



Refinação

Suzana Ferreira-Dias

Universidade de Lisboa

Instituto Superior de Agronomia



Refinação

1. Objectivos

2. Tipos de Refinação

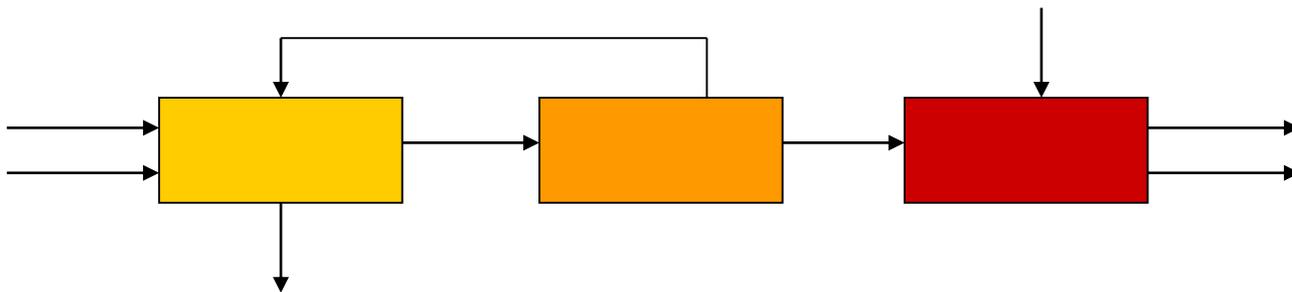
2.1 Química

2.2 Física

Refinação

Em que consiste?

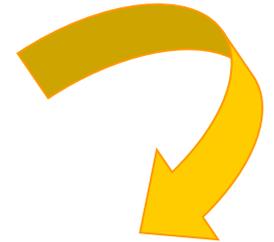
Conjunto de operações que permitem transformar os óleos brutos num produto comestível, tanto pelo seu aspecto, como pelas suas características organolépticas, químicas e estabilidade.



Objectivos

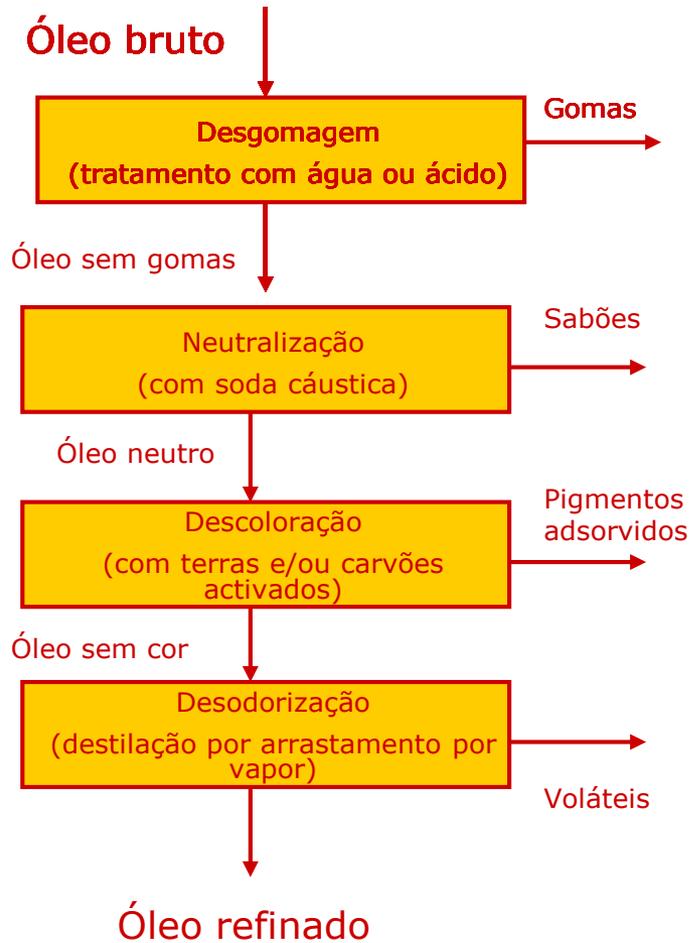
Remover:

- “Mucilagens e gomas” (e.g. fosfolípidos; caso da lecitina, 1,5% a 2,5% no óleo de soja)
- Pigmentos (e.g. clorofilas, feofitinas, carotenos, xantófilas)
- Ácidos Gordos Livres (AGL)
- Vestígios de solvente de extracção (hexano, >0,1%)
- Ceras
- Produtos de oxidação dos lípidos (e.g. hidroperóxidos conjugados, aldeídos, cetonas, AGL)
- Toxinas, contaminantes (e.g., óleo mineral)
- Substâncias várias responsáveis por cheiros e sabores anómalos.

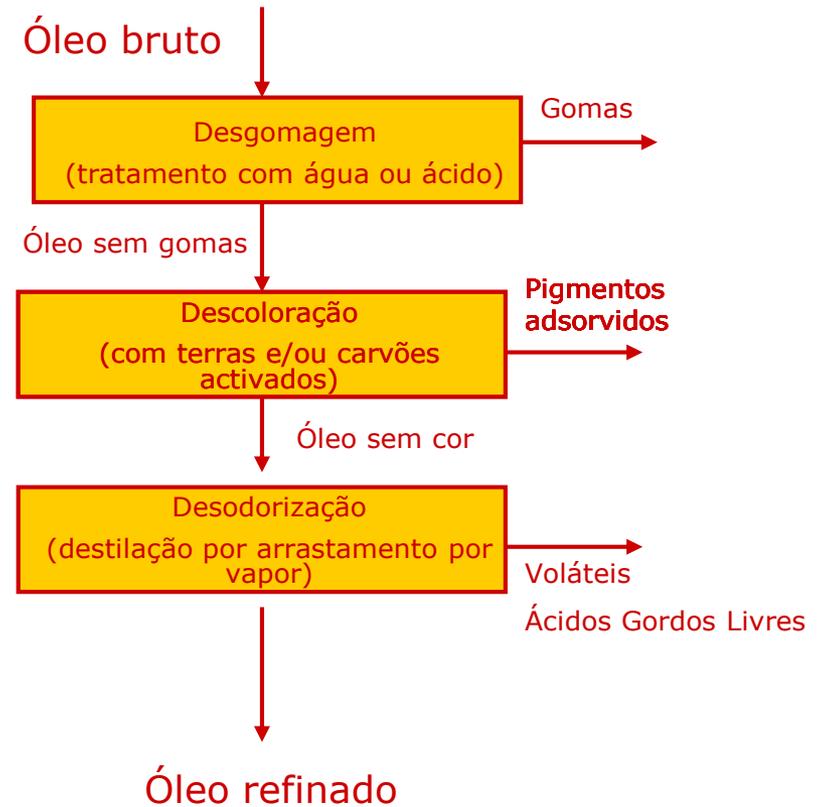


Refinação

- Alcalina ou Química



- Física



Refinação Química

Neutralização dos ácidos gordos livres (AGL) com soda cáustica ("lixívias"), convertendo-os em sabões (**pastas de neutralização**);



- Os Sabões são insolúveis no óleo à temperatura de operação
facilmente removidos por decantação/centrifugação

Vantagens:

processo versátil e bem conhecido que pode ser aplicado a qualquer óleo bruto.

Desgomagem

Objectivos

- Remoção de:
 - Fosfolípidos
 - Glúcidos e proteínas
 - Contaminantes metálicos e impurezas
- Produzir uma boa qualidade do óleo refinado (cor e sabor)
- Aproveitar a lecitina

Fosfolípidos

A sua presença no óleo, que se pretende refinar, é um factor negativo na qualidade final do óleo.

Tipo de Óleo	Fosfolípidos (ppm P)
Óleo de Soja	700 – 1000
Óleo de Colza	450 – 500
Óleo de Milho	250 – 300
Óleo de Girassol	300 – 1000
Óleo de Arroz	450 – 700
Óleo de Palma	20 - 30

Os diferentes óleos apresentam diferentes concentrações de fosfolípidos.



Os óleos que apresentam maior teor de fosfolípidos tem um rendimento menor em óleo refinado.

Fosfolípidos

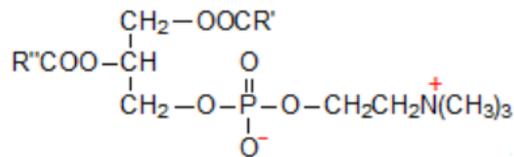
Existem 2 tipos de fosfolípidos, segundo a sua natureza:

- **Hidratáveis** – 90%
- **Não Hidratáveis** – 10%
 - Complexo Cálcio/Magnésio + fosfolípidos causam problemas de coloração e diminuem a hidratação;
 - Desgomagem ácida pode reduzir Fósforo.

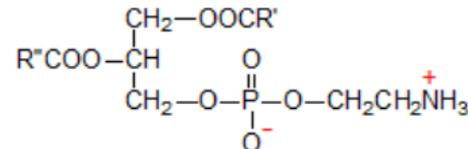
Lecitinas comerciais

Obtidas da secagem das gomas, contêm:

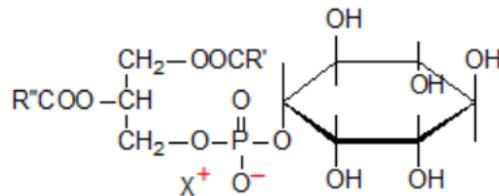
- Fosfolípidos (fosfatídeos): ésteres do glicerol com ácidos gordos e contêm ác. fosfórico ligado a uma base azotada ou a um glúcido;
- Componentes menores: triacilgliceróis e glúcidos.



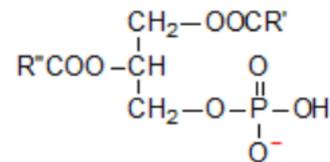
Fosfatidilcolina (PC)



Fosfatidiletanolamina (PE)



Fosfatidilinositol (PI)



Ácido fosfatídico (PA)

Figura 1: Estrutura química dos principais fosfatídeos presentes na lecitina comercial (com a representação das cargas típicas para pH neutro). R' e R'' representam as unidades hidrocarbonadas de cadeia longa dos ácidos gordos.

Fonte: Dijkstra, 2011.

Lecitina



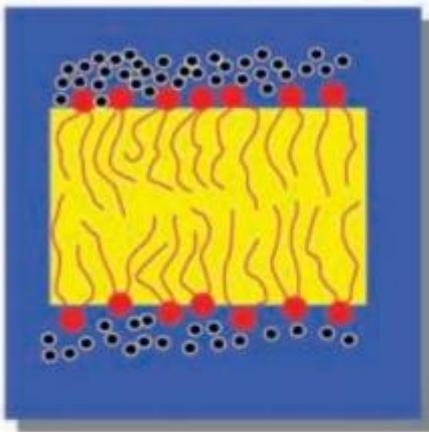
Composição da lecitina comercial → fosfolípidos, glicolípidos e triacilgliceróis

Fonte de colina, fósforo, fitoesteróis e ácidos gordos ómega 3 e 6

Valor Comercial	<ul style="list-style-type: none">- Emulsionante- Lubrificante
Utilização	<ul style="list-style-type: none">- Indústria Alimentar- Indústria Farmacêutica
Benefícios	<ul style="list-style-type: none">- Protecção celular- Prevenção de doenças cardiovasculares- Melhoria das funções cerebrais

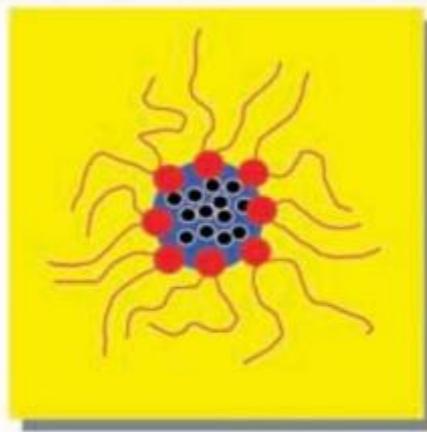
As Lecitinas como Emulsionantes

Fosfatidilcolina



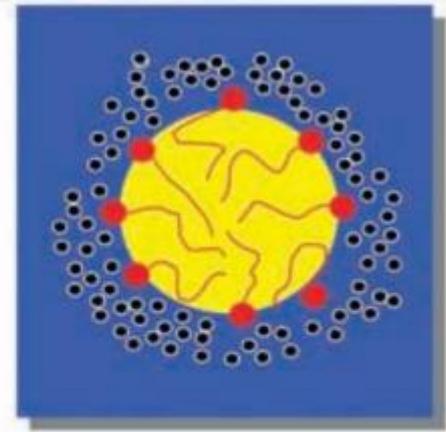
Fase lamelar

Fosfatidiletanolamina



Fase hexagonal invertida

Lisofosfatidilcolina



Fase hexagonal

Figura 2: Estruturas dos fosfatídeos na interface óleo-água.

Fonte: van Nieuwenhuyzen, 2014.

