0627	44,6
FP - 1h	1,14	0,0002	2,13	0,0318	
FL - 2h	50,20	0,0004	92,61	0,0868	43,3
FP - 2h	1,16	0,0002	2,14	0,0304	
FL - 3h	50,00	0,0003	93,81	0,0508	44,2
FP - 3h	1,13	0,0002	2,12	0,0364	
FL - 4h	50,60	0,0000	94,88	0,0016	45,2
FP - 4h	1,12	0,0002	2,10	0,0396	
FL - 8h	50,80	0,0000	94,92	0,0011	44,6
FP - 8h	1,14	0,0002	2,13	0,0299	
FL - 16h	50,80	0,0000	92,61	0,0014	45,0
FP - 16h	1,13	0,0003	2,06	0,0517	
FL - 20h	50,80	0,0000	90,71	0,0024	45,4
FP - 20h	1,12	0,0001	2,00	0,0246	
FL - 24h	50,60	0,0000	91,52	0,0057	44,0
FP - 24h	1,15	0,0002	2,08	0,0306	

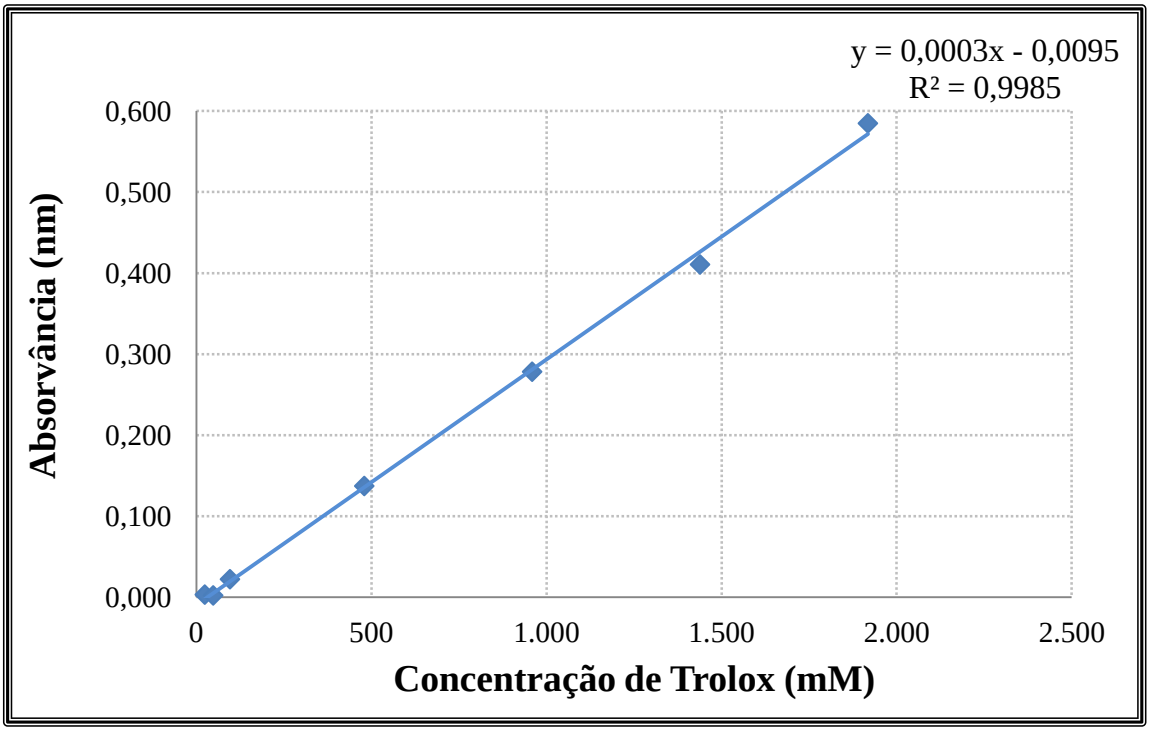

Figura A.4: Curva padrão de trolox com Etanol.

