

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO –  
CAMPUS RIO VERDE  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

**CONCENTRAÇÃO DE TOCOFERÓIS EM DESTILADO DA DESODORIZAÇÃO  
DE ÓLEO DE SOJA EM ESCALA INDUSTRIAL**

Autor: Isaac Dias Bezerra  
Orientador: Prof. Dr. Rogério Favareto  
Coorientador: Prof. Dr. Celso Martins Belisário

**RIO VERDE - GO**  
**Março de 2021**

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO –  
CAMPUS RIO VERDE  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

**CONCENTRAÇÃO DE TOCOFERÓIS EM DESTILADO DA DESODORIZAÇÃO  
DE ÓLEO DE SOJA EM ESCALA INDUSTRIAL**

Autor: Isaac Dias Bezerra

Orientador: Prof. Dr. Rogério Favareto

Coorientador: Prof. Dr. Celso Martins Belisário

Dissertação apresentada como parte das exigências para obtenção do título de MESTRE EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde – Linha de pesquisa: Pós-colheita e processamento de grãos e vegetais.

**RIO VERDE - GO**

**Março de 2021**

Sistema desenvolvido pelo ICMC/USP  
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
**Sistema Integrado de Bibliotecas - Instituto Federal Goiano**

B574c Bezerra, Isaac  
CONCENTRAÇÃO DE TOCOFERÓIS EM DESTILADO DA  
DESODORIZAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA EM ESCALA INDUSTRIAL /  
Isaac Bezerra; orientador Rogerio Favareto; co-  
orientador Celso Belisário. -- Rio Verde, 2021.  
95 p.

Dissertação (Mestrado em Mestrado Profissional em  
Tecnologia de Alimentos) -- Instituto Federal  
Goiano, Campus Rio Verde, 2021.

1. purificação. 2. compostos bioativos. 3. double  
scrubbers. I. Favareto, Rogerio , orient. II.  
Belisário, Celso , co-orient. III. Título.



Repositório Institucional do IF Goiano - RIIIF Goiano  
Sistema Integrado de Bibliotecas

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR PRODUÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DO IF GOIANO**

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Institucional do IF Goiano (RIIF Goiano), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IF Goiano.

**Identificação da Produção Técnico-Científica**

- |  |   |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> Tese  | <input type="checkbox"/> Artigo Científico              |
| <input checked="" type="checkbox"/> Dissertação                      | <input type="checkbox"/> Capítulo de Livro              |
| <input type="checkbox"/> Monografia – Especialização                 | <input type="checkbox"/> Livro                          |
| <input type="checkbox"/> TCC - Graduação                             | <input type="checkbox"/> Trabalho Apresentado em Evento |
| <input type="checkbox"/> Produto Técnico e Educacional - Tipo: _____ |   |

Nome Completo do Autor: Isaac Dias Bezerra

Matrícula: 2019102330740050

Título do Trabalho: Concentração de Tocoferóis em Destilado da Desodorização de Óleo de Soja em escala Industrial

**Restrições de Acesso ao Documento**

Documento confidencial:  Não  Sim, justifique: \_\_\_\_\_

Informe a data que poderá ser disponibilizado no RIIIF Goiano:

O documento está sujeito a registro de patente?  Sim  Não  
O documento pode vir a ser publicado como livro?  Sim  Não

**DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA**

O/A referido/a autor/a declara que:

- o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- obteve autorização de quaisquer materiais incluídos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano.

Rio Verde – GO, 31/ 05/ 2021.

Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

Ciente e de acordo:

Assinatura do(a) orientador(a)



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
 MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
 SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA  
 INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIAND

Ata nº 24/2021 - NREPG-RV/CPG-RV/DPGPI-RV/CMPRV/IFGOIAND

**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO**  
**ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO**

Unidade do IF Goiano:	Campus Rio Verde	
Programa de Pós-Graduação :	Tecnologia de Alimentos	
Defesa de:	Dissertação	Defesa de número: 69
Data: 24/03/2021	Hora de início: 14:00h	Hora de encerramento: 18:00h
Matrícula do discente:	2019102330740050	
Nome do discente:	Isaac Dias Bezerra	
Título do trabalho:	Concentração de tocoferóis em destilado da desodorização de óleo de soja em escala industrial	
Orientador:	Rogério Favareto	
Área de concentração:	Tecnologia e Processamento de Alimentos	
Linha de Pesquisa:	Pós-colheita e processamento de grãos e vegetais	
Projeto de pesquisa de vinculação	Avaliação da concentração de tocoferóis no destilado da desodorização de óleo de soja por meio de destilação molecular em processo industrial.	
Titulação:	Mestre em Tecnologia de Alimentos	

Nesta data, reuniram-se os componentes da Banca Examinadora, Prof. Dr. Rogério Favareto (Orientador), Profª. Drª. Geovana Rocha Plácido (Avaliadora interna), Profª. Drª. Leticia Vieira Castejon (Avaliadora externa) e Prof. Dr. Thiago Taham (Avaliador externo) sob a presidência da primeira, em sessão pública realizada por vídeo conferência via Google Meet à distância, para procederem a avaliação da defesa de dissertação, em nível de Mestrado, de autoria de **ISAAC DIAS BEZERRA**, discente do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos do Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde. A sessão foi aberta pelo presidente da Banca Examinadora, Rogério Favareto, que fez a apresentação formal dos membros da banca. A palavra, a seguir, foi concedida o(a) autor (a) da dissertação para, em 40 min., proceder à apresentação de seu trabalho. Terminada a apresentação, cada membro da banca arguiu o(a) examinado(a), tendo-se adotado o sistema de diálogo sequencial. Terminada a fase de arguição, procedeu-se a avaliação da defesa. Tendo-se em vista as normas que regulamentam o Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, e procedidas às correções recomendadas, a dissertação foi APROVADA, considerando-se integralmente cumprido este requisito para fins de obtenção do título de **MESTRE EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**. A conclusão do curso dar-se-á quando da entrega na secretaria do PPGTA da versão definitiva da dissertação, com as devidas correções. Assim sendo, esta ata perderá a validade se não cumprida essa condição, em até **60** (sessenta) dias da sua ocorrência. A Banca Examinadora recomendou a publicação dos artigos científicos oriundos dessa Tese em periódicos de circulação nacional e/ou internacional, após procedida as modificações sugeridas. Cumpridas as formalidades da pauta, a presidência da mesa encerrou esta sessão de defesa de dissertação de mestrado, e foi lavrada a presente Ata, que, após lida e achada conforme, será assinada pelos membros da Banca Examinadora.

#### Decisão da banca: Aprovada

Esta defesa é parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna do IF Goiano.

Documento assinado eletronicamente por:

- Leticia Vieira Castejon, Leticia Vieira Castejon - pesquisador em ciência de alimentos - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro (1), em 24/03/2021 16:37:52.
- Thiago Taham, Thiago Taham - Professor Avaliador de Banca - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro (1), em 24/03/2021 16:36:58.
- Geovana Rocha Plácido, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 24/03/2021 16:36:47.
- Rogério Favareto, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 24/03/2021 16:34:13.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 17/03/2021. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifgoiano.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 250198  
Código de Autenticação: 151e92113d





SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA  
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
GOIANO - CAMPUS RIO VERDE  
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

**CONCENTRAÇÃO DE TOCOFERÓIS EM DESTILADO DA DESODORIZAÇÃO DE ÓLEO DE  
SOJA EM ESCALA INDUSTRIAL**

Autor: Isaac Dias Bezerra  
Orientador: Rogério Favareto

TITULAÇÃO: Mestre em Tecnologia de Alimentos - Área de Concentração em Tecnologia e Processamento de Alimentos.

APROVADA em 24 de março de 2021.

Dr. Thiago Taham  
Avaliador externo  
IFTM/Uberlândia

Dr<sup>a</sup>. Leticia Vieira Castejon  
Avaliadora externa  
IFTM/Uberlândia

Dr<sup>a</sup>. Geovana Rocha Plácido  
Avaliadora interna  
IF Goiano/Rio Verde

Dr. Rogério Favareto  
Presidente da banca  
IF Goiano/Rio Verde

Documento assinado eletronicamente por:

- Geovana Rocha Placido, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 24/03/2021 16:43:03.
- Thiago Taham, Thiago Taham - Professor Avaliador de Banca - Instituto Federal de Educacao, Ciencia e Tecnologia do Triangulo Mineiro (1), em 24/03/2021 16:42:14.
- Leticia Vieira Castejon, Leticia Vieira Castejon - pesquisador emciência de alimentos - Instituto Federal de Educacao, Ciencia e Tecnologia do Triangulo Mineiro (1), em 24/03/2021 16:42:06.
- Rogerio Favareto, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 24/03/2021 16:39:39.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 17/03/2021. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifgoiano.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 250191

Código de Autenticação: 445b670ed5



## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida, pelo seu amor, perdão e pelas oportunidades acadêmicas e profissionais que me proporcionou ao longo da minha vida.

Meu eterno agradecimento a minha esposa Graziela e aos meus filhos Isaac e Júlia pela paciência e carinho durante estes 2 anos em momentos que tive que viver isoladamente minha introspecção criativa.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Rogério Favareto, que com maestria conseguiu conduzir e transformar minhas ideias neste projeto de pesquisa de mestrado, e ao meu coorientador Prof. Dr. Celso Martins Belisário, pela parceria, motivação que sempre me direcionou.

Sou eternamente grato a todos os professores do Mestrado Profissional em Tecnologia de Alimentos do IF Goiano e amigos que fizemos nesta trajetória acadêmica e profissional. Vivemos momentos incríveis que guardarei para sempre em minha memória.

Quero agradecer aos meus gerentes Tiago Moreno, Virgínia Gentili e Letícia Cyntia que aceitaram ao desafio de me liberar dois dias por semana das atividades da empresa para dedicar ao mestrado durante um ano, bem como aos meus analistas Matheus Polisnarsky, Gyovanna Ranyella, Marisa Jesus, Cinthia Luiza, Simone Araújo e Marcos Lourenço Siqueira. Vocês foram campeões. Registro também um muitíssimo obrigado a Maria Cecília Fonseca, minha analista de cromatografia, que durante 2 anos de trabalho não mediu esforços para extrair o melhor desta tecnologia.

Quero deixar um agradecimento especial a Danilo Naves e Renan Camilo que me ajudaram a interpretar, consolidar e apresentar os mais de 2000 resultados de análises de cromatografia e do processo produtivo em um período de 8 meses.

Por fim, quero agradecer o carinho dos Prof.: Dr. Thiago Taham e Prof<sup>a</sup>. Dra. Letícia Castejon que após três anos da minha pós graduação no IFTM, aceitaram fazer parte da minha banca de defesa desta dissertação junto com a Prof<sup>a</sup>. Dra. Geovana Rocha Placido, a quem tenho orgulho de ser aluno.

## **BIOGRAFIA DO AUTOR**

Isaac Dias Bezerra, filho de Juarez dos Santos Bezerra e Gilda Dias Bezerra nasceu em 1974 na cidade de Guarujá, São Paulo, sendo o irmão mais velho de 7 da família. Em 1994 concluiu o ensino médio e em 1998 formou-se em Bacharel em Ciências da Computação pela Universidade Católica de Santos/SP. Em 2004 fez uma pós graduação em Gestão Ambiental nas Indústrias pela mesma universidade. Em 2017 fez uma pós graduação em Controle de Qualidade e Processos Alimentícios pelo Instituto Federal do Triângulo Mineiro. Em março de 2019, ingressou no Mestrado Profissional em Tecnologia de Alimentos no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus de Rio Verde – Goiás, concluído o mesmo em março de 2021. Trabalha desde fevereiro de 2020 em indústrias de alimentos e desde 2003 com gestor nas áreas de segurança de alimentos, qualidade, implementação e gestão de certificações ISO9001, ISO22000, GMPPLUS e FSSC22000, bem como em atividades de auditoria em fornecedores, fábricas de produtos alimentícios, armazéns e portos em empresas como Cargill, COFCO, Agrenco Bioenergia e Algar Agro (hoje ADM do Brasil).

## ÍNDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Processo de Refino .....	3
2.2. Caracterização do Destilado da desodorização de óleo de soja.....	6
2.3. Tocoferol.....	7
2.4. Destilação Molecular.....	8
2.4.1 - Combinação de temperatura, vácuo, fluxo de processo e matéria prima.....	9
2.4.2 - Múltiplos estágios de destilação .....	12
2.4.3 - Destilação molecular com alteração do DDOV.....	12
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	13
3. OBJETIVOS .....	18
3.1 Geral .....	18
3.2 Específicos .....	18
4. CAPÍTULO I - DISPONIBILIDADE E CARACTERIZAÇÃO DO DESTILADO DA DESODORIZAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA .....	19
4.1 INTRODUÇÃO.....	21
4.2 MATERIAL E METODOS.....	28
<b>4.2.1 Amostragem.....</b>	<b>28</b>
<b>4.2.2 Cromatografia.....</b>	<b>29</b>
<b>4.2.3 Caracterização do processo gerador do DDOS pesquisado.....</b>	<b>29</b>
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
<b>4.3.1 Caracterização – Resultados de tocoferol.....</b>	<b>31</b>
<b>4.3.2 Caracterização – Resultados de ácidos graxos e outros componentes.....</b>	<b>32</b>
4.4 CONCLUSÃO.....	33
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	34
5 CAPÍTULO II - OS DESAFIOS DA DESTILAÇÃO MOLECULAR EM PROCESSO INDUSTRIAL.....	37
5.1 INTRODUÇÃO .....	39
5.2 MATERIAL E METODOS.....	40
<b>5.2.1 DDOS.....</b>	<b>41</b>
<b>5.2.2 Concentrador Tocoboost®.....</b>	<b>41</b>

<b>5.2.3 Double Scrubber</b> .....	44
<b>5.2.4 Sistema de armazenagem</b> .....	46
<b>5.2.5 Amostragem</b> .....	47
<b>5.2.6 Cromatografia</b> .....	47
<b>5.2.7 Sensores de temperatura, vácuo, vazão</b> .....	48
<b>5.2.8 PI System</b> .....	48
<b>5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	47
<b>5.3.1 Dados inventariados</b> .....	49
<b>5.3.2 Premissas de avaliação da concentração</b> .....	50
<b>5.3.3 Avaliação dos resultados de concentração com a proposta da patente</b> .....	50
<b>5.3.4 Comparação dos resultados industriais com pesquisas acadêmicas</b> .....	51
<b>5.3.4.a) Múltiplos estágios de destilação molecular</b> .....	52
<b>5.3.4.b) Variável temperatura</b> .....	53
<b>5.3.4.c) Variável vácuo</b> .....	54
<b>5.3.4.d) Degradação de tocoferol</b> .....	54
<b>5.3.4.e) Destilação Molecular e Uso de solventes e químicos</b> .....	55
<b>5.3.4.f) Correlação estatística dos fatores da destilação molecular</b> .....	56
<b>5.3.5 Correlação estatística do DDOS de entrada e concentração de tocoferol</b> .....	58
<b>5.3.5.a) Conceito inovador da patente</b> .....	59
<b>5.4 CONCLUSÃO</b> .....	61
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	62
<b>6. CONCLUSÃO GERAL</b> .....	65
<b>ANEXO I – Tabelas com os dados do DDOS – CAPÍTULO I</b> .....	66
<b>ANEXO II – Tabelas com os dados do DDOS – CAPÍTULO II</b> .....	69
<b>ANEXO III - Regressão Estatística Multivariada</b> .....	77

## ÍNDICE DE TABELAS e QUADROS

### CAPÍTULO II

<b>TABELA 2.1:</b> Composição do DDOV refino químico.....	4
<b>TABELA 2.2:</b> Composição do DDOV refino físico.....	4
<b>TABELA 2.3:</b> Comparação dos pesos moleculares.....	7
<b>TABELA 2.4:</b> Apresentação do resumo de alguns dos DDOV pesquisados.....	9

### CAPÍTULO IV

<b>TABELA 4.1:</b> Exportação de Óleo de Soja.....	21
<b>TABELA 4.2:</b> Capacidade Instalada da Industria Brasileira de Óleo Vegetais.....	22
<b>TABELA 4.3:</b> Total de DDOS exportado entre Jan e Set/2020.....	23
<b>TABELA 4.4:</b> Resultados do DDOS refino química – Bahia.....	29
<b>TABELA 4.5:</b> Resultados do DDOS refino físico – Mato Grosso do Sul.....	30
<b>TABELA 4.6:</b> Resultados do DDOS refino físico – Mato Grosso.....	30

### CAPÍTULO V

<b>TABELA 5.2:</b> Caracterização físico química do DDOS de entrada.....	39
<b>TABELA 5.3:</b> Dias avaliados na pesquisa.....	47
<b>TABELA 5.4:</b> Resultados médios de concentração nas três correntes avaliadas.....	47
<b>TABELA 5.5:</b> Resultados de análises de DDOS – Veículo DVT8949.....	56
<b>TABELA 5.6:</b> Resultados de análises de DDOS de entrada no concentrador.....	56
<b>TABELA 5.7:</b> Resultados de análises de DDOS de saída concentrado tocoferol.....	57
<b>TABELA 5.8:</b> Correção Pearson e “ <i>P-Value</i> ” dos fatores avaliados.....	58
<b>TABELA 5.9:</b> Regressão linear dos componentes do destilado inicial de final.....	59

## ÍNDICE DE FIGURAS E FOTOS

### CAPÍTULO I

<b>FIGURA 2.1:</b> Comparação dos processos de refino químico e físico.....	3
<b>FIGURA 2.2:</b> Coluna de destilação tipo desodorizador de óleos vegetais.....	5
<b>FIGURA 2.3:</b> Conjunto de amostras.....	6
<b>FIGURA 2.4:</b> Destilador Molecular modelo: KDL 5 UIC GmbH.....	8
<b>FIGURA 1.5:</b> Coluna de destilação molecular.....	10

### CAPÍTULO IV

<b>FIGURAS 4.1 a), b), c) e d):</b> Isômeros de Tocoferol.....	24
<b>FIGURA 4.2</b> Cadeias de fitoesteróis.....	26
<b>FIGURA 4.3</b> Estruturas de Esqualeno e Esqualano.....	27
<b>FOTO 4.4:</b> Veículo ISOtanque para transporte de DDOS.....	28

### CAPÍTULO V

<b>FOTO 5.1:</b> Equipamento Desodorizador e Tocoboost.....	40
<b>FIGURA 5.2:</b> Fluxograma conceito da patente.....	43
<b>FIGURA 5.3:</b> Esquema do conceito do Tocoboost.....	44
<b>FIGURA 5.4:</b> “ <i>double Scrubber</i> ” para condensação seletiva de DDOS.....	45
<b>FOTO 5.5:</b> a) Scrubber; b) recheio.....	46
<b>FOTO 5.6:</b> Tanques de armazenamento de ácido graxo.....	47
<b>FIGURA 5.7</b> Gráfico gerado pelo sistema PI – Transmissões do processo .....	48
<b>FIGURA 5.8:</b> Correlação Linear dos fatores de concentração do DDOS	77
<b>FIGURA 5.9:</b> Equação da Regressão – Modelo .....	77

**LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES**

%	- Porcentagem
ABIOVE	- Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
AGL	- Ácidos graxos livres
AOCS	- American Oil Chemistry Society
CG	- Cromatógrafo gasoso
DAG	- Diacilglicerídeos
DDOS	- Destilado da desodorização de óleo de soja
DDOV	- Destilado da desodorização de óleo vegetal
DM	- Destilação molecular
DNA	- Ácido Desoxirribonucleico
FFA	- Free Fatty Acids – Ácidos graxos livres.
g	- Grama
g/mol	- Gramas por molaridade
HPCL	- High Performance Liquid Chromatography
MAG	- Monoacilglicerídeos.
mBar	- Milibar – Unidade relativa a vácuo
min	- Minuto
mL	- Miligramas por litro
Mmhg	- Milímetros de Mercúrio
°C	- Celsius
player	- Concorrente
P-Value	- Nível de significância estatística.
Rpm	- Rotações por minuto
TAG	- Triacilglicerídeos.

## RESUMO

BEZERRA, ISAAC DIAS. Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde - GO. Março de 2021. Concentração de Tocoferóis em Destilado da Desodorização de Óleo de Soja em escala industrial. 2021. Orientador: Prof. Dr. Rogério Favareto. Coorientador: Prof. Dr. Celso Martins Belisário.

O Brasil é um dos três maiores produtores e exportadores de grãos de soja e óleos de soja refinado no mundo e a comercialização do destilado da desodorização de óleo de soja para concentração de tocoferóis gera alto valor financeiro agregado. Embora a concentração de tocoferóis em destilado da desodorização de óleos de soja (DDOS) por meio de destilação molecular (DM) seja um tema estudado nos últimos 50 anos, não foram encontrados estudos científicos publicados em revistas internacionais sobre os resultados desta tecnologia quando aplicada em escala industrial. Verificou-se na pesquisa bibliográfica que a concentração de tocoferóis por meio de DM, quando pesquisada por meio de simuladores e projetos pilotos de laboratórios, está relacionada a variáveis como pressão de vapor, vácuo, temperatura, fluxo de processo e a característica da matéria prima submetida ao processo. Nesta pesquisa objetivou-se avaliar a concentração de tocoferóis por meio de DM em DDOS em um equipamento industrial instalado em uma refinaria de óleo vegetal, com processo físico de degomagem enzimática, em uma empresa no estado de Goiás. O DDOS recebido na refinaria da empresa pesquisada por meio de caminhões com tanques isotérmicos, foi analisado para caracterizar sua composição físico-química. O próximo passo foi avaliar os resultados do processo produtivo entre os meses de julho/2019 e fevereiro/2020, coletando um total de 90 dias de informações do processo da refinaria. Os resultados das análises físico químicas de qualidade do DDOS, gráficos do sistema de automação e balanço de massa das vazões de produções de entrada e saída do equipamento foram avaliados e concluiu-se, por meio de análise estatística multivariada de fatores, que a concentração de tocoferol em escala industrial, no equipamento pesquisado, possui uma forte correlação de 73%, no nível de significância  $P < 0,001$ , em relação aos parâmetros do DDOS de entrada (% tocoferol, % monoglicérides, % triglicérides e % esteril ésteres).

PALAVRAS CHAVES: purificação, compostos bioativos, *double scrubbers*

## ABSTRACT

BEZERRA, ISAAC DIAS. Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde - GO. March, 2021. Concentration of Tocopherols in Soybean Oil Deodorization Distillate on an industrial scale. 2021. Advisor: Prof. Dr. Rogério Favareto. Co-Advisor: Prof. Dr. Celso Martins Belisário.

Brazil is one of the three largest producers and exporters of soybeans and refined soybean oils in the world and the commercialization of distillate from soy oil deodorization for tocopherol concentration generates high added financial value. Although the tocopherol concentration in soybean oil deodorization distillate (SODD) by means of molecular distillation (MD) has been a topic studied in the last 50 years, no scientific studies was published yet in international journals about the results of this technology when applied in industrial scale. It was verified in the bibliographic research that the tocopherols concentration by means of MD, when researched by means of simulators and pilot projects of laboratories, is related to variables such as vapor pressure, vacuum, temperature, process flow and the characteristic of the raw material submitted to the process. This research aimed to evaluate the tocopherols concentration by means of MD in SODD in an industrial equipment installed in a vegetable oil refinery, with physical enzymatic degumming process, in a company in the state of Goias, Brazil. The researched SODD, received in the company's refinery by means of trucks with isothermal tanks was analyzed to characterize its physical-chemical composition. The next step was to evaluate the results of the production process between July / 2019 and February / 2020, collecting a total of over 90 days of information from the refinery process. The results of SODD quality physical-chemical analyzes, graphs of the automation system and mass balance of the input and output production ranges of equipment were evaluated and it was concluded, through multivariate statistical analysis of factors, that the tocopherol concentration of Industrial scale has a strong correlation of 73%, at the significance level  $P < 0.001$ , in relation to the input SODD parameters (% tocopherol, % monoglycerides, % triglycerides and % sterile esters).