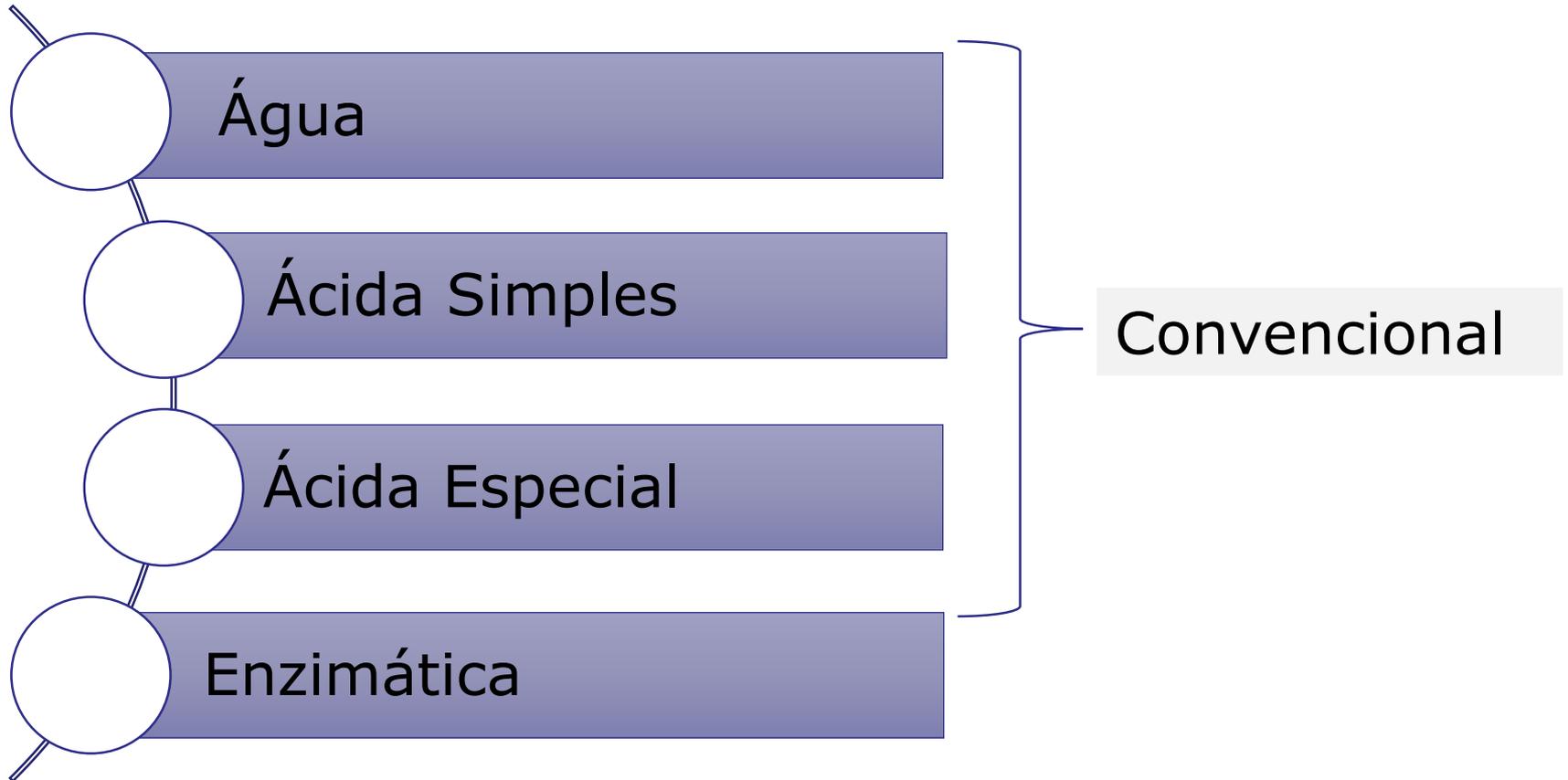
Lecitina comercial (E322)

Tabela 1: Composição (em %) da lecitina comercial de girassol.

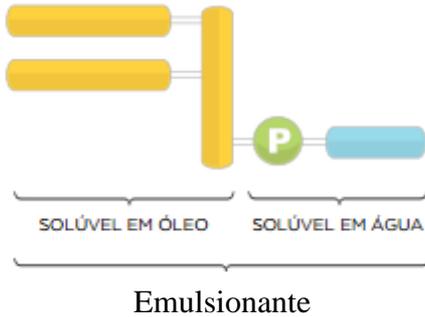
Composição	Lecitina de Girassol (%)
Insolúveis em acetona	
Fosfolípidos	
Fosfatidilcolina	16
Fosfatidiletanolamina	8
Fosfatidilinositol	14
Ácido Fosfatídico	3
Outros fosfolípidos	6
Sub-total: todos os fosfolípidos	47
Glicolípidos	11
Glúcidos complexos	4
Total: insolúveis em acetona	63
Solúveis em acetona	
Óleo + ácidos gordos adicionados	36
Humidade	<1
Total	100

Fonte: Van Nieuwenhuyzen, 2014.

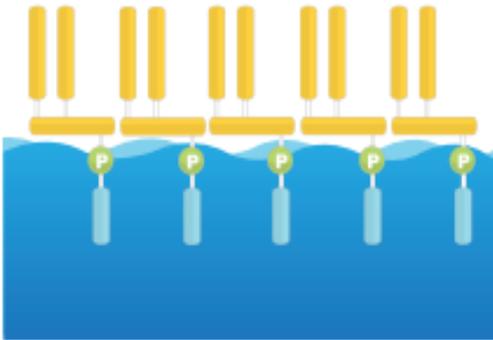
Tipos de Desgomagem



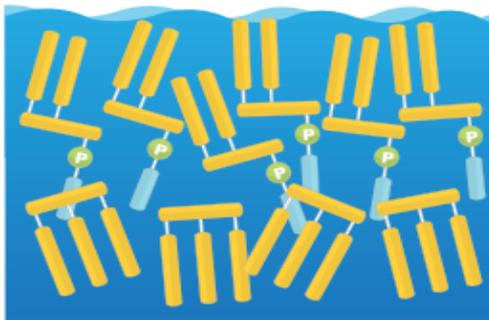
Desgomagem Convencional



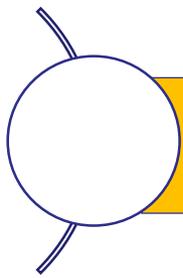
Os fosfolípidos são compostos por uma estrutura solúvel em óleo (diacilglicerol) e por uma estrutura solúvel em água (éster fosfático).



Ao adicionar água ao óleo, os fosfolípidos “hidratam” e a estrutura solúvel liga-se à água e estas fases juntas formam uma emulsão.



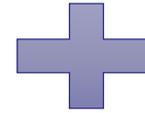
Durante a centrifugação para separar o óleo dos fosfolípidos, o óleo neutro (triacilgliceróis) fica retido nos fosfolípidos intactos, o que provoca uma diminuição no rendimento em óleo.



Desgomagem com Água

Fosfolípidos e substâncias coloidais

(Facilmente Hidratáveis)



Água



Gomas insolúveis no óleo



Facilita a remoção por centrifugação

Desgomagem com água

Processo tradicional:

- 1) Hidratação (dissolução dos fosfatídeos hidratáveis)
- 2) Centrifugação
- 3) Secagem

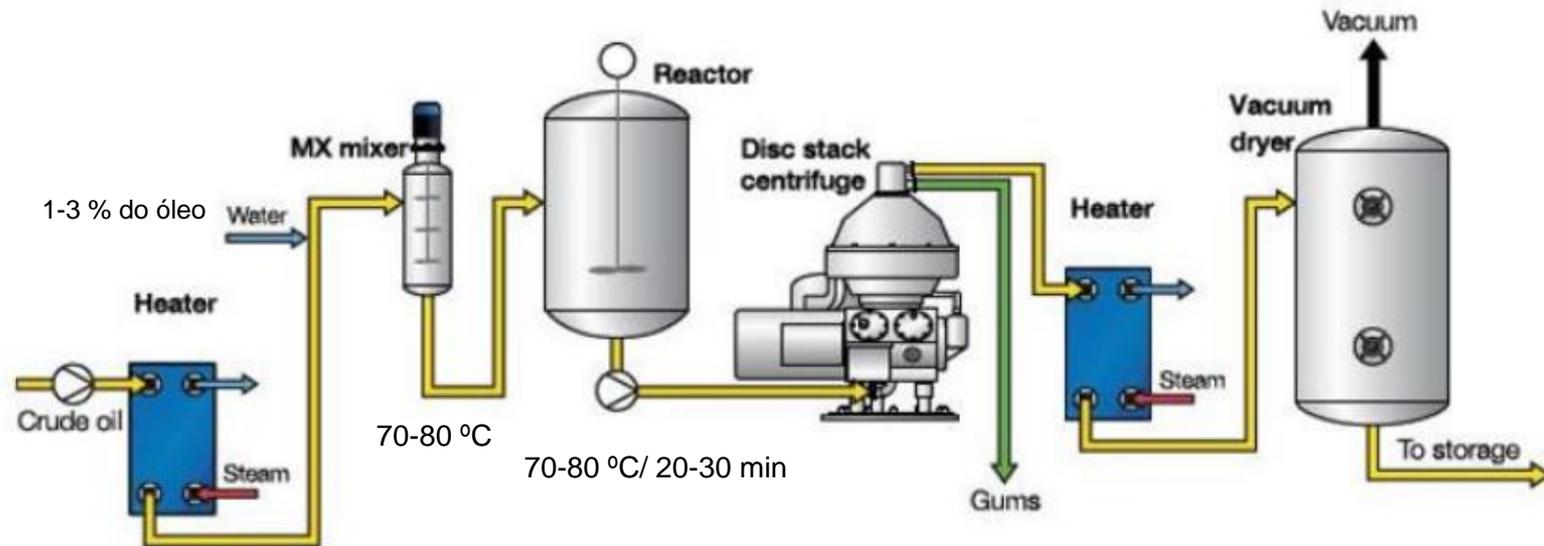
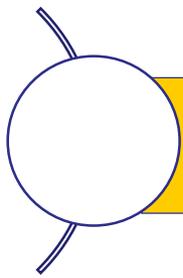


Figura 3: Esquema de um processo típico de desgomagem contínua em água.

Fonte: Oliveira, 2012.



Desgomagem Ácida

Os fosfolípidos não hidratáveis necessitam de um tratamento prévio com ácido:

- Ácido fosfórico → mais utilizado (ex: soja)
- Ácido cítrico → usado na refinação de óleo de palma

Desgomagem ácida simples

- Óleos com concentração de fosfolípidos relativamente baixo (óleo de palma, coco, palmiste)

Desgomagem ácida especial

- Óleos com altos teores de fosfolípidos (óleo de soja, colza, girassol e milho)

Desgomagem ácida

Objectivos:

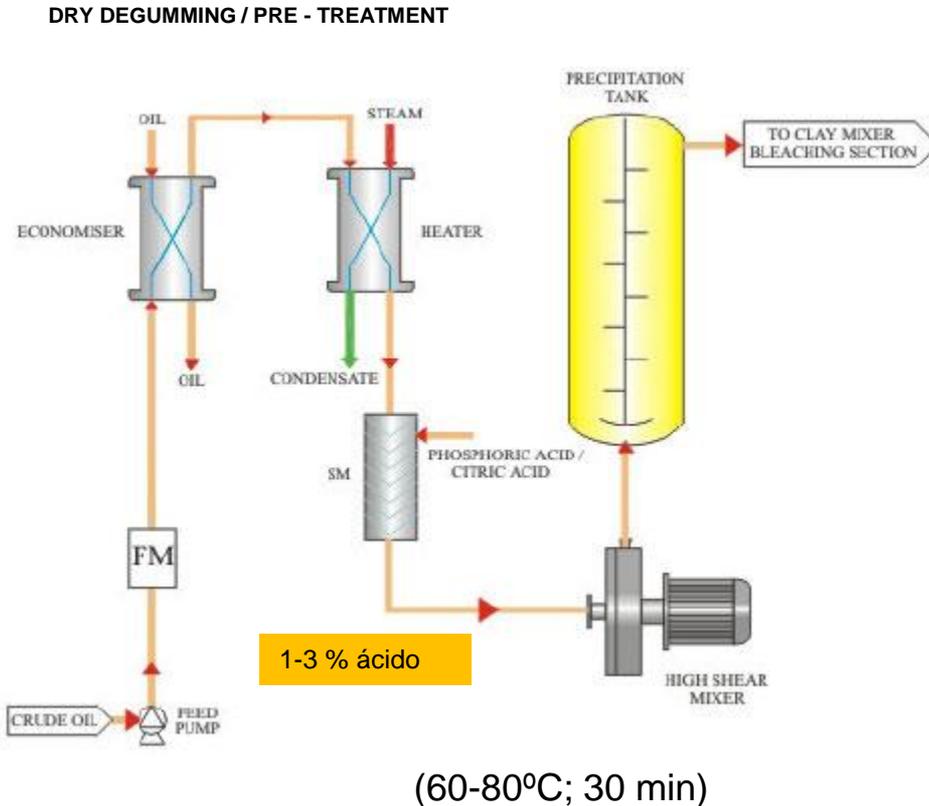
Remover:

- fosfolípidos (lecitinas)
- proteínas
- impurezas coloidais (gomas, mucilagens)