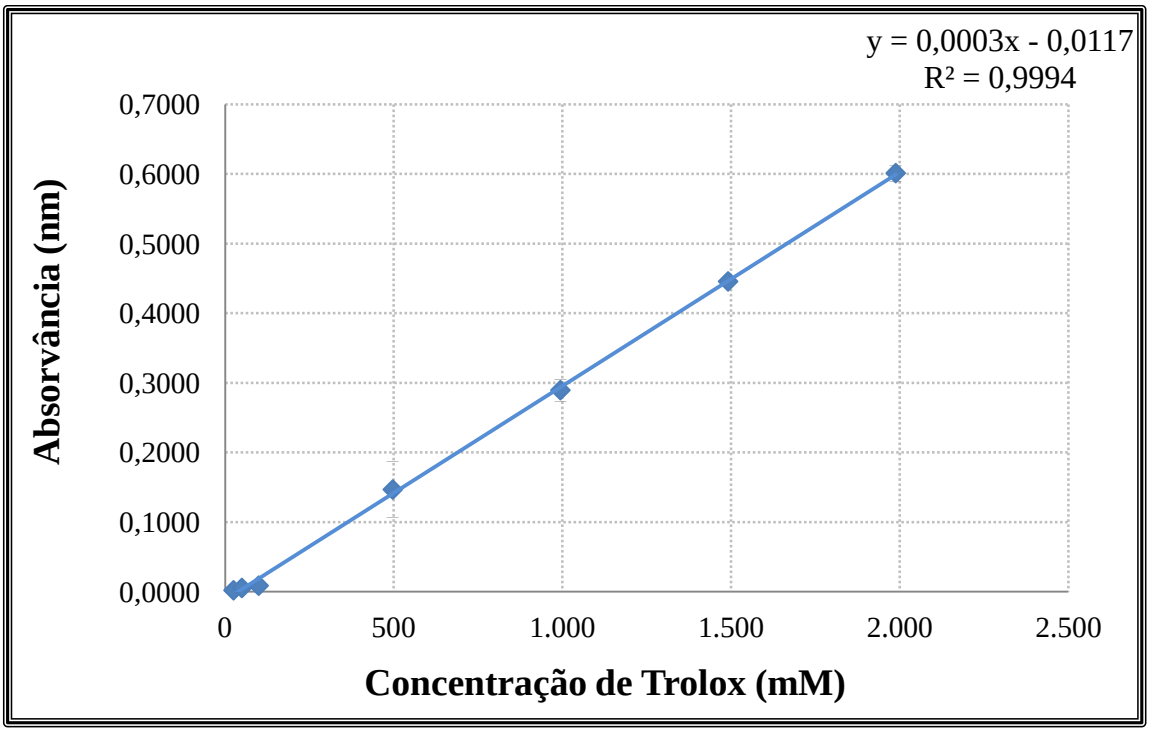

Figura A.5: Curva padrão de trolox com n-hexano.

Tabela A.3: Resultado da capacidade antioxidante.

Amostra		Metodologia	TEAC (μmols.g^{-1})	Desvio Padrão
Óleo Bruto		Integral	1,032	0,030
		Separação	1,035	0,019
1	Fase Pesada	Integral	0,842	0,032
		Separação	0,530	0,013
	Fase Leve	Direta	0,201	0,085
2	Fase Pesada	Integral	0,843	0,011
		Separação	0,532	0,038
	Fase Leve	Direta	0,198	0,003
3	Fase Pesada	Integral	0,841	0,014
		Separação	0,531	0,002
	Fase Leve	Direta	0,200	0,005
4	Fase Pesada	Integral	0,843	0,031
		Separação	0,531	0,001
	Fase Leve	Direta	0,202	0,010
8	Fase Pesada	Integral	0,842	0,065
		Separação	0,532	0,067
	Fase Leve	Direta	0,199	0,010
16	Fase Pesada	Integral	0,842	0,019
		Separação	0,532	0,085
	Fase Leve	Direta	0,197	0,010
20	Fase Pesada	Integral	0,841	0,048
		Separação	0,533	0,009
	Fase Leve	Direta	0,198	0,010
24	Fase Pesada	Integral	0,841	0,074
		Separação	0,532	0,018
	Fase Leve	Direta	0,201	0,010

Tabela A.4: Balanço de massa, de AGL e de lipídio.

Tempo de Contato (h)	Parâmetro	Massa (g)	Lipídio (g)	AGL (g)
1	Óleo Bruto	100,0	100,00	2,17
	Solução Extratora	201,0	-	-
	Fase Leve	189,7	2,48	1,26
	Fase Pesada	98,1	90,21	0,87
	Perda do Processo	13,2	7,31	0,04
2	Óleo Bruto	100,9	100,90	2,21
	Solução Extratora	200,5	-	-
	Fase Leve	187,4	2,51	1,26
	Fase Pesada	101,5	92,83	0,93
	Perda do Processo	12,5	5,56	0,02
3	Óleo Bruto	100,3	100,30	2,19
	Solução Extratora	200,3	-	-
	Fase Leve	188,3	2,60	1,30
	Fase Pesada	100,9	92,53	0,90
	Perda do Processo	11,4	5,17	0,06
4	Óleo Bruto	100,0	100,0	2,18
	Solução Extratora	200,0	-	-
	Fase Leve	190,8	2,49	1,26
	Fase Pesada	103,3	95,9	0,96
	Perda do Processo	5,9	1,63	0,01
8	Óleo Bruto	100,0	100,0	2,18
	Solução Extratora	200,0	-	-
	Fase Leve	191,9	2,50	1,27
	Fase Pesada	105,2	95,7	0,95
	Perda do Processo	2,9	1,84	0,01
16	Óleo Bruto	100,0	100,0	2,18
	Solução Extratora	200,0	-	-
	Fase Leve	187,6	2,44	1,24
	Fase Pesada	107,3	96,7	1,01
	Perda do Processo	5,1	0,86	0,02
20	Óleo Bruto	100,0	100,0	2,18
	Solução Extratora	200,0	-	-
	Fase Leve	190,5	2,42	1,23
	Fase Pesada	105,3	97,2	0,93
	Perda do Processo	4,2	0,39	0,02
24	Óleo Bruto	100,0	100,0	2,18
	Solução Extratora	200,0	-	-
	Fase Leve	191,6	2,43	1,23
	Fase Pesada	104,3	96,1	0,95
	Perda do Processo	4,1	1,49	0,00