KEY WORDS: purification, bioactive compounds, *double scrubbers*

## 1. INTRODUÇÃO

Destilados da desodorização de óleos vegetais (DDOV) são uma mistura complexa de muitos constituintes benéficos à saúde e também compostos voláteis presentes em baixas concentrações que conferem odor, cor e sabor inaceitáveis ao óleo refinado (SHERAZI et al. 2016). Gunawan, et al. (2009) em seu artigo sobre tocoferol informaram que no refino físico, os ácidos graxos livres são vaporizados durante o processo da desodorização, e conseqüentemente, os DDOV contêm aproximadamente 70% de ácidos graxos com pequenas quantidades de matérias insaponificáveis 5-10%. Os DDOVs são uma fonte natural de componentes valiosos e entre eles estão os ácidos graxos livres, tocoferóis, fitoesteróis, ésteres de fitoesteróis e glicerídeos, mono, di e triglicerídeos MARTINS, et al. (2006a) e SHERAZI et al. (2016).

O destilado da desodorização de óleo de soja (DDOS) é um destes DDOV e é uma mistura complexa de ácidos graxos livres (~73%), mono, di e trigliceróis (~7,67), cetonas, peróxidos e hidrocarbonetos (não quantificados), oleínas (~4,45%), esteróis (~6,32%) e tocoferóis (~7,50%) (BENITES et al. 2009 e SHERAZI et al. 2016). Bethge, 2015, em seu artigo científico registra que ácidos graxos, esteróis, tocoferóis e mono, di e trigliceróis são sensíveis ao calor e são destilados sob vácuo.

Os tocoferóis, principais componentes do DDOS, constituem-se de um líquido viscoso e amarelo a temperatura ambiente. São solúveis em lipídios e solventes lipofílicos, mas insolúveis em água, o ponto de fusão do isômero  $\alpha$ -tocoferol é 3°C, enquanto, do isômero  $\gamma$ tocoferol está entre -3 e -2°C (MARTINS, et al. 2006a). Os tocoferóis são facilmente oxidados na presença de calor, luz, metais e álcalis. Desta forma, a destilação molecular se destaca com as vantagens do tratamento a baixa temperatura e aplicação a vácuo na destilação de tocoferóis (KETENOGLU et al. 2017). A destilação molecular sempre se aplica caso seja necessário um tratamento suave do material, sensível a altas temperaturas, como por exemplo em indústria química, na produção de produtos farmacêuticos e de ingredientes alimentícios ou em biotecnologia, como o tocoferol (BETHGE 2015).

Embora saiba-se que tocoferóis podem ser extraídos dos mais diversos DDOV, este trabalho está limitado a avaliar a concentração de tocoferóis em DDOS, provenientes de refino físico com degomagem enzimática, em equipamento industrial patentado pela empresa Alfa Laval (MARQUES et al. 2013), com capacidade nominal de 1.250 toneladas de produção por hora, entre julho de 2019 e fevereiro de 2020.

Conforme Pereira (2018), a pesquisa bibliográfica utilizada nesta dissertação enquadra-se como exploratória e qualitativa e foi realizada da seguinte forma:

- a) Local: Bancos de revistas internacionais do CAPES Periódicos;
- b) Período pesquisado: compreendidos março e agosto de 2019;
- c) Critério: artigos de destilação molecular
- d) Palavras chaves nos resumos: "tocopherol", "SODD", "molecular distillation", "recovery", "deodorizer distillate", "free fatty acids", "temperature", "vapor pressure", "vacuum", e "soya sludge".

O banco de dados apresentou em torno de 60 artigos científicos que foram avaliados e em torno de 40 artigos selecionados para compor a pesquisa desta dissertação.

A UNICAMP, é a uma das universidades no Brasil que mais se dedicou a pesquisar este tema, mesmo antes de 2002, em projetos pilotos de laboratório com uso de simuladores MORAES et al. (2002).

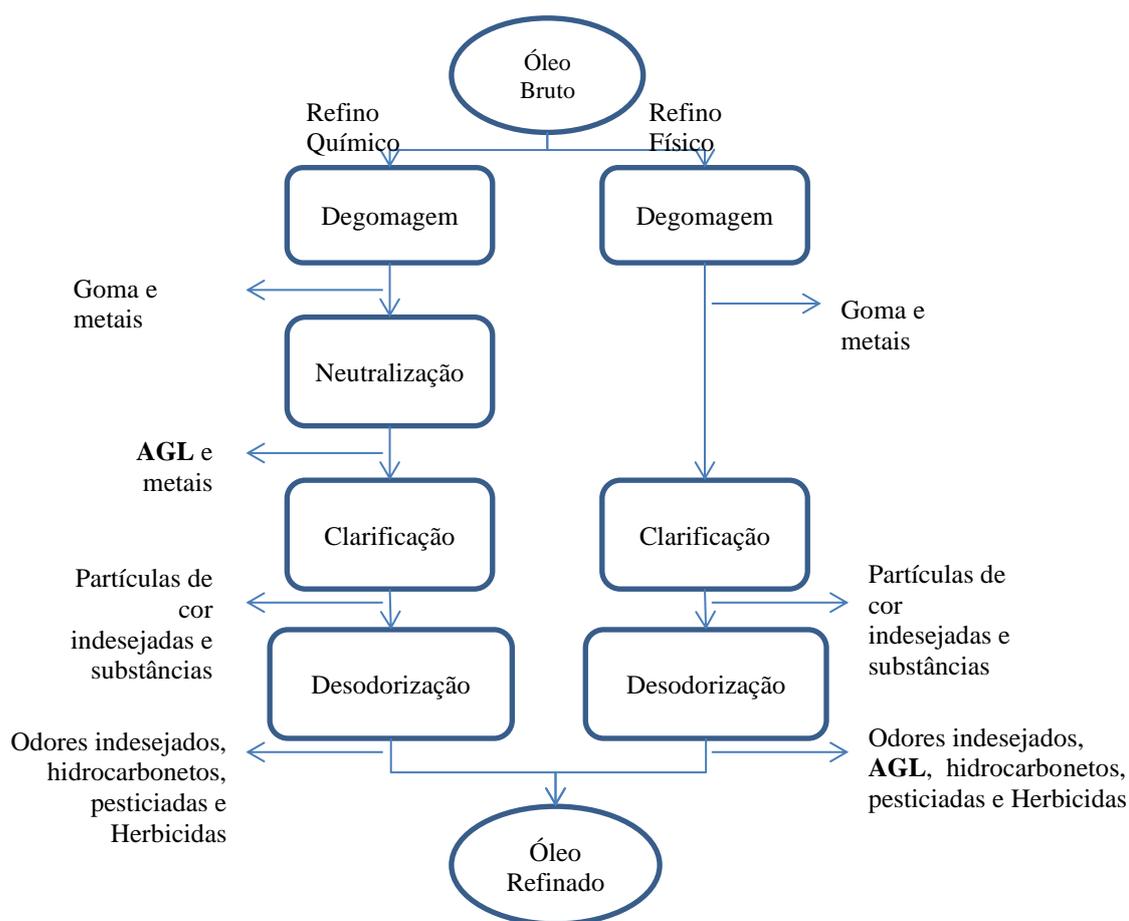
A maiorias dos artigos mais recentes publicados não apontam novas direções sobre este assunto, destilação molecular de DDOV para concentração de tocoferóis, em um processo pesquisado dentro da indústria. TORRES et al. (2011) reuniram diversas pesquisas de concentração de tocoferóis, embora poucas tenham obtido resultados satisfatórios sem realizar modificação inicial da matéria prima ou utilizando apenas um passo de destilação molecular, porém todas em projetos pilotos de laboratório universitário.

Esta pesquisa visa avaliar a concentração do destilado da desodorização de óleo de soja (DDOS) em um equipamento de destilação molecular industrial, a correlação dos resultados concentrados com a configuração definida pelo processo industrial, com a matéria prima e com os resultados encontrados em publicações acadêmicas ao longo dos últimos 20 anos.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA.

### 2.1. Processo de refino

O refino dos óleos pode ser realizado de duas formas (figura 2.1 abaixo): o refino químico (degomagem, neutralização, clarificação e desodorização) ou o refino físico (degomagem, clarificação e desodorização).



**Figura 2.1:** Comparação dos processos de refino de óleo de soja químico e físico. Adaptado (GUNAWAN, et al. 2009).

A diferença entre eles está na presença ou ausência da etapa de neutralização que no caso do refino físico não é realizada. Embora o processo de refino físico seja tecnicamente mais caro, a principal vantagem do refino físico é a sua compatibilidade ambiental, pois o efluente é drasticamente reduzido, os ácidos graxos livres (AGL) são recuperados como tal sem a divisão do sabão e a perda de refino é menor (MARTINS, et al. 2006a; GUNAWAN, et al. 2009). Abaixo, a Tabela 2.1 apresenta a composição típica de DDOV obtidos por processo de refino químico e a Tabela 2.2, a composição de refino físico.

**Tabela 2.1:** Composição de DDOV de refino químico

Destilado	AGL	Acilglicerídios **	Tocoferóis	Fitoesteróis	Esteril Ésteres	Esqualeno	Outros*
Azeite	34,20	-	-	4,60	-	28,00	-
Soja	23,62	-	12,74	11,39	-	2,62	-
Soja	-	-	10,20	11,20	-	1,90	-
Soja	33,00	9,07	16,48	17,06	2,59	1,28	20,52
Soja	32,00	11,63	18,01	18,81	2,33	2,09	15,13
Girassol	39,20	5,31	5,06	13,90	0,30	0,73	35,50
Canola	39,20	13,52	4,19	13,36	5,33	0,40	24,00
Canola	42,80	13,52	3,67	8,63	1,35	0,07	29,96
Soja	30,10	17,10	10,40	10,30	12,80	-	19,30
Soja	45,00	20,00	15,00	20,00	-	-	-
Girassol	45,00	16,30	6,00	5,10	-	-	-
Palma	40,00	52,20	1,00	0,30	0,50	-	-
Soja	45,38	23,30	6,40	5,36	3,91	1,83	15,23
Soja	46,46	17,80	7,73	6,20	1,80	1,80	18,18
Soja	40,80	17,41	4,81	6,09	3,37	1,79	25,25
Soja	41,63	10,37	14,89	11,25	4,12	2,05	15,69
<b>Média</b>	<b>38,56</b>	<b>17,50</b>	<b>9,11</b>	<b>10,22</b>	<b>3,49</b>	<b>3,71</b>	<b>21,88</b>

**Fonte:** Adaptada (GUNAWAN, et al. 2011) \* Hidrocarbonetos e outros contaminantes. \*\* Os acilglicerídios é a soma dos compostos de MAG, DAG e TAG.

A principal diferente entre os DDOV de refino físico e químico é a quantidade presente de AGL, tocoferol e acilglicerídios resultante conforme pode ser comparado entre as duas tabelas apresentadas.