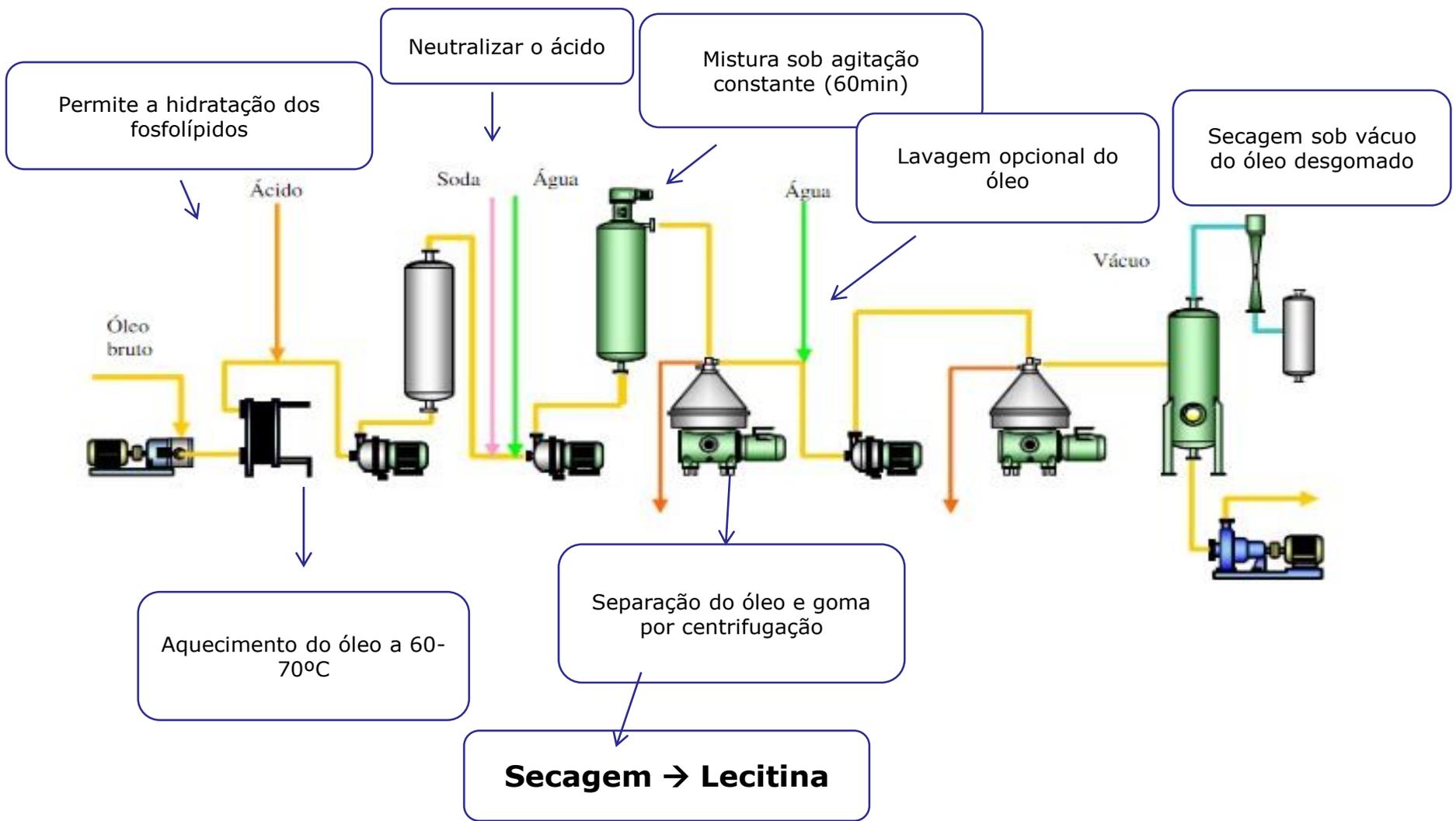
Formam flocos em presença de água e precipitam

Processo convencional:

- Filtração do óleo bruto
- Adição de ácido fosfórico ou cítrico ao óleo (agitação a alta velocidade)
- Decantação (tanque de precipitação)



Desgomagem Ácida Especial



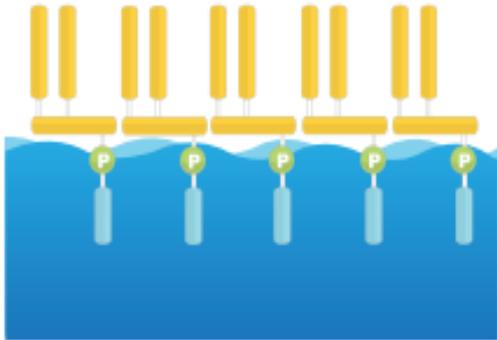


Desgomagem Enzimática

Fosfolipases

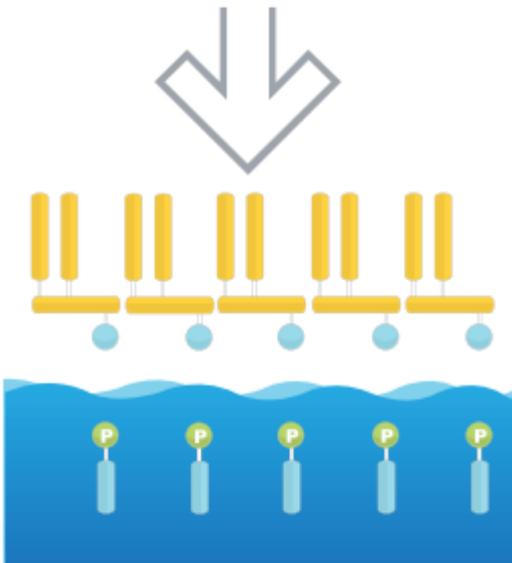
- Se a reacção enzimática é dirigida apenas a fosfolípidos hidratáveis, a utilização de produtos químicos adicionais pode ser eliminada;
- É importante o conhecimento destas enzimas e sua acção de hidrólise nas ligação éster fosfático dos fosfolípidos
- Não há recuperação de fosfolípidos porque há quebra na ligação do éster fosfático (não há recuperação da lecitina).

Desgomagem enzimática



Ao adicionar água ao óleo, os fosfolípidos “hidratam” e a estrutura solúvel (éster fosfatídico) liga-se à água e estas fases juntas formam uma emulsão.

Enzima

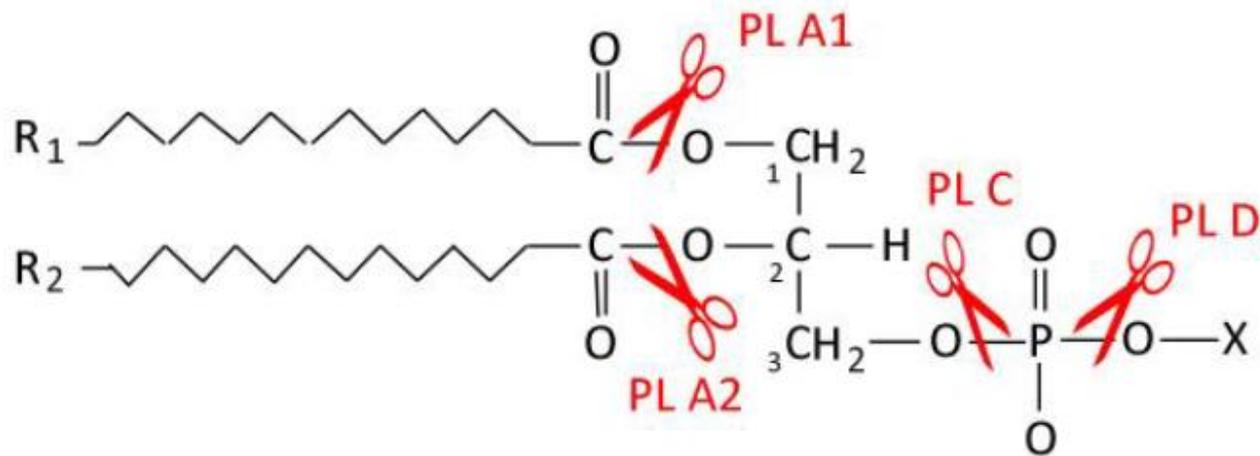


Ao adicionar a enzima, a estrutura solúvel em óleo separa-se da componente solúvel em água, permitindo uma separação mais eficiente das fases óleo e água.

A perda de óleo neutro é reduzida, uma vez que se recupera o diacilglicerol formado que permanece na fase óleo.

TYPES OF PHOSPHOLIPASES

The main types of phospholipases: A₁, A₂, C and D.



X = H, choline, ethanolamine, inositol, serine, etc.

Phospholipases A₁, A₂, C
are commercially available.

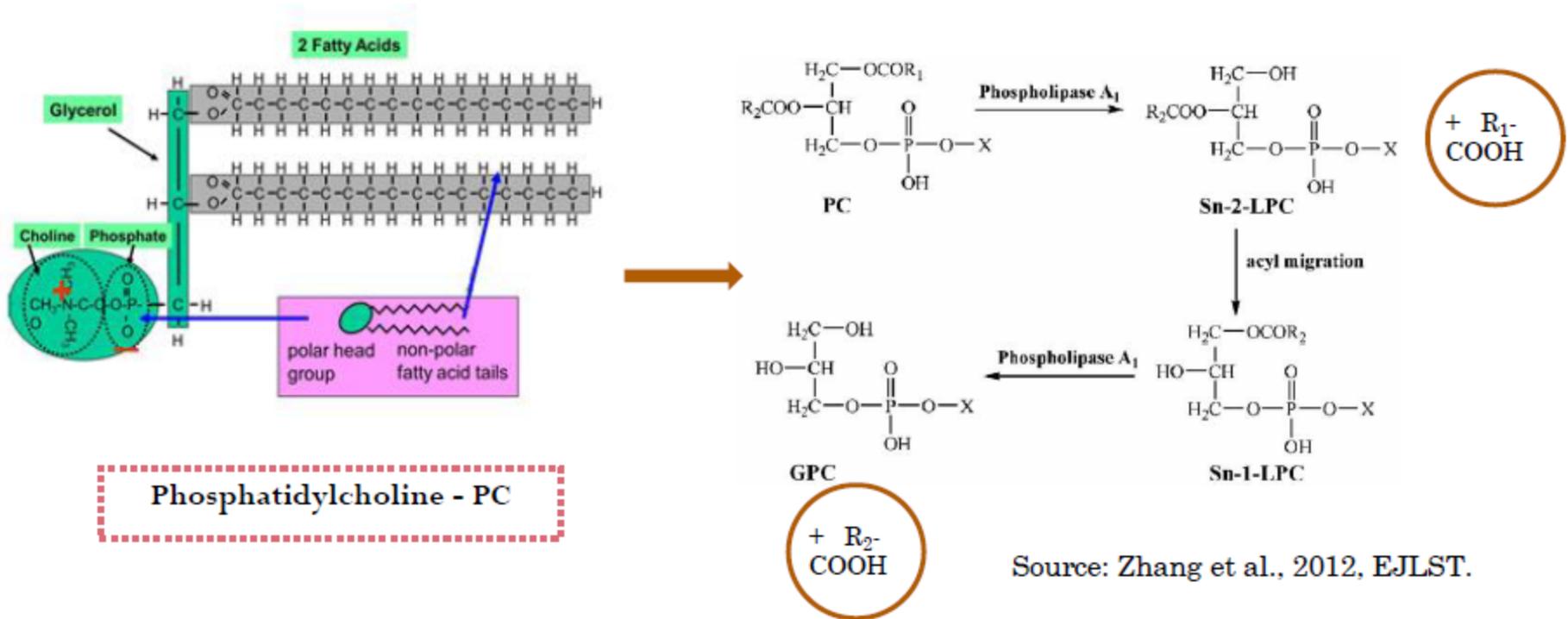


Novozymes, DSM, Danisco

Lecitase Ultra → Novozymes

Desgomagem enzimática

Fosfolipase A



Conversão dos fosfolípidos (PL) em liso-fosfolípidos (LPC) hidratáveis, glicofosfolípidos (GPL) e AGL.

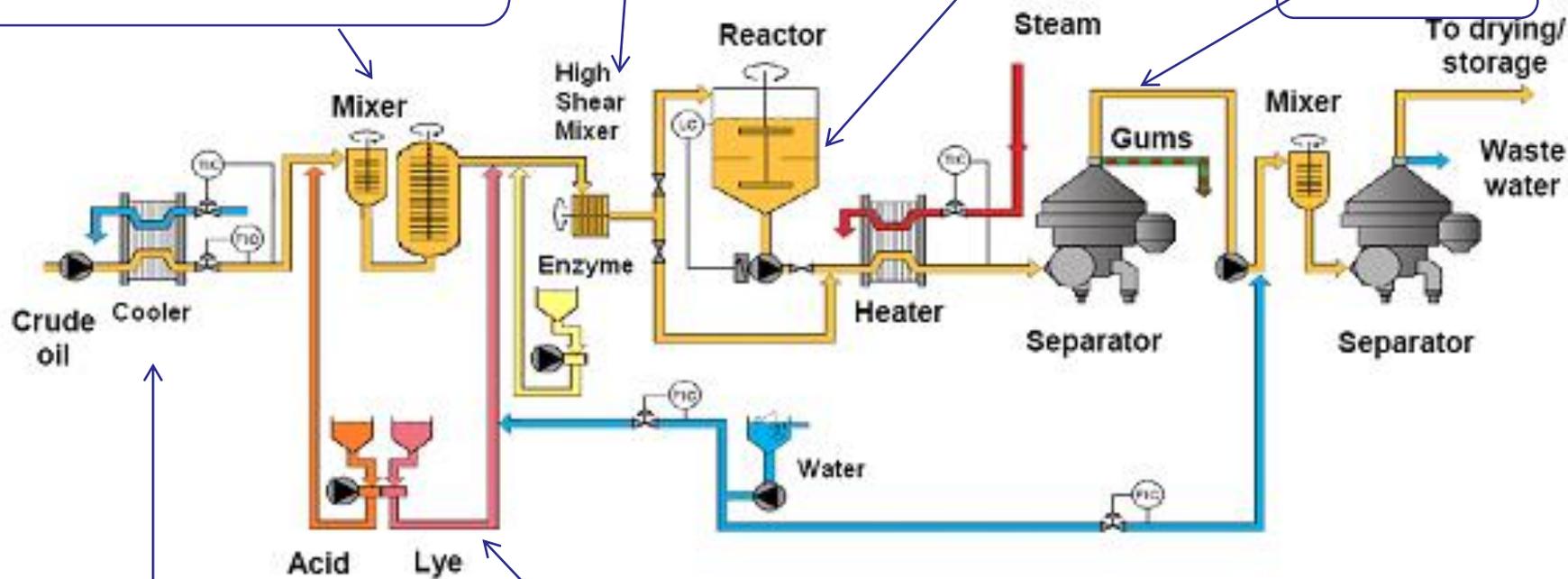
Desgomagem Enzimática

Retenção da mistura ácido + óleo por um tempo pré-determinado

Adição de enzima e água através de um misturador

Mistura no reactor ~ 6 h

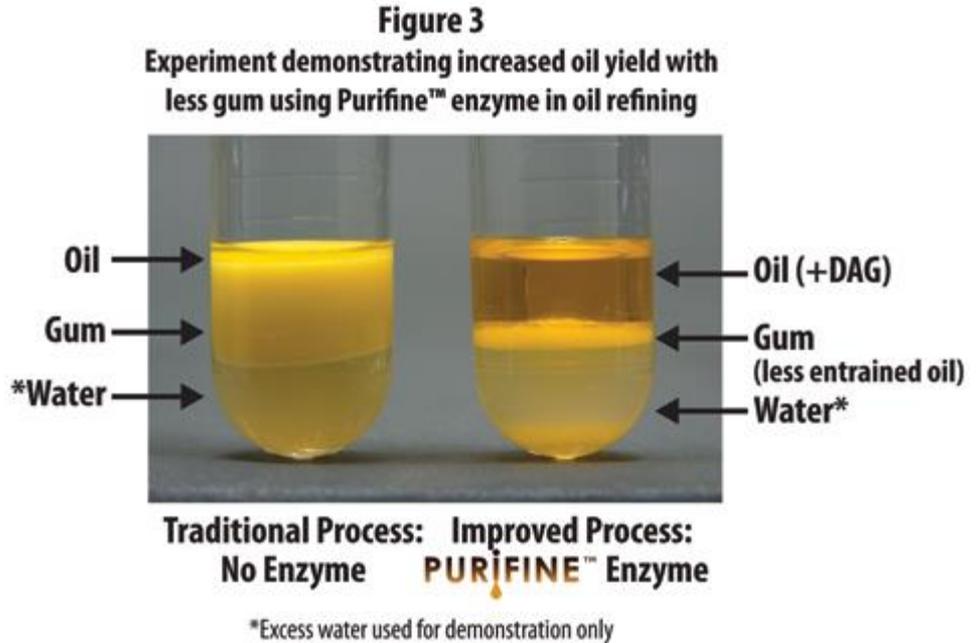
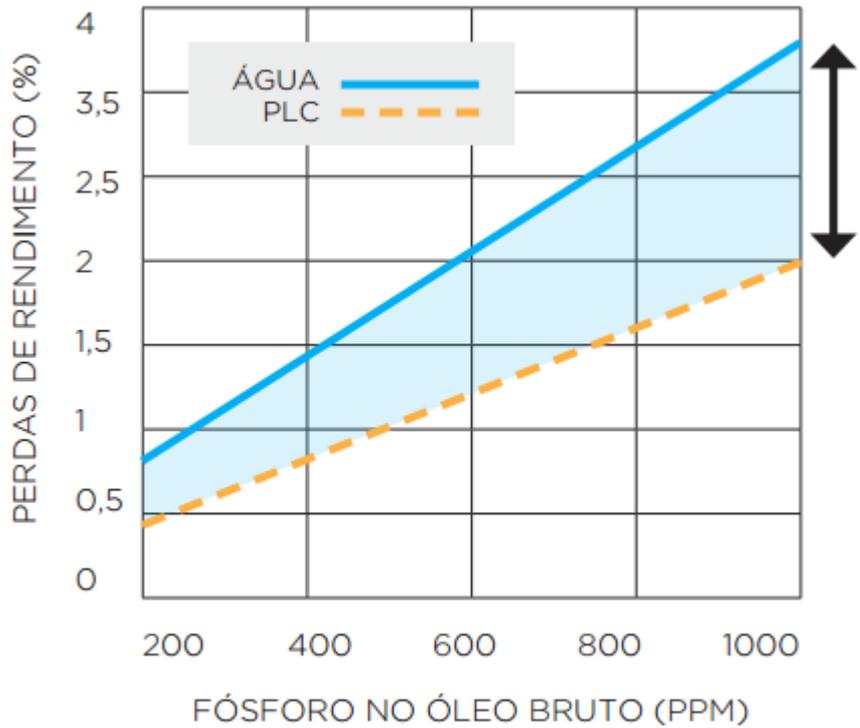
Centrifuga de separação



Arrefecimento do óleo (40-70°C)

Soda - pH óptimo para a actuação da enzima

Desgomagem Convencional vs. Enzimática



Maior rendimento em óleo
Menos goma (óleo + fosfolípidos)

Desgomagem enzimática

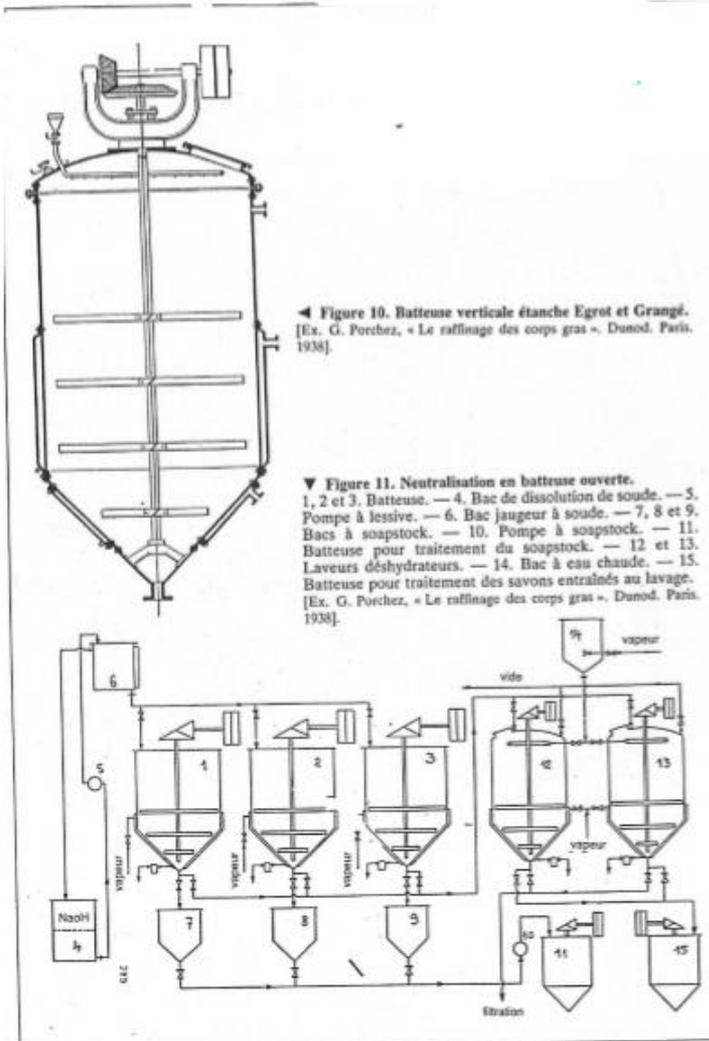
Vantagens

- ✓ Aumento do rendimento da desgomagem;
- ✓ Aumento da qualidade do óleo
- ✓ Reduz perdas de óleo processado e o volume de gomas;
- ✓ Os custos de implementação são rapidamente pagos pelos ganhos de produtividade;
- ✓ O processo é compatível com a maioria das instalações de desgomagem.

Inconvenientes

- ✓ Custo da enzima
- ✓ Custos de implementação
- ✓ Disponibilidade de enzimas comerciais e sua selectividade.

Neutralização Alcalina



A neutralização alcalina deve ser realizada em condições que não conduzam a:

- Saponificação de parte do óleo neutro:



(esta operação ocorre a T 90-100 °C)

e permitam uma boa separação do óleo neutro das pastas de neutralização.

Refinação Química

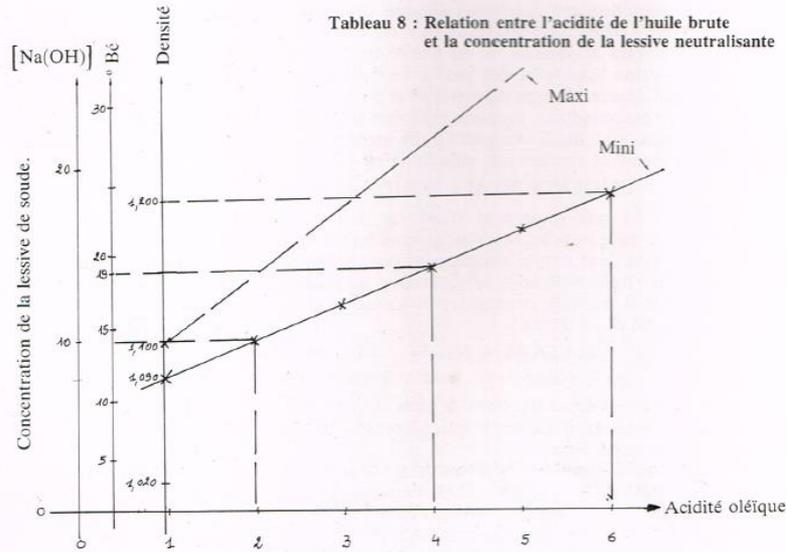
Uma neutralização eficiente depende de:

- Volume de “lixívia” (solução de NaOH ou KOH) utilizado (em geral em excesso)
- Concentração de lixívia (18°B: 1 L neutraliza 1 % AGL/100 kg de óleo)
- Velocidade de agitação
- Temperatura de reacção

Problemas associados à refinação alcalina:

- Quanto maior a percentagem de AGL no óleo bruto, maior a perda de óleo neutro, a qual ocorre devido à saponificação e alta capacidade de emulsionante do óleo no sabão formado;
- Larga produção de sabões e poluição ambiental (efluentes alcalinos)

Refinação Química



Soluções concentradas de soda originam:

- Pastas duras e viscosas (remoção difícil das centrífugas e arrastam muito óleo neutro) ;
- Maiores riscos de saponificação parasita.

Soluções diluídas de soda originam:

- Maior risco de perdas de óleo na água (os sabões são emulsionantes potentes; só os óleos muito pouco ácidos podem ser tratados com soluções muito diluídas).
- Descoloração do óleo durante a neutralização: pigmentos de origem oxidativa que dificilmente se removem por via física. Melhores resultados com sodas diluídas e em excesso.

Refinação Química

QUANTITÉ DE LESSIVE NÉCESSAIRE POUR NEUTRALISER 1000 KILOS D'HUILE A 1 % D'ACIDITÉ							
Densités	Degrés Baumé	En kilos de lessive	En litres de lessive	Densités	Degrés Baumé	En kilos de lessive	En litres de lessive
1.014	2	118,33	118,33	1.180	22	8,97	7,60
1.029	4	52,40	50,07	1.200	24	8,08	6,73
1.045	6	35,50	33,81	1.220	26	7,25	5,94
1.060	8	26,84	25,36	1.241	28	6,67	5,37
1.075	10	21,68	20,29	1.263	30	6,03	4,77
1.091	12	17,85	16,36	1.285	32	5,53	4,30
1.108	14	15,16	13,68	1.308	34	5,10	3,90
1.125	16	12,94	11,54	1.332	36	4,74	3,56
1.142	18	11,30	9,89	1.357	38	4,39	3,23
1.162	20	9,94	8,55	1.383	40	4,08	2,93

Quanto mais ácido for o óleo, mais concentrada pode ser a solução de soda;

Não há relação precisa entre a concentração em soda e a acidez do óleo (é também importante o estado de oxidação e a qualidade do óleo).

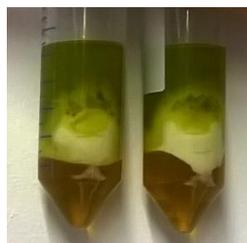
Refinação Química

Pastas de neutralização:

- Sabões de AGL
- Sabões de óleo neutro
- Óleo adsorvido
- Óleo arrastado
- Água
- Impurezas diversas do insaponificável, mucilagens, ceras



- Fabrico de sabões
- Obtenção de ácidos gordos livres



Neutralização em laboratório

Descoloração

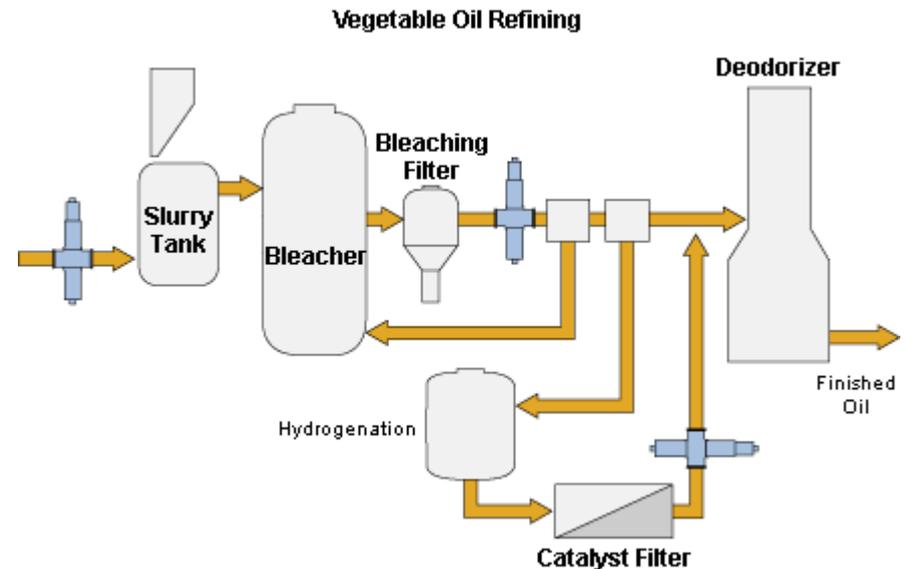


Objectivo:

Remoção de pigmentos naturais dos óleos (e.g. clorofilas, xantofilas, carotenos) e outras substâncias coradas resultantes de processos degradativos, apenas por processos físicos.



Adsorção a materiais inertes de elevada superfície específica (terras e argilas activadas, carvões activados).