**Tabela 2.2** Composição de DDOV de Refino Físico.

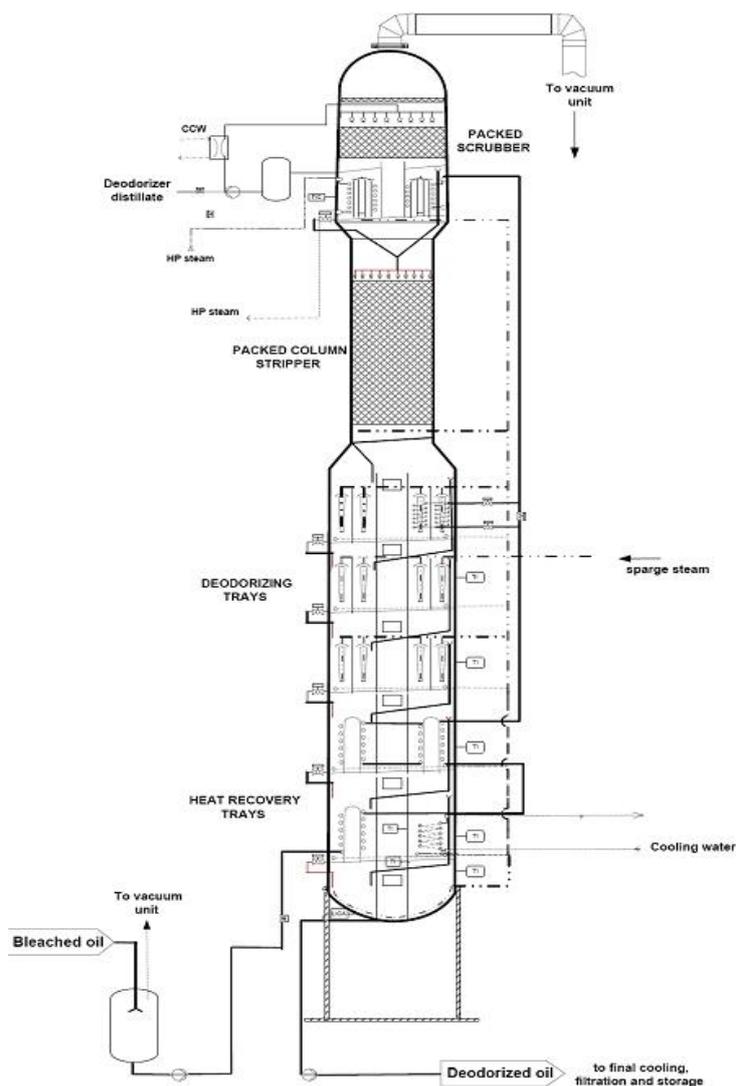
Destilado	AGL	Acilglicerídios	Tocoferóis	Fitoesteróis	Esteril Ésteres	Esqualeno	Outros *
Soja	73,80	7,67	7,51	6,32	4,45	0,65	-
Milho	81,20	0,72	1,42	2,71	0,62	0,21	13,12
Milho	77,10	2,20	3,31	5,42	-	0,99	10,98
Girassol	70,82	3,33	1,28	3,67	0,09	1,00	19,81
Soja	57,80	-	8,97	-	-	-	-
Girassol	82,00	-	10,00	2,00	2,00	4,00	0,00
<b>Média</b>	<b>73,79</b>	<b>3,48</b>	<b>5,42</b>	<b>4,02</b>	<b>1,79</b>	<b>1,37</b>	<b>10,98</b>

**Fonte:** Adaptada (GUNAWAN, et al. 2009) \* Hidrocarbonetos e outros contaminantes

Desta forma, um DDOS com maior quantidade de AGL pode aumentar a eficiência de concentração de tocoferóis no processo de DM. Os DDOS contêm compostos valiosos como tocoferol e esteróis e torna-se importante recuperar estes componentes em rendimentos

e concentrações que tornem o processamento de separação e purificação viável SARUP et al. (2015)

Os DDOS são obtidos no processo de desodorização do óleo de soja que ocorre por arraste de vapor a alta temperatura e sob vácuo, evitando assim a oxidação do material pelo contato com o oxigênio, bem como hidrólise do mesmo, devido à ação do vapor (BENITES et al. 2008). Abaixo um exemplo de equipamento desodorizador na Figura 2.2.



**Figura 2.2:** Coluna de um desodorizador de óleos vegetais da marca Desmet Balestra, demonstrando o fluxo da destilação, sendo o DDOS separado na parte superior e o óleo de soja refinado na parte inferior. **Fonte:** Lipidlibrary.aocs.org.

A etapa de desodorização é realizada numa coluna de destilação (Figura 2.2) por arraste de vapor a alta temperatura, entre 200 e 250°C e com vácuo inferior a 10 mmHg que origina duas correntes: na corrente de fundo o óleo soja refinado e na corrente de topo que

evapora os DDOS conforme MARTINS, et al. (2006a) descreveu em seu trabalho. A Figura 2.3 a seguir apresenta amostra dos produtos 1 e 2 resultantes deste processo de destilação.



**Figura 2.3:** Conjunto de amostras embaladas em pré formas de garrafas de óleo. 1) Óleo de soja refinado, 2) Destilado da desodorização de óleo de soja (DDOS), 3) DDOS concentrado de Tocoferol e 4) DDOS concentrado de Ácidos graxos livres. **Fonte:** Autoria própria.

## 2.2 - Destilado da desodorização de óleo de soja

Os DDOS representam cerca de 0,15 a 0,45% do óleo de soja refinado ou 0,6% do grão de soja, porém como o óleo de soja é o segundo óleo vegetal mais consumido no mundo, representando quase 30% do consumo no mercado mundial, conforme dado do site Statista em janeiro de 2021. O DDOS é o DDOV mais estudado na literatura (BENITES et al. 2008; GUNAWAN, et al. 2009). SOLANKI et al. (2018) concluíram que para a recuperação de vitamina E de óleos comestíveis, os DDOS podem ser uma das principais matérias-primas para a extração e recuperação desta vitamina E (tocoferol).

Os DDOS obtidos a partir de óleo refinado quimicamente contêm maior concentração de tocoferóis (3,5 - 18,2%) e fitoesteróis (10 - 21%), os dois componentes mais valiosos do composto, enquanto possui uma menor quantidade de ácidos graxos livres (AGL). No entanto, os DDOS resultantes de óleos vegetais fisicamente refinados contêm uma maior quantidade de AGL (70 - 81%) e menor concentração de tocoferóis (1,5 - 7,5%) e fitoesteróis (3,3- 10,8%), informaram SHERAZI et al. (2016). Os DDOS com maiores teores de AGL são provenientes do refino físico do óleo no qual não há a introdução de soda no processo. A soda neutraliza os AGL formando sais (sabão) que são retirados da mistura (MARTINS, et al. 2006a). A separação de AGL do DDOS através da destilação molecular para a

concentração de tocoferol é tecnologicamente viável devido às diferenças entre pesos moleculares e pressões de vapor de AGL e tocoferóis apresentada na Tabela 2.3 a seguir.

**Tabela 2.3:** Comparação dos pesos moleculares

<b>Substância</b>	<b>Peso Molecular (g/mol)</b>
Ácidos Graxos Livres	185- 285
Monoglicerídios	~ 360
Tocoferóis	402-430
Fitoesteróis	400-414
Ésteres de Fitoesteróis	600-698
Diglicerídios	~ 621
Triglicerídeos	~885
Esqualeno	~ 411

**Fonte:** Adaptada de (BENITES et al. 2008; GUNAWAN, et al. 2009)

Por este motivo, valores de pesos moleculares e de pressões de vapor distintos, os AGL, são separados na corrente destilada (superior) e os tocoferóis sejam concentrados na corrente (inferior) do equipamento concentrador (MARTINS et al. 2006c).

### 2.3 - Tocoferol

O tocoferol, maior constituinte da Vitamina E, é um antioxidante lipídico natural solúvel, eficiente, a principal membrana antioxidante nas células dos mamíferos, evita a oxidação da vitamina A e  $\beta$ -caroteno e são ácidos graxos essenciais que pode minimizar os riscos de doenças como câncer, doenças cardiovascular e catarata (ITO et al. 2007). LIU et al. (2008) registram que a atividade biológica dos tocoferóis se deve à sua capacidade antioxidante contra a peroxidação lipídica nas membranas biológicas, pois seus compostos são capazes de eliminar os radicais peroxil da sua cadeia de propagação.

A sinergia que existe entre as vitaminas C e E com objetivo de redução do risco de doenças também foi tema da pesquisa de Bezerra (2020) que enumera os três critérios para designação de um composto bioativo como o tocoferol: (1) a substância deve ser encontrada em dietas humanas; (2) o conteúdo da substância precisa ser mensurado em alimentos comumente consumidos; e (3) a substância diminui os efeitos adversos de espécies reativas de oxigênio (radicais livres) e/ou nitrogênio in vivo.

Antioxidantes como a vitamina E atuam para proteger as células contra os efeitos dos radicais livres, que são potencialmente prejudiciais subprodutos do metabolismo energético. Os radicais livres podem danificar as células e podem contribuir para o desenvolvimento de câncer e doenças cardiovasculares. A vitamina E também demonstrou desempenhar um

papel na função de imunidade, no reparo do DNA e em outros processos metabólicos (GUNAWAN, et al. 2009). O tocoferol é um produto com maior interesse no DDOS devido ao alto valor agregado por suas atividades nutracêuticas (SHAO et al. 2007).

A maior quantidade de Vitamina E natural é obtida durante o refino de óleos vegetais, principalmente óleo de soja e o alfa-tocoferol é extraído e isolado diretamente da fonte vegetal, sem modificações (JENSEN et al. 2007), sendo um material termossensível (ITO et al. 2007) e volátil (DÍAZ et al. 2011).

Desta forma, a destilação de caminho curto (*Short Path Distillation*), ou destilação molecular, é um processo de separação adequado para a purificação e separação de substâncias termicamente instáveis, bem como para materiais com alto peso molecular e baixa pressão de vapor, por exemplo, vitaminas ou AGL, diminuindo as perdas por decomposição térmica (JAPIR et al. 2016).

#### 2.4 - Destilação molecular

A destilação molecular é caracterizada por uma exposição curta do líquido destilado a temperaturas elevadas, alto vácuo no espaço de destilação e uma pequena distância entre o evaporador e o condensador (SHAO et al. 2007). A temperatura de evaporação foi o parâmetro mais importante na recuperação de tocoferol no destilado da desodorização de óleo de canola (JIANG et al. 2006).



**Figura 2.4:** Destilador Molecular modelo: **KDL 5** UIC GmbH. Utilizado em muitas pesquisas de destilação molecular de DDOV. **Fonte:** <https://www.uic-gmbh.de/en/solutions-products/laboranlagen.php>, site do fabricante.

Como uma maneira eficiente de extração, a técnica de destilação molecular é considerada uma forma mais fácil de separação física de compostos valiosos e devido aos altos níveis de vácuo, purezas maiores podem ser alcançadas como resultado da utilização de baixas temperaturas de evaporação (KETENOGLU et al. 2017).

#### 2.4.1 - Combinação de temperatura, vácuo, fluxo de processo e matéria prima na DM

Por reduzir os pontos de ebulição dos componentes sob alto vácuo, tempo de operação curto para a separação e sem uso de solventes, que evitam problemas de toxicidade, a destilação molecular demonstra grande potencial na separação, purificação e concentração de produtos naturais, como tocotrienóis e tocoferóis e outros componentes que promovem a saúde (LIU et al. 2008). GELMEZ et al. (2017) ao investigarem a melhor temperatura e vácuo para eliminar contaminação de óleo mineral e Di-2-ethylhexyl-phthalate em óleo de avelã bruto, observaram que pressões absolutas mais altas e temperaturas mais baixas tendem a proteger melhor a concentração de tocoferóis. A Tabela 2.4 abaixo apresenta a relação entre temperatura, vácuo e fluxo de processos de alguns artigos pesquisados.