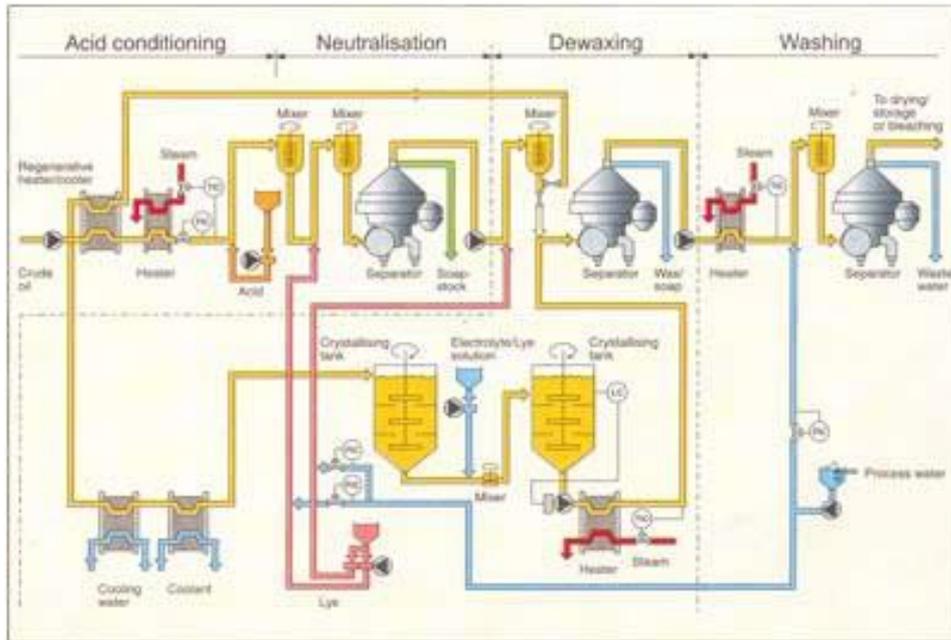
Adsorção

A adsorção é um fenômeno de superfície que envolve a transferência de massa de um soluto (*adsorvato*) de um fluido até à superfície de partículas sólidas (*adsorvente*) ou em interfases de fluidos, onde a adsorção ocorre até se atingir o equilíbrio termodinâmico (Doran, 1995).

A interação entre a superfície do adsorvente e as espécies adsorvidas pode ser física ou química

Descoloração

A descoloração ocorre antes da operação de desodorização



Descoloração em 3 etapas:

1. Mistura do óleo com os adsorventes em condições controladas de temperatura, humidade e acidez, para um tempo de residência específico.

2. Aquecimento do óleo a P reduzida com injeção de vapor para permitir uma mistura eficiente do óleo com as terras activadas.

3. A mistura é bombeada através de filtros herméticos de placa e quadro ou de folha ("plate and frame", leaf filters) para remoção dos adsorventes.

O bolo de filtração é seco por vapor para remoção do óleo.

Adsorção

Requisitos dos Adsorventes:

- Ser inerte;
- Apresentar resistência mecânica e química;
- Apresentar uma elevada superfície específica (área superficial por unidade de volume) o que é conseguido se o sólido apresentar uma rede fina de poros;
- Apresentar elevada afinidade para o soluto
- Apresentar elevada selectividade
- Facilmente reutilizável;
- Baixo custo.

Adsorção

Tipos de ligações adsorvente-adsorvato:

- Adsorção química (quimiossorção) (e.g. ácido esteárico de soluções de benzeno em metais em pó)
- Pontes de hidrogénio (fisissorção) (e.g. alcoóis de cadeia longa de soluções de hidrocarbonetos em superfícies de óxidos)
- Ligações hidrofóbicas (e.g. associação de cadeias de hidrocarbonetos para “escaparem” de meios aquosos)
- Forças de van der Waals (fisissorção).

Adsorção

Estudo do mecanismo da adsorção:

- Velocidade de adsorção
- Forma da isotérmica de adsorção
- Significado do patamar observado nalgumas isotérmicas
- Extensão da adsorção do solvente
- Adsorção em mono ou multicamada
- Orientação das moléculas adsorvidas
- Efeito da temperatura
- Natureza da interacção adsorvente/adsorvato

Adsorção

A adsorção é o resultado de forças electroestáticas, de van der Waals, forças reactivas ou outras forças de ligação entre átomos, iões ou moléculas.

O equilíbrio da adsorção é a propriedade mais importante da interacção adsorvato-adsorvente

ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO

Modelos teóricos e empíricos que pretendem descrever a adsorção reversível

q vs. C_{eq}

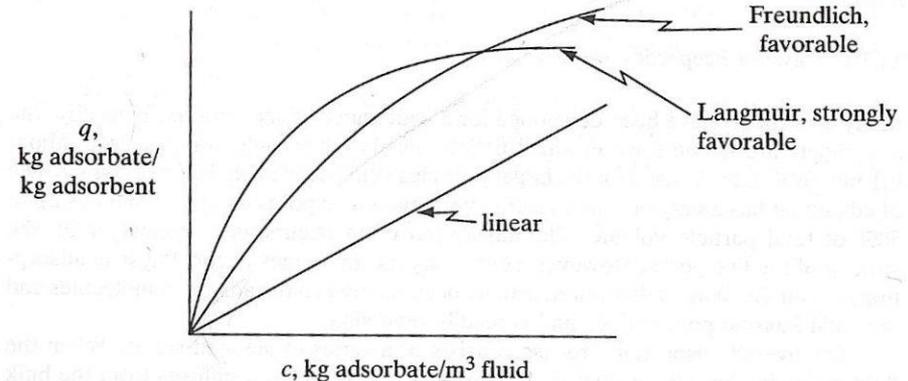


FIGURE 12.1-1. Some common types of adsorption isotherms.

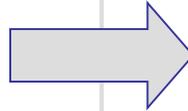
Adsorção

- Relação de equilíbrio (isotérmica):

q vs. C_{eq}

- Balanço de massas:

$$q_F M + c_F S = q M + c S$$



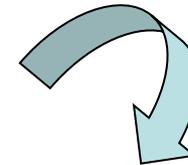
Aplicações: Adsorção de solutos de soluções em quantidades relativamente pequenas (Ind. Farmacêutica e alimentar)

Isotérmica

q vs. C_{eq}

Linear

q vs. C



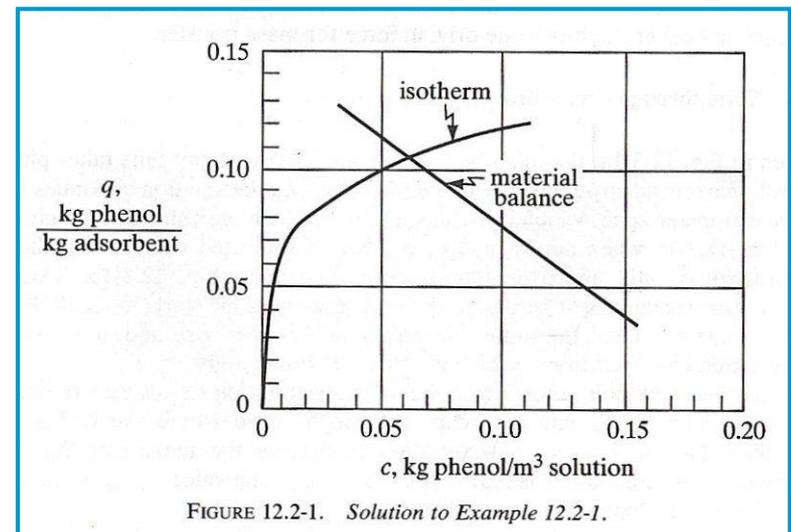
Valores finais do equilíbrio

C_F ; C = concentrações na alimentação e final

q_F ; q = concentrações inicial do soluto adsorvido e final, no equilíbrio.

M = massa de adsorvente

S = volume da solução de alimentação



Descoloração

Seleção do adsorvente:

- Características do adsorvente
- Características do óleo a tratar
- Condições de adsorção

Carvão activado:

óleos de cores muito intensas

Preço elevado

Retém pelo menos a sua massa em óleo

Terras activadas:

óleos claros

retém 70 % da sua massa em óleo

Misturas carvão + terras:

mais eficientes do que carvão apenas
(60% terras/40 % carvão)

Por razões económicas (10-20 %
carvão apenas)

Descoloração

Remoção por filtração dos adsorventes do óleo após descoloração

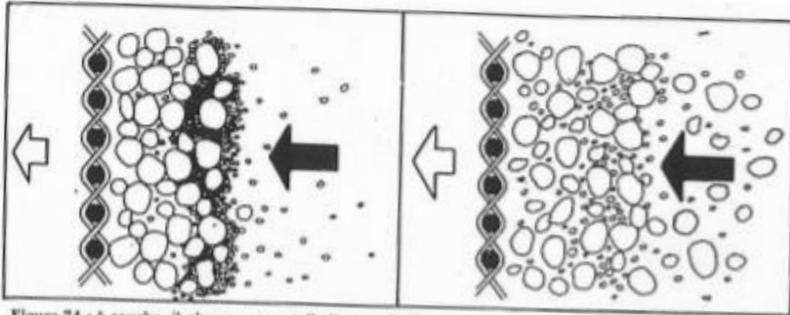


Figure 74 : à gauche, il n'y a eu apport d'adjuvant de filtration que pendant la formation de la précouche, ce qui entraîne un colmatage rapide ; à droite, il y a apport continu d'adjuvant et il n'y a pas de colmatage.

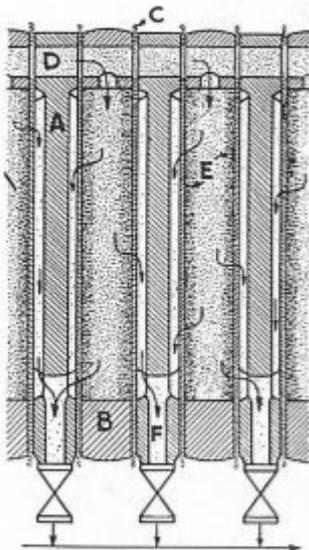


Figure 80 : Schéma de principe d'un filtre presse classique.
A : plateau ; B : cadre ; C : toile et papier filtre ; D : liquide à filtrer ; E : gâteau ; F : sortie du liquide filtré.

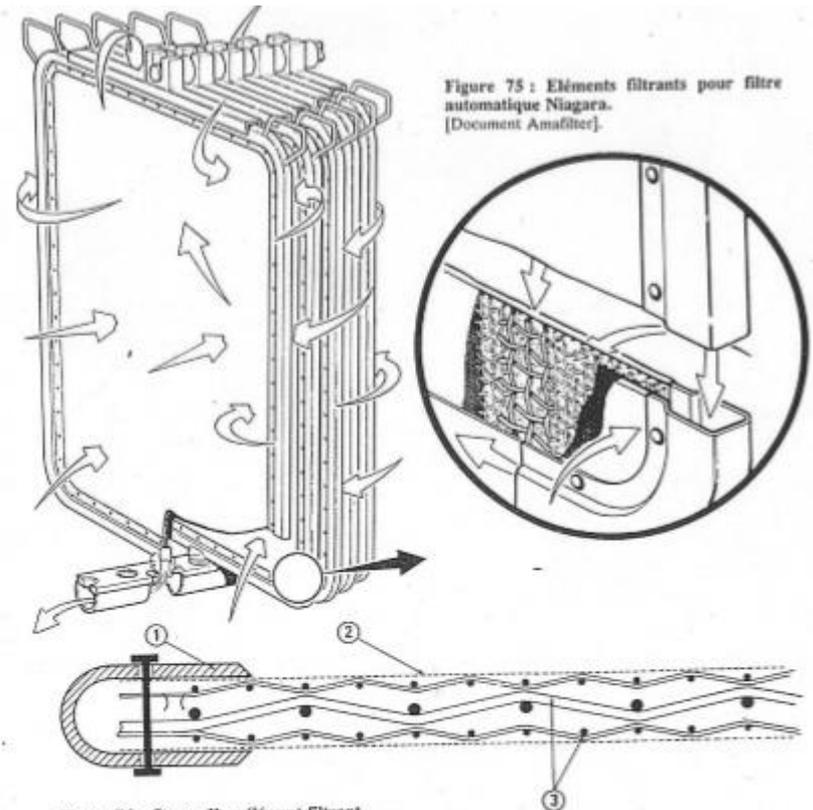


Figure 75 : Eléments filtrants pour filtre automatique Niagara.
[Document Amafilter].

Figure 76 : Coupe d'un élément filtrant.
1 : cadre ; 2 : toile filtrante en acier inox ; 3 : grillage de support.

Descoloração em Miscela

Refinação directamente na miscela (solução de extracção)

Vantagens:

- Reduz o contacto entre os compostos indesejáveis e os acilgliceróis
- Viscosidade e densidade do meio reaccional (miscela) são muito inferiores às do óleo
- A temperatura de adsorção é menor

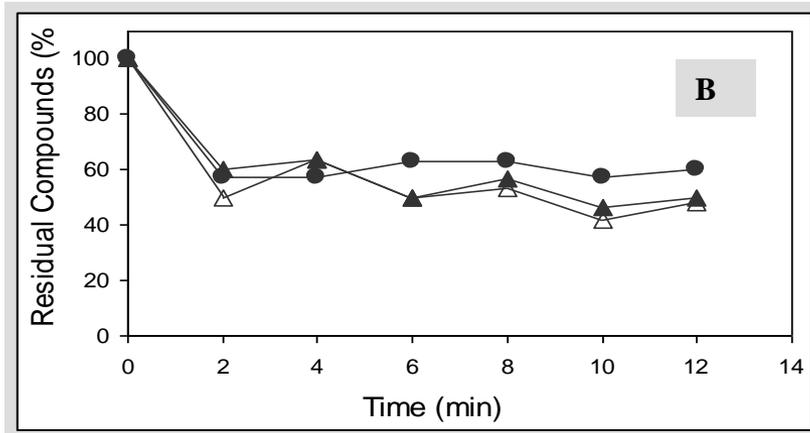
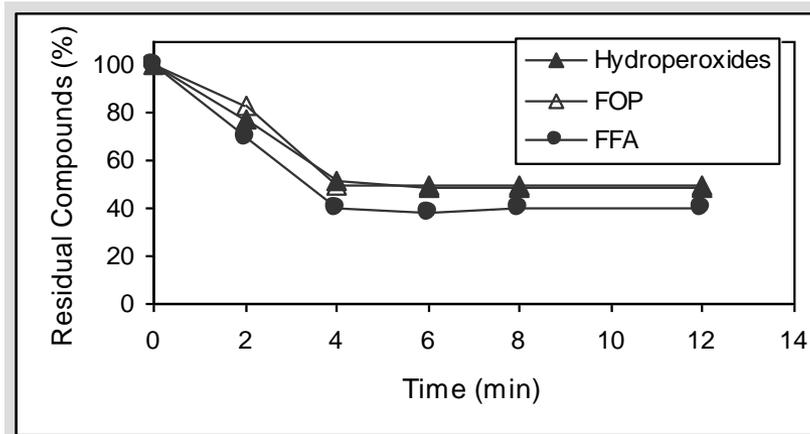


Facilita a transferência de massa
Facilita as operações de bombagem



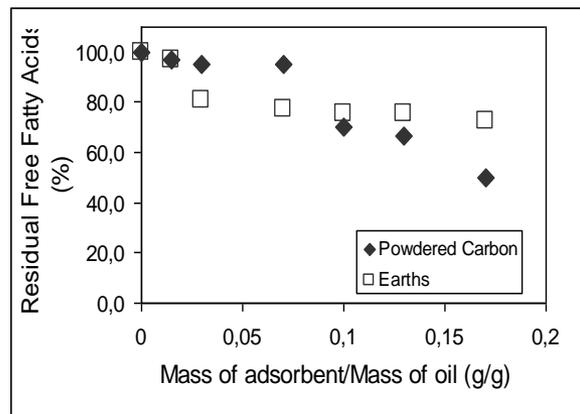
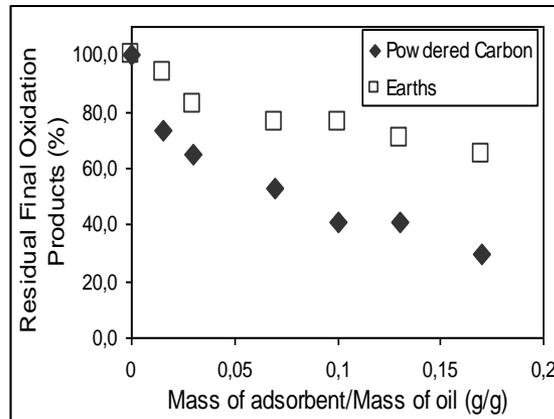
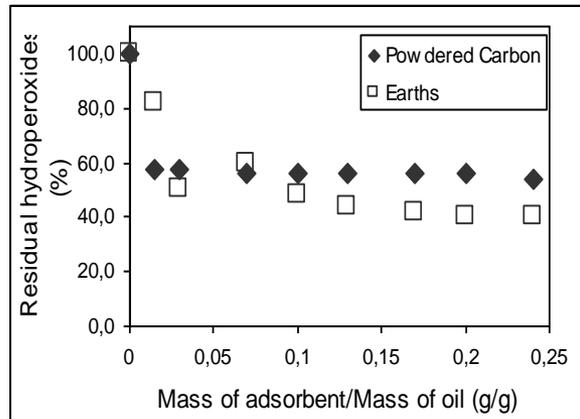
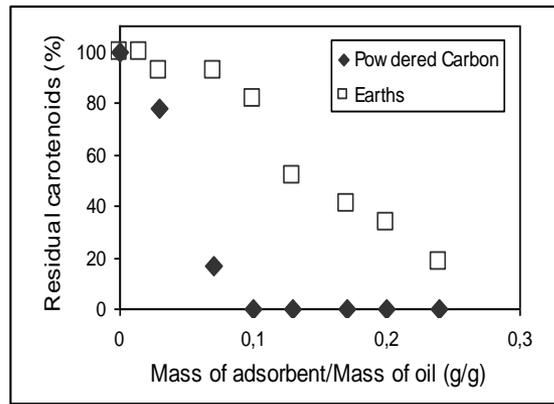
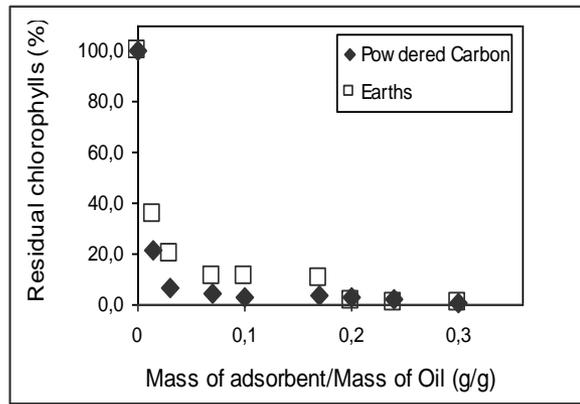
Maior rendimento e óleo de melhor qualidade

Descoloração em Miscela



Cinética de adsorção de impurezas presentes em óleo de bagaço de azeitona bruto em miscela (30% de óleo em *n*-hexano)

Fig. 3 Time-course of the adsorption of free fatty acids (FFA), hydroperoxides and final oxidation products (FOP) from the miscella by the XAD-7 resin (slightly polar, acrylic ester), after a pre-removal step by adsorption on (A) activated earths or (B) activated powered carbon



Estudos de optimização da razão adsorvente/óleo para os vários grupos de compostos presentes na miscela óleo/hexano.

Estudos de adsorção em miscela

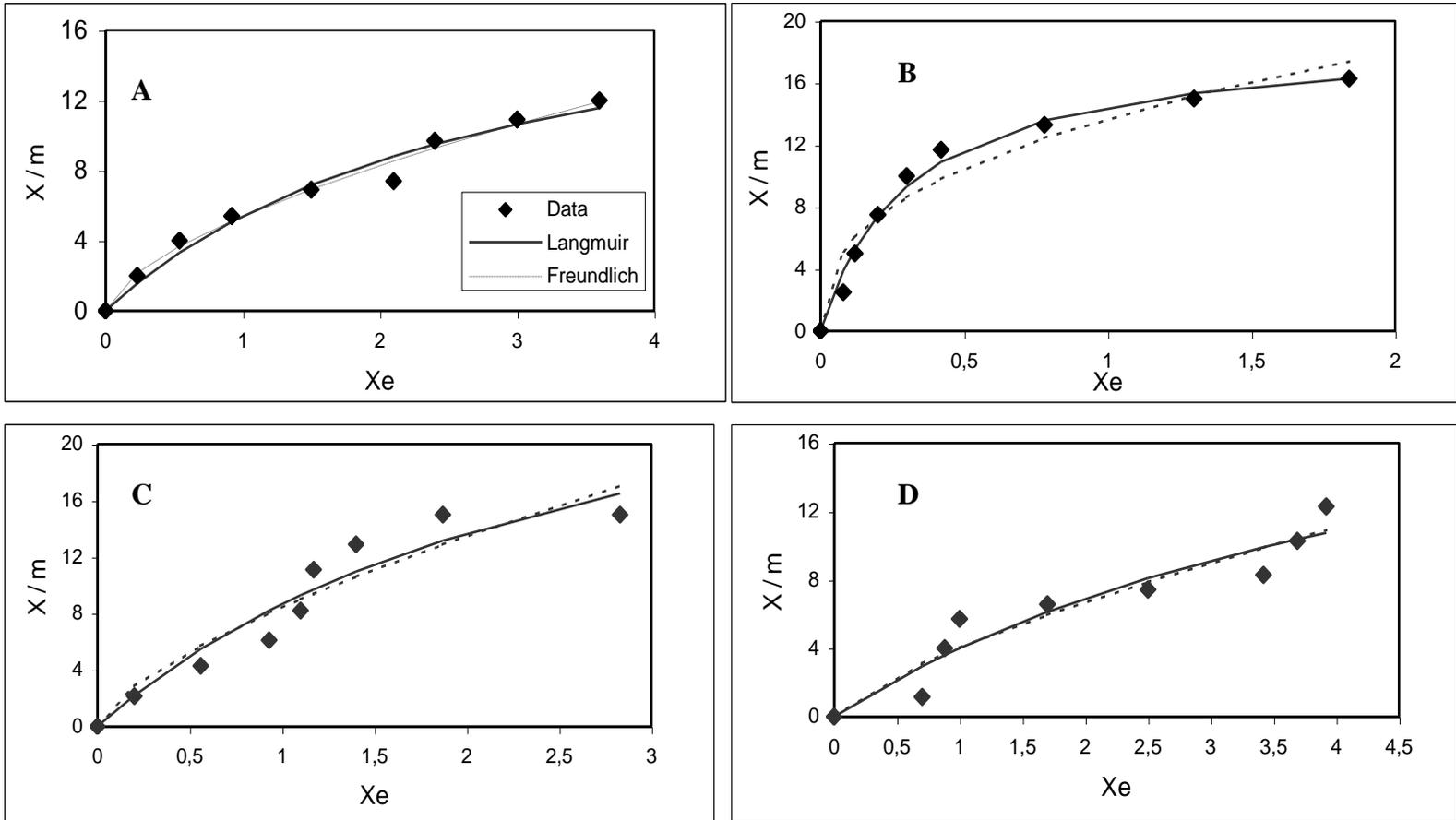


Fig. 1- Adsorption isotherms (Freundlich and Langmuir models), at 30°C, of green pigments (chlorophylls and pheophytins) from the miscella to the (A) activated earths, (B) activated powdered carbon, (C) activated 20-60 mesh carbon and (D) activated 8-20 mesh carbon.

Estudos de adsorção em miscela

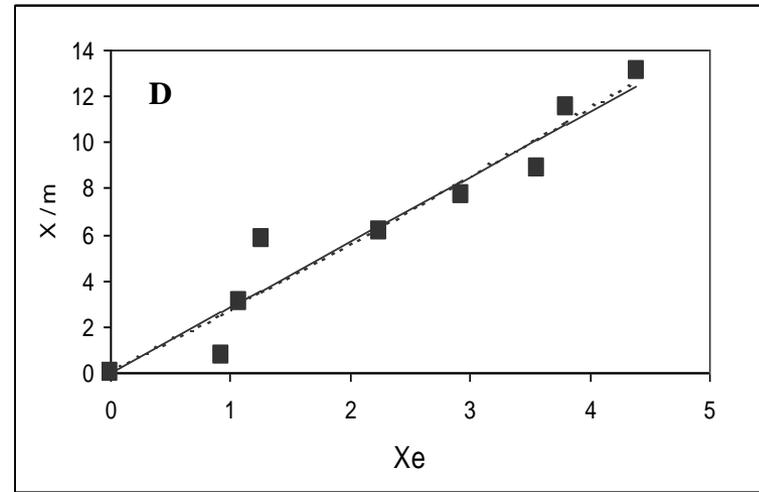
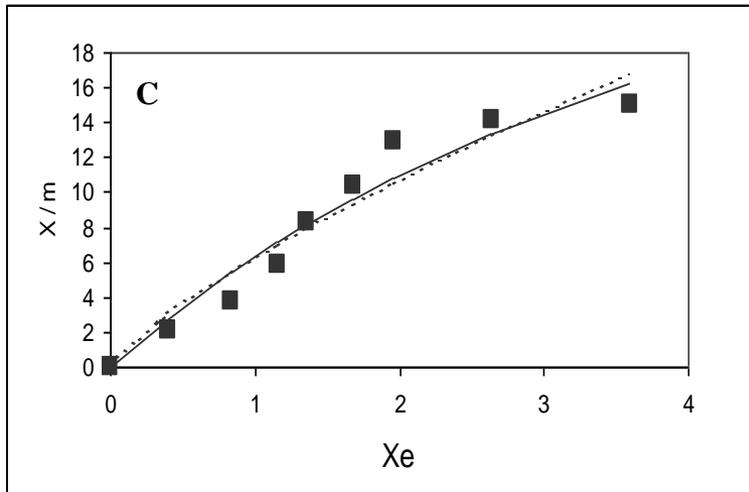
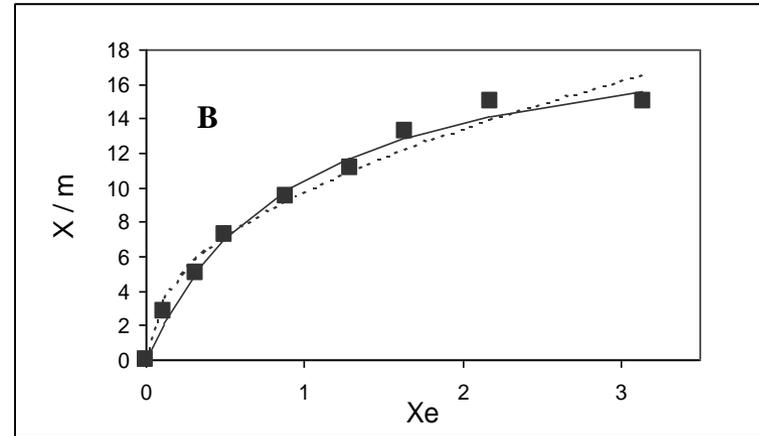
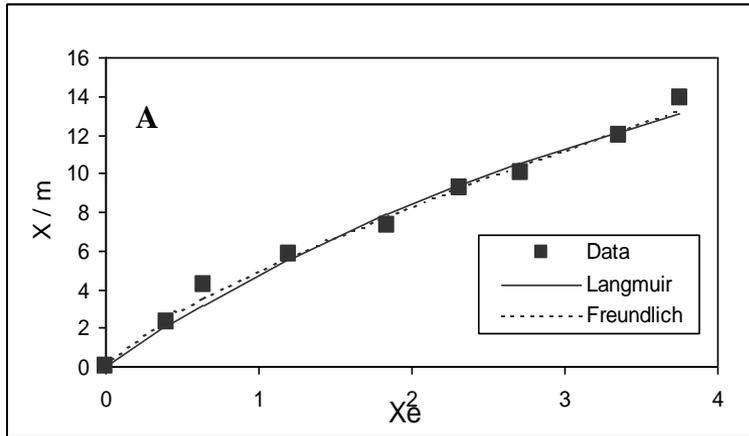


Fig. 2- Adsorption isotherms (Freundlich and Langmuir models), at 30°C, of carotenoids from the miscella to the (A) activated earths, (B) activated powdered carbon, (C) activated 20-60 mesh carbon and (D) activated 8-20 mesh carbon.