**Tabela 2.4:** Apresentação do resumo de alguns dos DDOV pesquisados

DDOV	MP Alter.*	Temp. (°C)	Vácuo	Fluxo	Conc. **	Simulador / Fabricante	Modelo Estatístico	Equip. Lab.	Autor
Óleo bruto de amêndoa	Não	110-130-150-170-190	0.06, 0.6 e 6,6 mBar	1.5 to 23 g.min-1	-38%	Modelo KDL 5, UIC GmbH,	Otimização de Pareto	HPLC	ALTUNTAS et al. (2018)
Destilado de óleo de soja	Não	130 - 200	0,13 mBar	4- 12 mL/min	4,06 - 10,19%	Destilador Molecular Centrífugo - Myers	Metodologia Superfície de resposta	HPLC	ITO et al. (2007)
Óleo bruto de palma	Não	173 a 227	300 rpm e 13,33 mBar	2.3 mL/min	Não Aplicável	Destilação de laboratório VKL 70, from VTA GmbH	Não informado	CG	JAPIR et al. (2016)
Destilado de óleo de Canola	Sim	100 - 230	0,053 - 0,026 mBar	30 - 150 mL/min	0,3-0,9%	Destilação molecular de filme limpo	Metodologia Superfície de resposta	CG	JIANG et al. (2006)
Azeite de oliva clarificado	Não	160 - 240	0,02, 0.1 e 0.5 mBar	3 mL min-1	-90,14%	Modelo KDL 5, UIC GmbH,	Otimização de Pareto	HPLC	KETENOGLU et al. (2017)
Destilado de óleo de soja	Sim	100 e 180	10 <sup>-3</sup> mBar	1,5 e 24g/min	4.1 vezes	Modelo KDL 5, UIC GmbH,	Software DISMOL	HPLC	MARTINS, et al. (2006a)
Destilado de óleo de canola	Sim	110 -170	0.006-0.01 mBar	100-300 mL/h	Reduziu. O foco era fitoesterol.	Modelo KDL 5, UIC GmbH,	Combinação de Equações de vapor	HPLC	MEYER et al. (2011)
Destilado de óleo de canola	Sim	443 - 503 K	0,026 mBar	90 ml/h <sup>1</sup>	Não informado	Pope2# Destilação molecular de filme limpo	metodologia Superfície de resposta	HPLC	SHAO et al. (2007)

Fonte: própria. \*Alteração da matéria prima. \*\*concentração de tocoferol obtida.

A combinação de pequena distância entre o evaporador e condensador combinado com alto vácuo no intervalo de destilação resulta em um mecanismo específico de transferência de massa com saídas de evaporação de até  $20\text{-}40\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ . Sob essas condições, a destilação de materiais sensíveis ao calor é acompanhada apenas por decomposição térmica negligenciável e a taxas de fluxo que tornam o processo tecnologicamente viável (MORAES et al. 2002).

A destilação molecular permite a separação bem-sucedida de materiais com alto ponto de ebulição a temperaturas significativamente mais baixas devido a pressões operacionais tão baixas quanto  $0,001$  mbar durante a destilação e como consequência destas variáveis de processamento, os pontos de ebulição de tais compostos são reduzidos em comparação com as condições atmosféricas (ITO et al. 2005). DAMACENO et al. (2014) por meio de técnica de calorimetria de varredura diferencial, encontraram o ponto de ebulição de  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\delta$ - e  $\gamma$ -tocoferol no valor de vácuo de  $1,1$  kPa. Com este resultado é possível configurar o equipamento de concentração de tocoferol em DDOS. A Foto 1.5 a seguir apresenta uma coluna de destilação molecular do fabricante Alfa Laval.



**Foto 1.5:** Coluna de destilação molecular: Equipamento sendo instalado a direita da torre da refinaria.  
**Fonte:** Fabricante Alfa Laval.

Considera-se que, na destilação molecular, compostos com diferentes pontos de ebulição são separados sob vácuo, o que diminui a temperatura de evaporação e minimiza o tempo de permanência, permitindo que compostos sensíveis ao calor sejam separados com degradação térmica mínima (SOLAESA et al. 2016). Porém, na separação de tocoferóis e

fitosteróis (outro componente do DDOS) isto é mais complicado, porque eles possuem pesos moleculares, pontos de ebulição e pressão de vapor próximos (Tabela 2.4), e conseqüentemente, são mantidos juntos (TORRES et al. 2011). Entretanto, como os AGL e tocoferóis possuem valores de pesos moleculares e pressões de vapor distintos, espera-se que o DDOS-AC seja removido na corrente destilada e os tocoferóis preferencialmente concentrados DDOS-CT na corrente inferior do equipamento (MORAES et al. 2006).

Sabe-se que a purificação do tocoferol por destilação molecular é altamente influenciada por fatores operacionais, como temperatura de evaporação, vácuo e taxa de fluxo de alimentação (SHAO et al. 2007). ALTUNTAS et al. (2018) encontraram uma temperatura ideal de evaporação de 188,65°C e pressão de 0,14 mmHg entre os pontos ideais possíveis para concentração de tocoferol em óleo de Avelã. Assim, pôde-se concluir que, a essa temperatura, a destilação de caminho curto do destilado desodorizante leva a uma separação razoável de AGL dos esteróis ou tocoferóis.

Porém, MEYER et al. (2011) em seu estudo com destilado da desodorização de óleo de canola, encontraram a temperatura de 110°C com ideal para separação entre os AGL e tocoferol. Fica demonstrado com estes dois exemplos acima que a temperatura ideal depende do tipo de DDOV, equipamento e fluxo de processo, no mínimo, como parâmetros para a melhorar concentração de tocoferóis na destilação molecular (Tabela 2.4).

GUNAWAN, et al. (2009) registraram que ao utilizar os parâmetros de destilação molecular de 160°C (temperatura),  $7,5 \times 10^{-4}$  mmHg (vácuo) e com 10,4g/min de taxa de fluxo de alimentação, foi possível obter um DDOS-CT que continha 6,4% de AGL e 18,3% de tocoferóis a partir de um DDOS-MT que continha 57,8% de AGL e 8,97% de tocoferóis. Foi alcançada uma eliminação de AGL de 96,16% e recuperação de tocoferóis de 81,23% no produto. Essa vazão é muito baixa para a produção comercial e o aumento de escala ainda é o principal obstáculo para sua aplicação comercial (KASIM et al. 2010).

#### **2.4.2 - Múltiplos estágios de destilação**

LAORETANI et al. (2018) argumentam que nem sempre a separação obtida por um único estágio de destilação molecular é suficiente para atingir as concentrações e/ou recuperações desejadas e recomenda que seja explorado esquemas de estágios múltiplos. Para comprovar sua tese, estudaram um processo de DM de dois estágios para a comparação dos AGLs de entrada e saída e obtiveram um aumento de 1652 kg / ano de produto obtido. MARTINS et al. (2006b) realizaram um estudo experimental para comparar duas estratégias diferentes de enriquecimento de tocoferóis em cinco estágios de DM a partir de DDOS inicial

com diferentes temperaturas em cada estágio. Eles conseguiram resultados de tocoferóis 4,1 e 5,8 vezes maior que o DDOS inicial.

### **2.4.3 - Destilação molecular com alteração do DDOV**

Por meio de modificação química da matéria-prima foi possível atingir tocoferol em concentrações 5 a 7 vezes maior que a do destilado inicial e 4,1 vezes com a matéria-prima bruta. Em seu estudo sobre processo de destilação em duas etapas (YEOH et al. 2014) concluíram que a abordagem de separação é potente e pode ser empregada para purificar o diacilglicerol (um dos componentes do DDOS) de misturas de reação de glicerólise catalisada por lipase. ZOU et al. (2012) realizaram um estudo com lipídios estruturados que foram sintetizados por transesterificação catalisada pela enzima Novozym 435 e acidólise pela enzima Lipozyme para depois serem purificados por destilação molecular. Os pesquisadores encontraram um produto final concentrado com menos de 50% do tocoferol presente na matéria prima inicial. KHATOON et al. (2010) mencionaram que durante a saponificação é utilizado excesso de álcalis que destrói os tocoferóis.

Embora os autores tenham demonstrado que com a modificação do DDOS inicial, a possibilidade de obter maiores concentrações de tocoferol no DDOS final é maior, o presente trabalho investigará somente matéria prima em seu estado bruto, por se tratar do processo mantido pela empresa pesquisada, sabendo-se que a utilização de mais de uma etapa de concentração e/ou modificação da matéria prima, também pode concentrar outros componentes desejados e indesejados que concorrem com o tocoferol.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALTUNTAS, A. H., ONUR K., SENA C., FERRUH E., AZIZ T. **Deacidification of Crude Hazelnut Oil Using Molecular Distillation – Multiobjective Optimization for Free Fatty Acids and Tocopherol**. *European journal of lipid science and technology*, v. 120, n. 4, p. 1700369, 2018.
- BENITES, C. I.. **Destilado da desodorização do óleo de soja como suplemento de vitamina E**. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Tese (doutorado). 2008.
- BENITES, C. I.; CHONCA, V. O. C.; REIS, S. M. P. M; DE OLIVEIRRA, O. C. **Physiochemical characterization of soybean oil deodorizer distillate**. *Chemical Engineering Transactions Journal*, v. 17, p. 903-908, 2009.
- BETHGE, D. **Short path and molecular distillation**. *Vacuum Technology in the Chemical Industry*, p. 281-294, 2014.
- BEZERRA, I. D., FERREIRA, R. D. M. M., PEIXOTO, M. C. M., PLÁCIDO, G. R., FAVARETO, R., MONTEIRO, L. B., ... & GUERRA, I. C. (2020). **Suplementação combinadas de vitaminas C e E com objetivo de redução do risco de doenças**. *Research, Society and Development*, 9(9), e603996088-e603996088.
- DAMACENO, DANIELA S., RAFAEL M. MATRICARDE FALLEIRO; MARIA A. KRÄHENBÜHL; ANTONIO J. A. MEIRELLES; ROBERTA CERIANI. **Boiling points of short-chain partial acylglycerols and tocopherols at low pressures by the differential scanning calorimetry technique**. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 59, n. 5, p. 1515-1520, 2014.
- DÍAZ-TOVAR, CARLOS-AXEL; GANI, RAFIQUL; SARUP, BENT. **Lipid technology: Property prediction and process design/analysis in the edible oil and biodiesel industries**. *Fluid Phase Equilibria*, v. 302, n. 1-2, p. 284-293, 2011.
- GELMEZ, BEYZA, ONUR KETENOGLU, HUSEYIN YAVUZ, AZIZ TEKIN. **Removal of di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) and mineral oil from crude hazelnut skin oil using molecular distillation–multiobjective optimization for DEHP and tocopherol**. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 119, n. 2, p. 1600001, 2017.

GUNAWAN, SETIYO; JU, YI-HSU. **Vegetable oil deodorizer distillate: characterization, utilization and analysis.** Separation & Purification Reviews, v. 38, n. 3, p. 207-241, 2009.

ITO, V. M., MARTINS, P., BATISTELLA, C. B., MACIEL, M. W.. **Tocopherols and phytosterols concentration from soybean oil deodorizer distillate.** In Presentado en 4th Mercosur Congress on process systems Engineering and 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering. p. 1-9. Rio de Janeiro. 2005.

ITO, VANESSA M., BATISTELLA, CÉSAR B., MACIEL, MARIA R. W., FILHO, RUBENS M.. **Optimization of tocopherol concentration process from soybean oil deodorized distillate using response surface methodology.** In: Applied Biochemistry and Biotechnology. Humana Press, p. 885-896. 2007.

JAPIR, ABD AL-WALI; JUMAT SALIMON; DARFIZZI DERAWI; MURAD BAHADI; MUHAMMAD RAHIMI YUSOP. **Separation of free fatty acids from high free fatty acid crude palm oil using short-path distillation.** In: AIP Conference Proceedings. AIP Publishing, p. 030001. 2016.

JIANG, S. T.; P. SHAO; L.J. PAN; Y.Y. ZHAO. **Molecular distillation for recovering tocopherol and fatty acid methyl esters from rapeseed oil deodoriser distillate.** Biosystems Engineering, v. 93, n. 4, p. 383-391, 2006.

JENSEN, SØREN KROGH; LAURIDSEN, CHARLOTTE.  **$\alpha$ -Tocopherol stereoisomers.** Vitamins & Hormones, v. 76, p. 281-308, 2007.