Estudos de adsorção em miscela

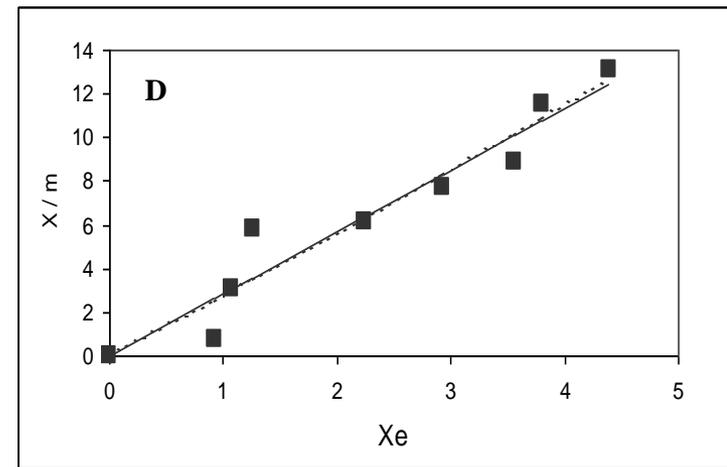
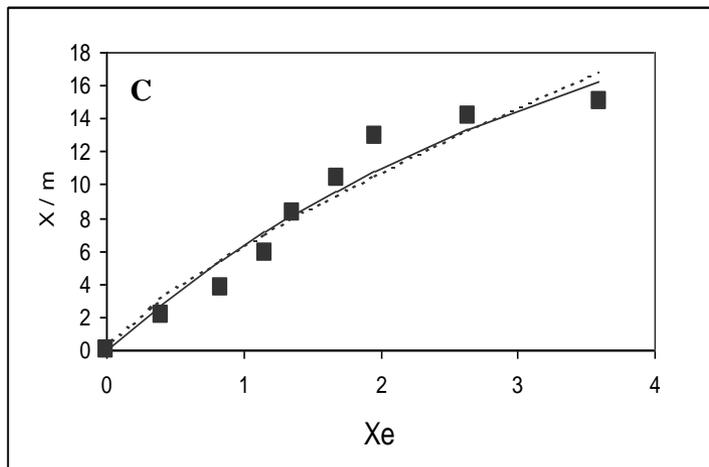
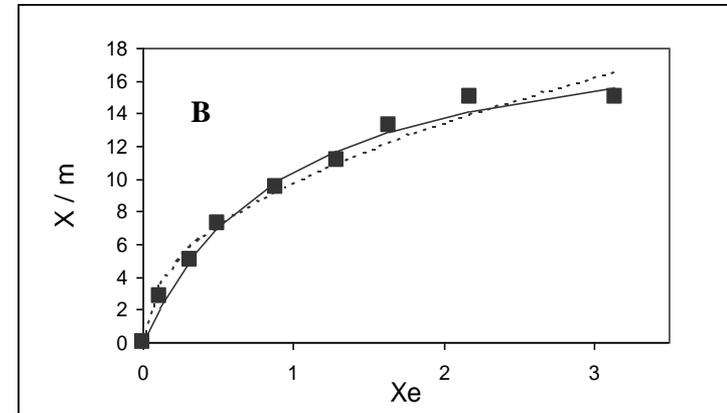
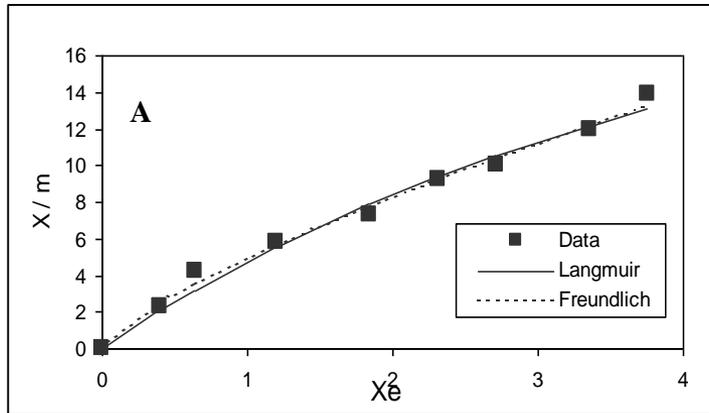


Fig. 3- Adsorption isotherms (Freundlich and Langmuir models), at 30°C, of free fatty acids from the miscella to the (A) activated earths, (B) activated powdered carbon, (C) activated 20-60 mesh carbon and (D) activated 8-20 mesh carbon.

Table 1. Estimated parameters for Freundlich and Langmuir isotherm models. (a) data not fitted to the model.

		Freundlich Model		Langmuir Model	
		$q = k_f \cdot C^n$		$q = q_{\max} \cdot C / (k + C)$	
Compound	Adsorbent	k_f	n	q_{\max}	k
Chlorophylls and Pheophytins	Activated earths	5.4	0.62	20.6	2.8
	Powdered carbon	13.7	0.39	19.1	0.31
	Granulated carbon (20-60 mesh)	(a)	(a)	(a)	(a)
	Granulated carbon (8-20 mesh)	(a)	(a)	(a)	(a)
Carotenoids	Activated earths	4.9	0.74	35.9	6.5
	Powdered carbon	9.8	0.46	20.1	0.92
	Granulated carbon (20-60 mesh)	(a)	(a)	(a)	(a)
	Granulated carbon (8-20 mesh)	(a)	(a)	(a)	(a)
Free Fatty Acids	Activated earths	0.98	1.7	(a)	(a)
	Powdered carbon	(a)	(a)	(a)	(a)
	Granulated carbon (20-60 mesh)	1.9	0.90	9.8	4.3
	Granulated carbon (8-20 mesh)	(a)	(a)	(a)	(a)

Descoloração em Miscela

Table 1. Removal of different compounds from the crude olive residue oil miscella (30%, w/v) by adsorption to a mixture of powdered activated carbon and activated earths. Experimental design matrix (coded and decoded CCRD), as a function of the total amount of adsorbent (TA) and the percentage of earths (E) used in this mixture (earths + carbon) and the experimental results used for the Response Surface Analysis

Experiment	Experimental design				Experimental results			
	Coded (X_1)	Matrix (X_2)	Decoded TA (g/100 ml)	Matrix E (%, w/w)	Abs 668 nm	Abs 450 nm	Abs 270 nm	Abs 232 nm
1	-1	-1	1	15	0.163	0.557	1.915	0.995
2	+1	-1	1.8	15	0.138	0.475	1.740	0.900
3	-1	+1	1	85	0.515	0.656	2.450	1.330
4	+1	+1	1.8	85	0.180	0.410	2.045	0.920
5	0	0	1.4	50	0.202	0.409	1.740	0.860
6	0	0	1.4	50	0.188	0.389	1.995	1.010
7	0	0	1.4	50	0.166	0.377	1.935	0.900
8	0	$+\sqrt{2}$	1.4	100	0.251	0.637	2.335	1.190
9	0	$-\sqrt{2}$	1.4	0	0.114	0.670	1.980	1.000
10	$+\sqrt{2}$	0	2	50	0.109	0.301	1.770	0.770
11	$-\sqrt{2}$	0	0.8	50	0.434	0.636	2.365	1.290
12	0	0	1.4	50	0.180	0.380	1.925	0.925
13	0	0	1.4	50	0.180	0.381	2.025	0.950
14	0	0	1.4	50	0.156	0.359	2.050	0.970

Ferreira-Dias, S., Ribeiro, M.H.L., Lourenço, P.A.S. (2000) Modelling adsorption of impurities from a vegetable oil in organic solution: the use of blends of activated carbon and earths, *Bioprocess Engineering*, 22 (5) 407-412.

Descoloração em Miscela

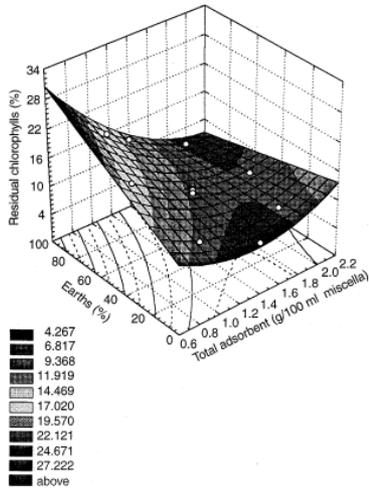


Fig. 1. Response surface fitted to the experimental data points corresponding to the residual chlorophyll content of the miscella after adsorption to mixtures of activated carbon and earths

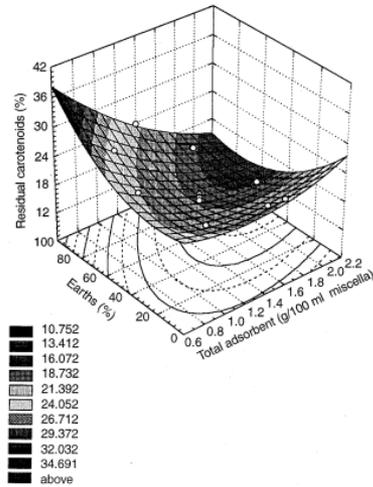


Fig. 2. Response surface fitted to the experimental data points corresponding to the residual carotenoid content of the miscella after adsorption to mixtures of activated carbon and earths

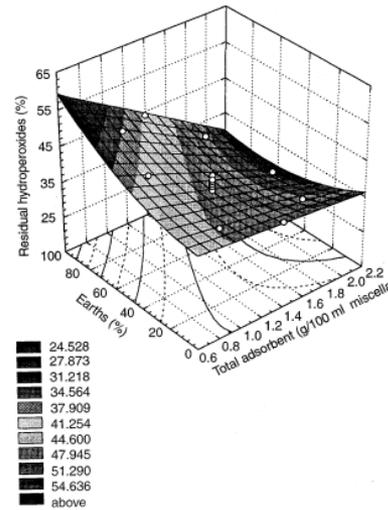


Fig. 3. Response surface fitted to the experimental data points corresponding to the residual content of initial oxidation products (hydroperoxides) of the miscella after adsorption to mixtures of activated carbon and earths

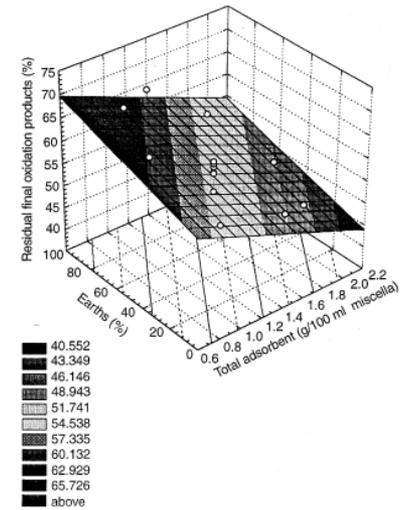


Fig. 4. Response surface fitted to the experimental data points corresponding to the residual content of final oxidation products of the miscella after adsorption to mixtures of activated carbon and earths

Desodorização

- **Destilação:**

Método de separação de componentes de uma solução que depende da distribuição desses componentes entre uma fase líquida e uma fase vapor

- Todos os componentes estão presentes em ambas as fases.
- A fase vapor é criada a partir da fase líquida por vaporização no ponto de ebulição.

Requisitos para a separação:

A composição do vapor tem que ser diferente da do líquido com que está em equilíbrio

A separação só é possível se todos os constituintes forem voláteis. Todos os compostos estão presentes em ambas as fases