KASIM, NOVY S., SETIYO GUNAWAN, MARIA YULIANA, YI-HSU JU. **A simple two-step method for simultaneous isolation of tocopherols and free phytosterols from soybean oil deodorizer distillate with high purity and recovery.** Separation Science and Technology, v. 45, n. 16, p. 2437-2446, 2010.

KETENOGLU, ONUR; KUBRA SAHIN OZKANB; ASLI YORULMAZ; AZIZ TEKIN. **Molecular distillation of olive pomace oil – Multiobjective optimization for tocopherol and squalene.** LWT - Food Science and Technology, v. 91, p. 198-202, 2018.

KHATOON, Sakina; RAJAN, RG Raja; KRISHNA, AG Gopala. **Physicochemical characteristics and composition of Indian soybean oil deodorizer distillate and the recovery of phytosterols.** Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 87, n. 3, p. 321-326, 2010.

LAORETANI, DANIELA S.; IRIBARREN, OSCAR A. **Optimization of the recycle structure of multiple stages molecular distillation**. Chemical Engineering Research and Design, v. 130, p. 35-41, 2018.

LIU, DONGHONG; JOHN SHI; LUIDY RODRÍGUEZ POSADA; YUKIO KAKUDA; SOPHIA JUN XUE. **Separating tocotrienols from palm oil by molecular distillation**. Food reviews international, v. 24, n. 4, p. 376-391, 2008.

MARQUES DE L., DANILO; SARUP, BENT. **De-acidification of fats and oils**. European Patent Application. Applicant: Alfa Laval Corporate AB 221 00 Lund (SE). Bulletin 2013/22. Number: EP 2597142A1. Date of publication: 29.05.2013.

MARTINS, PATRICIA FAZZIO; BATISTELLA, CÉSAR B.; MACIEL, MARIA R. W. **Estudos e experimentos para a concentração de tocoferóis e fitoesteróis por meio da destilação molecular**. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Tese (Doutorado). 2006-a.

MARTINS, Patricia F.; BATISTELLA, CÉSAR B.; MACIEL, MARIA R. W.; FILHO, RUBENS M. **Comparison of two different strategies for tocopherols enrichment using a molecular distillation process**. Industrial & engineering chemistry research, v. 45, n. 2, p. 753-758, 2006-b.

MARTINS, P. F., V.M. ITO, C.B. BATISTELLA, M.R.W. MACIEL. **Free fatty acid separation from vegetable oil deodorizer distillate using molecular distillation process**. Separation and Purification Technology, v. 48, n. 1, p. 78-84, 2006-c.

MEYER, F; K. OEHLKE; B. HARBAUM-PIAYDA; K. SCHWARZ; M.A. SIDDIQI. **Application of short path distillation for recovery of polyphenols from deodorizer distillate**. European journal of lipid science and technology, v. 113, n. 11, p. 1363-1374, 2011.

MORAES, E. B., MARTINS, P. F., BATISTELLA, C. B., ALVAREZ, M. E. T., FILHO, R. M., & MACIEL, M. R. W. **Molecular distillation**. In Twenty-Seventh Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals (pp. 1066-1076). Humana Press. 2006

MORAES, E. B., C. B. BATISTELLA, M. E. TORRES ALVAREZ, RUBENS MACIEL FILHO, AND M. R. WOLF MACIEL. **Evaluation of Tocopherol Recovery Through Simulation of Molecular Distillation Process**. WALSH, Gary. Biochemistry and Biotechnology. Vol. 113–116, 2004. P. 689-712. 2002.

PEREIRA, A. S., SHITSUKA, D. M., PARREIRA, F. J., & SHITSUKA, R. Metodologia da pesquisa científica. 2018. Disponível em: [https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/15824/Lic\\_Computacao\\_MetodologiaPesquisa-Cientifica.pdf?sequence=1](https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/15824/Lic_Computacao_MetodologiaPesquisa-Cientifica.pdf?sequence=1). Acessado em abril de 2021.

SARUP, BENT. **Advances and Challenges in Modelling of Processing of Lipids**. In: Computer Aided Chemical Engineering. Elsevier. p. 117-122. 2015.

SOLAESA, ÁNGELA G.; MARÍA TERESA SANZ; MIA FALKEBORG; SAGRARIO BELTRÁN; ZHENG GUO. **Production and concentration of monoacylglycerols rich in omega-3 polyunsaturated fatty acids by enzymatic glycerolysis and molecular distillation**. Food chemistry, v. 190, p. 960-967, 2016.

SOLANKI, ROHIT, KANJAN UPADHYAY. **Recovery of Vitamin E from Edible Oil – A Review**. International Journal of Engineering Research & Technology, v.07, Issue 08, August, 2018.

SHAO, P.; JIANG, S. T.; YING, Y. J. **Optimization of molecular distillation for recovery of tocopherol from rapeseed oil deodorizer distillate using response surface and artificial neural network models**. Food and Bioproducts Processing, v. 85, n. 2, p. 85-92, 2007.

SHERAZI, 2016 - SHERAZI, S. T. HUSSAIN; SIRAJUDDIN, SARFARAZ A. M. **Vegetable oil deodorizer distillate: a rich source of the natural bioactive components**. Journal of oleo science, V.65, n.12, p. 957-966. 2016.

STATISTA, website: **Consumption of vegetable oils worldwide from 2013/14 to 2020/2021, by oil type, in million metric tons**. Disponível em <https://www.statista.com/statistics/263937/vegetable-oils-global-consumption/>. Acessado em abril de 2021.

TORRES, Carlos F.; TORRELO, Guzmán; REGLERO, Guillermo. **Extraction and Enzymatic Modification of Functional Lipids from Soybean Oil Deodorizer Distillate**. In Krezhova D.: Recent Trends for Enhancing the Diversity and Quality of Soybean Products. Editor: IntechOpen, p. 447 -482., 2011.

YEOH, CHIOU MOI.; ENG TONG PHUAH; TECK KIM TANG; WAI LIN SIEW; LUQMAN CHUAH ABDULLAH; THOMAS SHEAN YAW CHOONG. **Molecular**

**distillation and characterization of diacylglycerol-enriched palm olein.** European Journal of Lipid Science and Technology, v. 116, n. 12, p. 1654-1663, 2014.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Geral**

Avaliar a correlação estatística de múltiplo fatores envolvidos na concentração de tocoferóis no destilado da desodorização de óleo de soja em escala industrial em um concentrador patenteado pela empresa Alfa Laval.

#### **3.2. Específicos**

- a) Caracterizar o DDOS de duas empresas com processo de refino físico
- b) Coletar e avaliar os dados do processo produtivo pelo período de 8 meses e consolidar as informações para as análises estatísticas.
- c) Avaliar os cálculos de balanço de massa e gráficos de automação do processo para validação dos resultados de cromatografia em equipamento industrial de concentração de tocoferol.
- d) Avaliar o processo de operação de um equipamento industrial de concentração de tocoferol em relação as variáveis de pressão de vapor, vácuo, temperatura, fluxo de processo e a característica da matéria prima utilizada e comparar com os resultados das pesquisas acadêmicas publicadas.
- e) Encontrar a equação de regressão da correlação estatística de múltiplo fatores para concentração de tocoferol.

## 4 - CAPÍTULO 1 – DESTILADO DA DESODORIZAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA NO BRASIL – DISPONIBILIDADE E CARACTERIZAÇÃO

### RESUMO

Com uma capacidade superior a 8 milhões de toneladas de óleo de soja produzidos anualmente, o Brasil é um importante *player* global desta oleaginosa. Esta pesquisa objetivou levantar informações do contexto nacional da disponibilidade de destilado da desodorização de óleo de soja (DDOS) e a importância deste produto na cadeia produtiva. Foram realizadas pesquisas no sítio de internet da ABIOVE e Ministério do Comércio Exterior no final do ano de 2020, pesquisa bibliográfica sobre a caracterização dos componentes do DDOS e análises destes componentes em amostras expedidas por duas fábricas de refino físico, uma no estado do Mato Grosso do Sul (MS) e outra localizada no estado do Mato Grosso (MT), no período de Agosto/2019 a Fevereiro/2020. Embora o DDOS seja um produto industrial, devido concentrar os contaminantes da cadeia da soja em sua composição, o produto possui componentes nutricionais, como o tocoferol e os esteróis, que podem ser separados por meio de destilação molecular e vendidos com alto valor agregado. Os componentes nutricionais das amostras avaliadas foram quantificados por meio de análises de cromatografia e encontrados os seguintes resultados médios respectivamente (MS e MT) para tocoferóis, ácidos graxos, esqualeno, esteróis, esteril ésteres e óleo neutro (total de mono-di-tri-glicerídeos): 2,4246% / 3,8984%; 77,2645% / 73,8131%; 0,4414% / 0,7131%; 0,5543% / 3,2615%; 1,6651% / 0,8136%; e 2,78% / 2,6678%. Conclui-se que o DDOS produzidos nas refinarias do Brasil pode ser um produto com alto valor agregado para a cadeia de alimentação com grandes possibilidades de concentrar os componentes nutricionais e transformar este produto industrial em um produto para consumo humano.

**Palavras chaves:** destilado, tocoferol, esteróis

## ABSTRACT

With a capacity of more than 8 million tons of soy oil produced annually, Brazil is an important global player in this oilseed marketplace. This research aimed to gather information from national context and the importance of Soybean Oil Deodorizer Distillate (SODD) in the food chain. Research was carried out on the website of ABIOVE and the Ministry of Foreign Trade at the end of 2020, being a bibliographic research about characterization of SODD components and the analysis of these components in samples shipped from two physical refining factories, one in the state of Mato Grosso do Sul (MS) and another located in the state of Mato Grosso (MT), from August of 2019 to February of 2019. Although DDOS is classified as an industrial product, due to contaminants concentration in the soy chain in its composition, the product has nutritional components, such as tocopherol and sterols, which can be separated by molecular distillation and sold with high added value. The nutritional components of the evaluated samples were quantified by means of chromatography analysis and the following average results were found respectively (MS and MT) for tocopherols, fatty acids, squalene, sterols, sterile esters and neutral oil (composed of mono-di-tri-glycerides): 2.4246% / 3.8984%; 77.2645% / 73.8131%; 0.4414% / 0.7131%; 0.5543% / 3.2615; 1.6651% / 0.8136%; and 2.78% / 2.6678%. It is concluded that SODD produced in refineries in Brazil can be a product with high added value for the food chain with great possibilities of concentrating the nutritional components and transforming this industrial product into a product for human consumption

**Key words:** distillate, tocopherol, sterols

## 4.1 - INTRODUÇÃO

### 4.1.1 – Contexto geral do DDOS

O Destilado da Desodorização de Óleo de Soja (DDOS) é um subproduto do processo de refino do óleo de soja. Para avaliar a disponibilidade do DDOS no Brasil é preciso conhecer o complexo soja, sua capacidade total de produção e a efetivamente em funcionamento atualmente. As principais empresa operando o complexo soja no Brasil hoje são: Amaggi, ADM do Brasil, Bunge, BRF, Bsbios, Cargill, Coamo, Cocama, COFCO, Louis Dreyfus Commodities, Granol, Brejeiro, Comigo, Caramuru, entre outras (ABIOVE, 2020).

O Brasil produziu 120 milhões toneladas de grãos de soja em 2019, de acordo com a Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais – ABIOVE. Deste volume, 74 milhões de toneladas foram exportadas do grão e 43,5 milhões de toneladas foram processadas pelas indústrias do país. Desta forma, foram processadas 33,5 milhões de toneladas de farelo de soja e 8.8 milhões de toneladas de óleo de soja. O mercado nacional consumiu em 2019, 17 milhões de toneladas de farelo de soja e 7.9 milhões de toneladas de óleo de soja (ABIOVE, 2020).

A exportação ficou com 16.7 milhões de toneladas de farelo de soja e 1,03 milhões de toneladas de óleo de soja. O Quadro 4.1 abaixo apresenta a evolução dos últimos anos para exportação de óleo de soja (bruto/refinado) em toneladas e os principais destinos.

**Tabela 4.1 – Exportação de Óleo de Soja (toneladas)**

<b>Destino</b>	<b>2016</b>	<b>2017</b>	<b>2018</b>	<b>2019</b>	<b>2020</b>
Ásia (exceto China)	643.604	674.898	994.309	543.778	588.741
China	249.569	335.240	231.026	222.055	178.248
África	190.093	152.704	72.595	166.923	53.703
Américas	113.602	117.482	66.922	96.045	142.300
Oriente Médio	51.000	52.626	41.579	30	32.003
Outros Destinos	6.293	9.569	8.125	7.141	896
Oceania	5.922	9.023	7.043	6.092	77
União Europeia	369	545	761	1.043	434
Nafta	1	1	1	4	384
Demais da Europa	0	0	320	2	2
CEI	0	0	0	0	0
Outros	0	0	0	0	0
<b>Total Geral</b>	<b>1.254.161</b>	<b>1.342.519</b>	<b>1.414.556</b>	<b>1.035.972</b>	<b>995.891</b>

**Fonte:** Ministério da Economia/ComexStat. **Elaboração:** ABIOVE - Coordenadoria de Economia e Estatística.

Em 2019, o faturamento com exportações de óleo de soja ficou próxima de US\$ 697 milhões, de acordo com o ministério da Economia/ABIOVE. Porém, a maior parte deste produto é processado na indústria brasileira. Em 2019, o Brasil possuía 124 plantas de extração de óleo de soja, divididas entre 60 empresas, com 92 fábricas ativas e uma capacidade de extração de óleo de soja de 169.500 toneladas por dia. A extração por solventes representa 86 das unidades instaladas.

A capacidade de refino do óleo de soja está dividida entre 33 empresas e 61 refinarias espalhadas pelo Brasil conforme descrito na Tabela 4.2 com um total de 18.158 toneladas/dia pelas unidades ativas. Apenas 39 unidades estavam em pleno funcionamento em 2019. Em torno de 14.180 toneladas (78%) de óleo de soja, são envasadas e o restante vendido a granel.

**Tabela 4.2** – Capacidade Instalada da Indústria Brasileira de Óleo Vegetais (2019)

Estado	UF	Processamento		Refino		Envase	
		Ton/dia	%	Ton/dia	%	Ton/dia	%
Mato Grosso	MT	42.501	22,2%	3.489	16,1%	3.108	22,0%
Paraná	PR	35.940	18,7%	3.280	15,2%	2.119	15,0%
Rio Grande do Sul	RS	30.489	15,9%	1.020	4,7%	930	6,6%
Goiás	GO	26.968	14,1%	3.093	14,3%	2.562	18,2%
São Paulo	SP	14.031	7,3%	5.060	23,4%	2.130	15,1%
Mato Grosso do Sul	MS	12.250	6,4%	408	1,9%	365	2,6%
Minas Gerais	MG	9.328	4,9%	2.206	10,2%	1.023	7,3%
Bahia	BA	7.323	3,8%	1.096	5,1%	1.018	7,2%
Piauí	PI	3.050	1,6%	120	0,6%	180	1,3%
Tocantins	TO	2.900	1,5%	-	-	-	-
Santa Catarina	SC	2.200	1,1%	600	2,8%	199	1,4%
Amazonas	AM	2.000	1,0%	-	0,0%	-	0,0%
Maranhão	MA	1.500	0,8%	300	1,4%	340	2,4%
Ceará	CE	1.000	0,5%	200	0,9%	-	0,0%
Rondônia	RO	350	0,2%	-	0,0%	-	0,0%
Pernambuco	PE	-	0,0%	763	3,5%	132	0,9%
<b>Total</b>		<b>191.830</b>		<b>21.634</b>		<b>14.106</b>	

Fonte/Elaboração: ABIOVE | Gerência de Economia e Estatística

#### 4.1.2 – Usos dos destilados

Considerando a capacidade instalada de refino de óleo de soja no Brasil e dados de 2019 produzidos pela ABIOVE é possível estimar um total de 6,35 milhões de toneladas por ano (reduzindo 15 dias para manutenção anual das refinarias). Ciente deste volume de produção de óleo refinado anual, é possível estimar que o total de DDOS anual do Brasil seja entre 15.888 e 31.776 toneladas (0,25 – 0,50%). A Tabela 4.3 a seguir apresenta o total de DDOS exportado pelo Brasil em 2019 de todos os tipos.

**Tabela 4.3** – Total de DDOS exportado entre Jan e Set/2020

<b>Código NCM</b>	<b>Descrição NCM</b>	<b>Valor FOB (US\$)</b>	<b>Toneladas</b>
38231100	Ácido esteárico (ácido graxo monocarboxílico industrial)	792700	766
38231200	Ácido oleico (ácido graxo monocarboxílico industrial)	83078	67
38231300	Ácido graxo (gordo) do "tall oil"	29449	13
38231990	Outros ácidos graxos monocarboxílicos industriais e óleos ácidos de refinação	12378337	7.830
<b>Total</b>		<b>\$ 13.283.564</b>	<b>8.676</b>

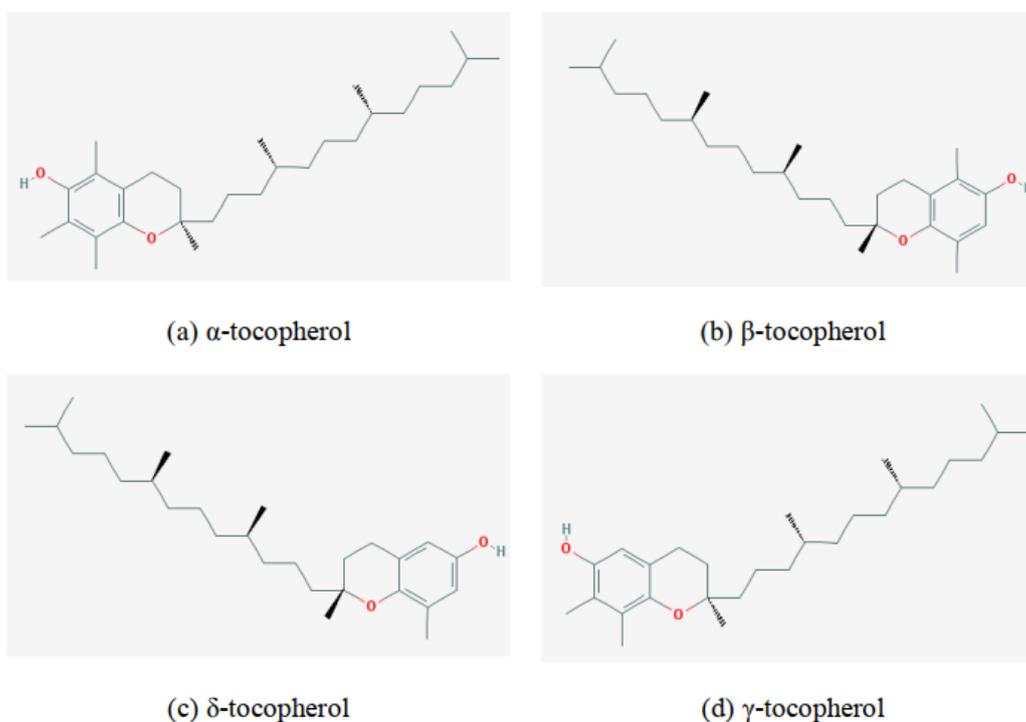
**Fonte:** Ministério do Comércio Exterior. Endereço da consulta: <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral/22253>

Quando o mercado de tocoferol e esterol está forte, o descarte de DDOS é lucrativo, caso contrário, pode ser vendido como estoque de sabão ou pode ser um problema ambiental para descarte. Em alguns países, DDOS são usados em rações para animais e aves (SHERAZI, 2016). Os ácidos graxos livres do DDOS são usados principalmente como aditivos para alimentação animal, agentes fluidificantes para lecitina ou como matéria prima para sabões informa (Torres, 2011) e para a produção de biodiesel afirma (GUNAWAN, et al. 2011). (GUNAWAN, 2009), em seu estudo sobre esqualeno, um dos componentes do DDOS, registra que este biocomposto é um hidrocarboneto com aplicações na indústria de cosméticos como um hidratante natural, que é obtido a partir de óleo de fígado de alguns tubarões de profundidade, por este motivo, existe hoje grande interesse na extração de esqualeno de fontes vegetais devido às preocupações ambientais, incluindo a proteção da vida marinha. Tocoferóis advindos do processamento de óleo de soja também são usados para estabilizar suplementos de lipídios sensíveis à oxidação, como os de óleos marinhos e de outros óleos, tais como germe de aveia, cevada e trigo (SHAHIDI, 2016). A seguir será apresentado os benefícios de cada um dos componentes do DDOS.

### 4.1.3 – Caracterização dos componentes do DDOS

#### Tocoferol

Os tocoferóis, principais componentes do DDOS, constituem-se de um líquido viscoso e amarelo a temperatura ambiente. São solúveis em lipídios e solventes lipofílicos, mas insolúveis em água, o ponto de fusão do isômero  $\alpha$ -tocoferol é  $3^{\circ}\text{C}$ , enquanto, do isômero  $\gamma$  tocoferol está entre  $-3$  e  $-2^{\circ}\text{C}$  (MARTINS, et al. 2006<sup>a</sup>). Os tocoferóis são facilmente oxidados na presença de calor, luz, metais e álcalis. As Figuras 4.1 a), b), c) e d) apresentam os isômeros de tocoferol.



**Figuras 4.1 a), b), c) e d):** Isômeros de Tocoferol. **Fonte:** Tocopherols. Source: National Center for Biotechnology Information (2016l, 2016m, 2016n, 2016o). Fonte: Pretto (2016).

O tocoferol, maior constituinte da Vitamina E, é um antioxidante lipídico natural solúvel em lipídeo, eficiente em comparação a outros naturais, a principal membrana antioxidante nas células dos mamíferos, evita a oxidação da vitamina A e  $\beta$ -caroteno e são ácidos graxos essenciais que pode minimizar os riscos de doenças como câncer, doenças cardiovascular e catarata (ITO et al. 2007). LIU et al. (2008) registram que a atividade biológica dos tocoferóis se deve à sua capacidade antioxidante contra a peroxidação lipídica nas membranas biológicas, pois seus compostos são capazes de eliminar os radicais peroxil da sua cadeia de propagação.

Antioxidantes como a vitamina E atuam para proteger as células contra os efeitos dos radicais livres, que são potencialmente prejudiciais subprodutos do metabolismo energético. Os radicais livres podem danificar as células e podem contribuir para o desenvolvimento de câncer e doenças cardiovasculares. A vitamina E também demonstrou desempenhar um papel na função de imunidade, no reparo do DNA e em outros processos metabólicos (GUNAWAN, et al. 2009). O tocoferol é um produto com maior interesse no DDOS devido ao alto valor agregado por suas atividades nutracêuticas (SHAO et al. 2007). Shahidi et al. 2016, realizaram uma excelente pesquisa sobre os benefícios, como regulação da expressão gênica, transdução de sinal e modulação das funções celulares, prevenção de certos tipos de câncer, doenças cardíacas e outras doenças crônicas, do uso de Tocoferóis e Tocotrienol em dietas emergentes.

A maior quantidade de Vitamina E natural é obtida durante o refino de óleos vegetais, principalmente óleo de soja e o alfa-tocoferol é extraído e isolado diretamente da fonte vegetal, sem modificações (JENSEN et al. 2007), sendo um material termo sensível (ITO et al. 2007) e volátil (DÍAZ et al. 2011). Ao escrever uma revisão sobre: Oleogel em alimentos, aplicações atuais e potenciais, PUSCAS et al. (2020) avaliou um experimento onde resultados mostraram degradação mínima de tocoferol em oleogéis vegetais quando submetido a processamento térmico e armazenamento.