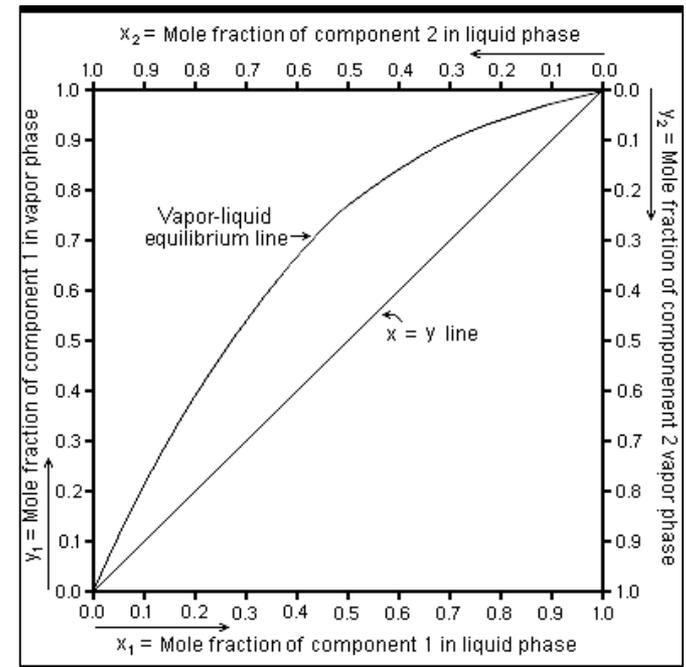
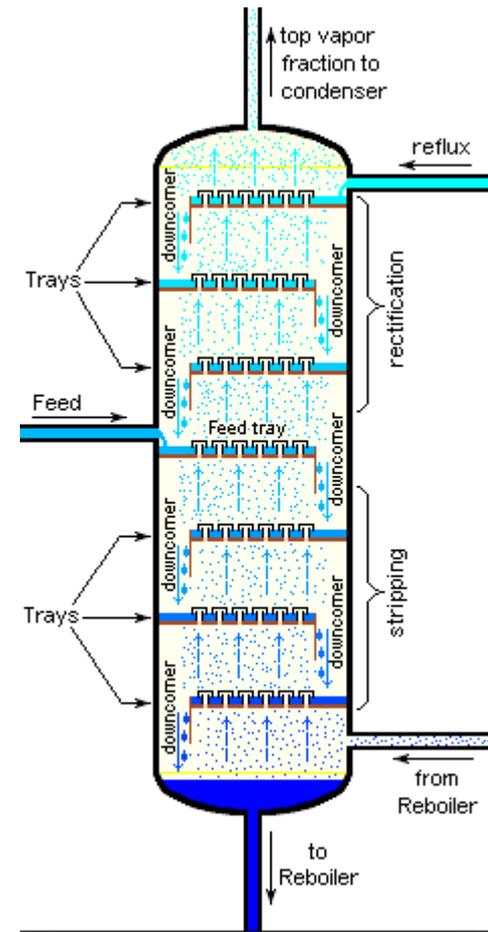
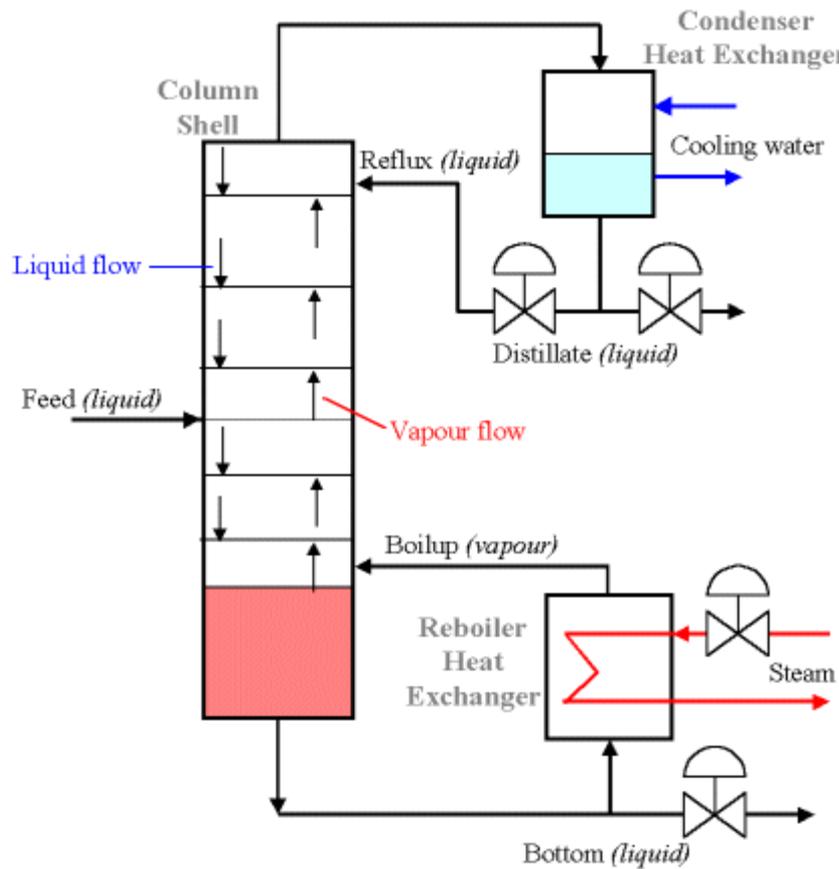


Diagrama de equilíbrio líquido-vapor de um sistema ideal (obedece à lei de Raoult).

Desodorização

Coluna de destilação fraccionada



Destilação por arrastamento por vapor

Método utilizado para separar um componente de elevado ponto de ebulição (p.e.) de pequenas quantidades de impurezas NÃO VOLÁTEIS

Os líquidos com elevado p.e. não devem ser purificados por destilação à P atmosférica

T elevadas levam à degradação dos componentes no líquido

Reduzir a T e consequentemente a P de destilação.
($PV = nRT$)

REGRA DAS FASES:

$$F = C - P + 2$$

F = nº graus de liberdade do sistema
C = nº de componentes nas duas fases
P = nº de fases em equilíbrio

Nestes sistemas, temos:

C=2 & P= 3 (duas fases L e uma fase V)

Logo,

$$F = 2 - 3 + 2 = 1$$

Se P= fixo,
O sistema está fixo

Destilação por arrastamento por vapor

Composição do vapor:

$$y_A = \frac{P_A}{P_T} \quad y_B = \frac{P_B}{P_T}$$

A composição do vapor será constante enquanto existirem duas fases líquidas, ou seja, a T de ebulição é constante

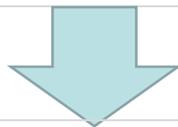
Enquanto existir água líquida, o composto B vaporiza a uma T muito inferior ao seu p.e. (é arrastado pelo vapor).

Os vapores de A e de B condensam no condensador e originam duas FASES IMISCÍVEIS.

Desodorização

- **Objectivos:**

Remoção de voláteis (responsáveis pelos cheiros e sabores anómalos nos óleos; AGL) por destilação por arrastamento por vapor seco.



É injectado vapor seco no óleo sob P reduzida e alta temperatura. As substâncias mais voláteis do que o óleo serão arrastadas pelo vapor.

Lei de Raoult:

$$\frac{P_{vh}}{P_v} = \frac{V}{O+V}$$

Como V é pequeno relativamente a O,



$$\frac{P_{vh}}{P_v} = \frac{V}{O}$$



Onde,

P_{vh} = pressão parcial do composto volátil dissolvido à T dada;

P_v = pressão parcial desse composto puro à mesma T;

V = nº de moles do composto volátil;

O = nº de moles de óleo

Lei de Dalton:

$$\frac{n^{\circ} \text{ moles vapor de água}}{n^{\circ} \text{ de moles de composto volátil}} = \frac{\text{Pressão parcial de vapor de água}}{\text{Pressão parcial do composto volátil}}$$

Desodorização

Lei de Dalton:

$$\frac{n^{\circ} \text{ moles vapor de água}}{n^{\circ} \text{ de moles de composto volátil}} = \frac{\text{Pressão parcial de vapor de água}}{\text{Pressão parcial do composto volátil}}$$

$$\int_1^2 ds = \frac{P \cdot O}{E \cdot P_v} \text{Log} \frac{V_1}{V_2}$$

A quantidade de vapor necessária para fazer passar a concentração do composto volátil do estado 2 para o estado 1 é proporcional a:

- Quantidade do óleo (O) nos pratos do desodorizador;
- Pressão (P) que deve ser tão reduzida quanto possível (é inversamente proporcional à pressão parcial dos compostos voláteis puros (P_v) e à eficiência da vaporização

(E);

$$P \propto \frac{1}{P_v}$$

Desodorização

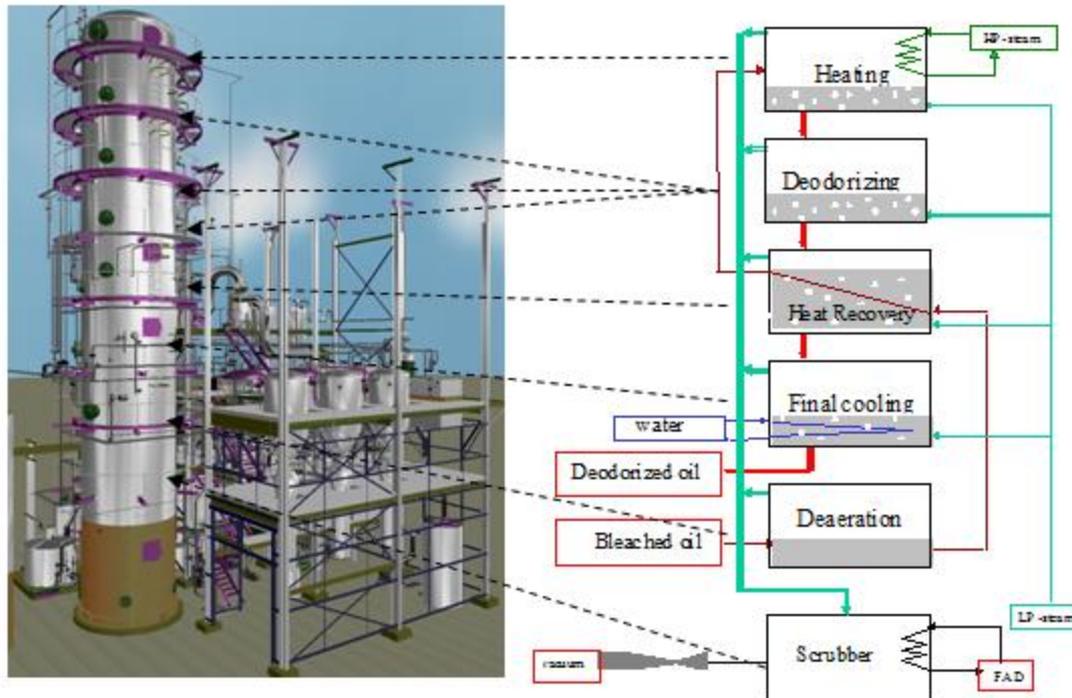


Figure 3. Schematic presentation of the different stages of the deodorizing process.

Deodorization is a multistep process comprising deaeration, multistage heating, deodorization-deacidification, and multistage cooling of the oil (Fig. 3).

Desodorização

Table 3. Effect of process variables on deodorized oil quality

Quality parameter	Temperature	Time	Pressure	Steam
Taste	+	++	+	++
Color (heat bleach)	++	+	-	-
FFA stripping	++	-	++	+
<i>trans</i> Fatty acid formation	++	++	-	-
Tocopherol/sterol stripping	++	-	++	+
Contaminant removal ¹	+	-	++	+
Glycidyl ester formation	++	++	-	-

¹ Pesticides, PAH, dioxins; - : little or no effect, + : significant effect, ++ : large effect

Table 4. Typical process conditions for edible oil deodorization

Parameter	Range	Comment
Temperature	160-260°C	Lower temperature (<200°C) for heat-sensitive oils (e.g. cocoa butter, fish oil) to avoid too much degradation of omega-3 fatty acids (fish oil) and negative effects on crystallisation characteristics (cocoa butter) -Higher temperature (260°C) for FFA stripping/heat bleaching (e.g. physical refining of palm oil) Trend towards lower deodorizing temperature (230-240°C)
Time	5 min – 4 hr	FFA stripping (with packed column): 5 min (no deodorization) Deodorization of soybean/canola oil: 20-90 min Full deodorization of fish oil: 2-4 hr
Pressure	1.5 – 5 mbar	Most common range : 2-4 mbar Low pressure required for stripping of FFA and volatile contaminants (pesticides, light PAH, etc.) Trend towards lower deodorizing pressure. This allows same stripping efficiency at lower temperature or with less stripping agent Higher cost to create lower deodorizing pressure
Stripping steam	0.5 – 3%	Depending on type of oil and refining mode Steam is the most commonly used stripping agent (efficient – lowest cost) Stripping with nitrogen is not applied industrially

Desodorização

Table 5. Typical composition of deodorizer distillates from vegetable oil refining

	Chemical refining			Physical refining
	Soya oil	Canola oil	Sunflower oil	Palm oil
FFA (%)	25-40			85-90
Tocopherols (%)	5-20	8	5-10	0.15-0.30
Sterols (%)	6-23	7	12-14	0.2-0.4
Squalene (%)	0.1-3.0	-	0.5	0.5-1.0
Neutral oil (%) ¹	10-50			6-9
Distillate flow (%) ²	0.3-1.0			

¹Neutral oil = mono- + di- + triglycerides; ²expressed on bleached oil.

Desodorização

Efeito das diferentes operações de refinação na qualidade e composição dos óleos

Effects of Processing Steps on Quality of Soybean Oil

Processing step	Phosphorus (ppm)	Iron (ppm)	Free fatty acids (%)	Peroxide value (meq/kg)	Tocopherols (ppm)
Crude	510	2.9	0.30	2.4	1,670
Degummed	120	0.8	Not determined	10.5	1,579
Neutralized	5	0.6	0.23	8.8	1,546
Bleached	1	0.3	0.08	16.5	1,467
Deodorized	1	0.3	0.00	0.0	1,138

Source: Jung et al. (14).

Effects of Processing on Tocopherol, Sterol, and Squalene Contents in Soybean Oil

Processing step	Tocopherols		Sterols		Squalene	
	ppm	% loss	ppm	% loss	ppm	% loss
Crude	1,132	—	3,870	—	143	—
Degummed	1,116	1.4	3,730	3.6	142	0.7
Neutralized	997	11.9	3,010	22.2	140	2.1
Bleached	863	23.8	3,050	21.2	137	4.2
Deodorized	726	35.9	2,620	32.3	89	37.8

Source: Ramamurthi et al. (15).

Desodorização

Table 2. Refining targets for various minor components in edible oils

Minor component	Refining target (concentration in fully refined oil)
<i>trans</i> Fatty acids	<1.5% for oils rich in linolenic acid (soybean oil, rapeseed oil, canola, etc.) <1.0% for other vegetable oils (corn oil, sunflower oil, etc.)
Tocopherols	min. 500 ppm (to guarantee good oxidative stability)
Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)	New EU regulation 835/2011 in force since September 1, 2012 <2 ppb BaP and <10 ppb PAH4 for most food oils; <2 ppb BaP and <20 ppb PAH4 for refined coconut oil; <5 ppb BaP and <30 ppb PAH4 for cocoa butter BaP = benzo(a)pyrene PAH4 = sum of BaP, benz(a)anthracene, benzo(b)fluoranthene and chrysene
Dioxins and PCB	New EU regulation 1259/2011 in force since January 1, 2012 For refined vegetable oils: <0.75 ppt WHO-TEQ (dioxins) and <1.25 WHO-TEQ (dioxins + dioxin-like PCB) For marine oils : < 1.75 ppt WHO-TEQ (dioxins) and < 6 WHO-TEQ (dioxins + dioxin-like PCB) WHO-TEQ = World Health Organization toxic equivalent PCB = polychlorinated biphenyls ppt = parts per trillion
3-MCPD + GE ¹	No legal specifications yet; only trade specifications which are especially challenging for palm oil <2 ppm for refined oils for use in standard food applications; <0.5 ppm for refined (palm) oil for use in infant food.

¹ 3-Monochloropropane-1,2-diol and glycidyl esters



Exemplos de óleos refinados comercializados na Índia