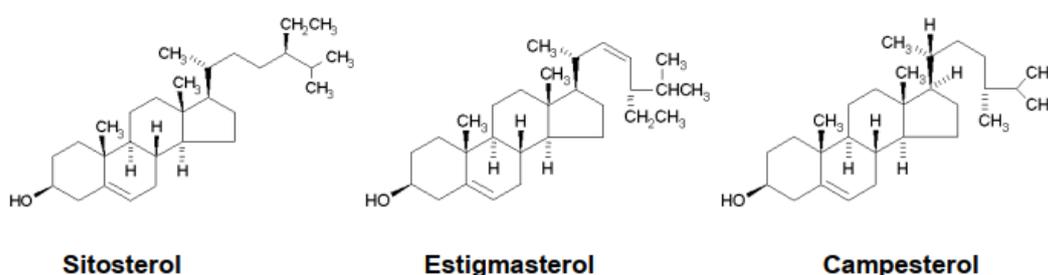
### **Fitoesteróis**

Ubhayasekera (2009), afirma que o refino completo de óleos vegetais acarreta em uma perda variável de fitosterol no óleo refinado, variando de 10 a 70%, pois alguns dos esteróis podem ser oxidados durante as etapas de processamento, como aquecimento, desgomagem, neutralização, branqueamento e desodorização. De acordo com (Preto, 2016), os fitoesteróis são esteróis em vegetais e possuem estrutura semelhantes aos esteróis de origem animal. Os principais fitoesteróis presentes soja são  $\beta$ -sitosteróis, seguidos de campesterol, estigmasterol,  $\Delta$ 5-avenasterol,  $\Delta$ 5-estigmasterol e  $\Delta$ 7-avenasterol. Os fitoesteróis são membros da família “triterpeno” de produtos naturais. Os fitoestanóis são um subgrupo totalmente saturado de fitoesteróis (Gunawan, 2011).

Tanto os fitoestanóis quanto os fitoesteróis são considerados muito eficazes na redução do colesterol sérico da lipoproteína de baixa densidade. A vitamina E e os esteróis também são considerados como componentes para a síntese de hormônios e drogas corticóides. O uso de estigmasterol foi relatado na preparação de corticóides e progesterona enquanto o sitosteról é usado para a produção de estrogênios, contraceptivos, diuréticos e

hormônios masculinos. Devido à capacidade fisiológica dos fitoesteróis, os mesmos são usados em diversos alimentos funcionais, como margarina misturada com ésteres de esteril, óleos para salada e molhos com esteróis adicionados (Sherazi, 2016).

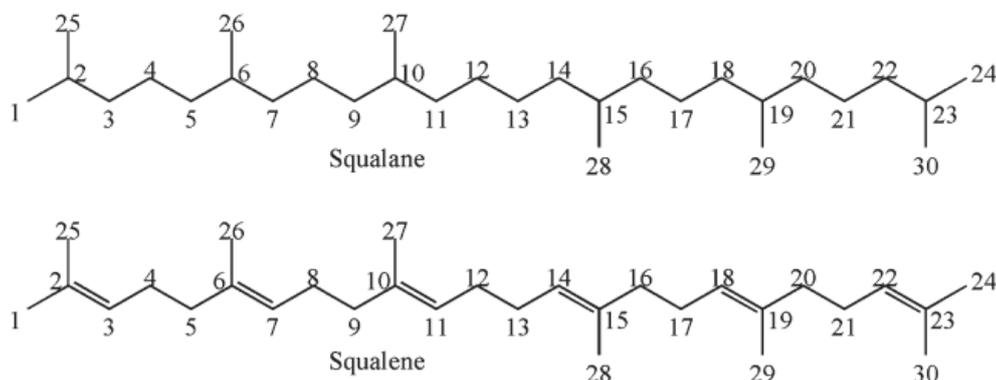
Ao realizar uma revisão bibliográfica sobre a aplicação de Óleo em alimentos, tendência emergente da pesquisa deste produto, (Puscas, 2020), documentou que a interação entre monoglicerídeos e fitoesteróis apresentou um sinergismo e um comportamento de cristalização modificado, levando a uma forte formação de rede, valores mais altos de dureza e força de gel; altos valores de módulo de armazenamento foram obtidos em comparação com o produto estruturado apenas com monoglicerídeos. Abaixo a **Figura 4.2** apresenta as cadeias de fitoesteróis.



**Figura 4.2:** Cadeias de fitoesteróis. **Fonte:** (MARTINS, et al. 2006<sup>a</sup>)

### Esqualeno.

Esqualeno é um importante hidrocarboneto linear e abundantemente encontrado em quase todos os tipos de destilado da desodorização de óleo vegetal. É amplamente utilizado como umidificante em cosméticos e na biossíntese de colesterol. A hidrogenação do esqualeno fornece outro produto importante conhecido como esqualeno que não é submetido à autoxidação. Ambos, o Esqualano e Esqualeno ao serem metabolizados possuem um grande potencial para serem usados em estudos toxicológicos. Devido à sua livre capacidade de fluxo do óleo, o 26squaleno tem várias aplicações, tais como: lubrificante de pele, farmacêuticas ou transportador de drogas lipofílicas. Emulsões destes dois componentes são utilizadas em vacinas contra o câncer humano pelo fato de sua resposta ser imune a atividade antitumoral. Nos Estados Unidos, a ingestão diária média de esqualeno é de cerca de 30 mg por dia por pessoa (Sherazi, 2016; Gunawan, 2011; Tarhan, 2019). A figura 4.4 apresenta as cadeias carbônicas destes componentes do DDOS. A Figura 4.3 a seguir apresenta as estruturas destes componentes.



**Figura 4.3:** Estruturas de Esqueno e Esqualano. **Fonte:** (GUNAWAN, et al. 2011)

#### 4.1.4 – Produto para aplicações industriais

Shi et al. (2019), realizou a quantificação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) e ésteres de ácido ftálico em destilados da desodorização obtidos a partir de óleos de soja, colza, milho e farelo de arroz, analisando dezesseis PAHs e sete destes foram individualmente calculados. Os PAHs foram encontrados em todas as amostras e as concentrações de PAH4 variaram entre 55,58 e 966,40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ . PAH4 é a sigla da análise de varredura em laboratório para benzo-a-pireno, benzo-antraceno, benzo-fluoranteno e criseno. No Brasil não existe legislação para estes componentes em alimentos, mas na Europa está estabelecido o limite de 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$  para benzo (a) pireno e 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$  para o total dos 4 hidrocarbonetos nos alimentos conforme a Diretiva No 835/2011 de 19 de agosto de 2011.

Fica caracterizado que o DDOS é um produto industrial enquanto não for purificado para a separação de seus valiosos componentes.

## 4.2 – MATERIAL E MÉTODOS

### 4.2.1 – Amostragem

As amostras de destilados do projeto foram coletadas diretamente dos veículos amostrados entre os meses de agosto de 2019 e fevereiro de 2020, em frascos de polietileno âmbar de 250ml, marca Nalgon, modelo nº 2320 e refrigeradas a 0°C até o momento das análises em laboratório. As análises foram realizadas em até 72 horas após as coletas das amostras. Para preservar a confidencialidade da empresa que disponibilizou as instalações para pesquisa, os dados das amostras recebidas foram codificados com as a) datas de descarregamento na fábrica e a b) placa do veículo. Estas informações são apresentadas no Anexo I, nas Tabela 1 e Tabela 2.

O DDOS foi recebido em veículos ISOTanques, como foto da figura abaixo, ou em veículos com tanques serpentinados devido sua característica físico química, o DDOS pode cristalizar e ficar retido dentro do tanque. A foto 4.4 a seguir apresenta um modelo de veículo ISOTanque com sistema de serpentinas para manter a conservação do produto durante o transporte.



**Foto 4.4:** Veículo ISOTanque para transporte de DDOS. **Fonte** Própria.

#### 4.2.2 – Cromatografia

Para a realização das análises desta pesquisa foi utilizado um cromatógrafo Agilent a gás, coluna Agilent DB-5HT (30 m x 0.25 mm x 0.1µm) e métodos oficiais AOCS Ce 3 74 (2017) e Ce 7-87. As análises foram realizadas em amostras coletadas no processo conforme item 4.2.1. Além das amostras dos veículos foram realizadas leituras de amostras de valor conhecido de 5% e 20% de tocoferol, desta forma, o processo é validado sem a necessidade de realizar análises em triplicatas de todas as amostras. Para obtenção do índice de Acidez foi utilizado a norma AOCS Cd 3d-63. Para obtenção do resultado de umidade foi utilizado a norma AOCS Cd 2c-25. Todos os métodos oficiais pela re-aprovação e revisão de 2017.

#### 4.2.3 – Caracterização do processo gerador do DDOS pesquisado

As duas refinarias geradoras do DDOS pesquisado estão localizadas respectivamente nos estados do Mato Grosso do sul e Mato Grosso. Ambas as refinarias possuem processo físico de refino de óleo de soja na etapa de degomagem do óleo bruto de soja com enzimas PLA (fosfolipase A). Ambas as refinarias possuem coluna de destilação acopladas de um *double scrubber* com duas câmaras, permitindo que o DDOS seja condensado na parte da “câmara fria” do *scrubber* e destinado ao tanque de armazenagem para futuro envio aos Clientes, enquanto o DDOS com maior teor de óleo neutro, composto majoritariamente por mono-di-tri-acilglicéridos, seja retornado ao processo de destilação por meio da “câmara quente” em circuito fechado. Para possibilitar a comparação dos resultados entre o refino físico e químico, é apresentado na Tabela 4.4 os resultados da caracterização do veículo placa DVT-8949 de 31/08/2019 com 29.940kg de DDOS proveniente de refino químico de uma fábrica do estado da Bahia.

**Tabela 4.4** – DDOS de Refino Químico – Origem Bahia

Identificação	Acidez (%)	Umid. (%)	Tocoferol (%)	Ácidos Graxos (%)	MAG (%)	Esqualeno (%)	Esteróis (%)	DAG (%)	Esteril Ésteres (%)	TAG (%)
<b>Data:</b> 31/08/2019 <b>Placa:</b> DVT8949	49,35	0,12	7,4470	29,2942	1,7564	1,6834	5,7551	1,9763	1,3388	15,7150

**Fonte:** Autor

### 4.3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 4.5 abaixo apresenta os resultados médios os resultados dos componentes do DDOS de uma fábrica no estado Mato Grosso do Sul e respectivo desvio padrão do conjunto de amostras. Os resultados de todos os veículos analisados são apresentados no Anexo I – Tabela 1. O DDOS possui um teor de ácidos graxos livres acima de 70%, o que caracteriza que o processo foi realizado por refino físico.

Tabela 4.5: Refino Físico - Mato Grosso do Sul

Identificação	Acidez (%)	Umid. (%)	Tocofe-rol (%)	Ácidos Graxos (%)	MAG (%)	Esqua-leno (%)	Esteróis (%)	DAG (%)	Esteril Ésteres (%)	TAG (%)
Média	91,97 ±2,90	0,12 ±0,08	2,4246 ±0,42	77,2644 ±7,56	0,4384 ±0,22	0,4414 ±0,13	0,5542 ±0,36	1,1622± 0,53	1,6651± 0,98	1,1762± 0,88

Fonte: Autor.

Embora o teor de tocoferol seja baixo quando comparado a uma refinaria de processo químico, é possível extrair uma quantidade significativa de tocoferol dos ácidos graxos disponíveis, devido a menor quantidade de acilglicerídios neste DDOS. A Soma dos compostos está em torno de 85%, pois nesta caracterização não está quantificados os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, nem pesticidas e outras contaminantes.

A Tabela 4.6 abaixo apresenta os resultados médios encontrados no DDOS da refinaria de Mato Grosso e respectivo desvio padrão do conjunto de amostras. Os resultados de todos os veículos analisados são apresentados no Anexo I – Tabela 2.

Tabela 4.6 – Refino Físico - Mato Grosso

Identificação	Acidez (%)	Umid. (%)	Tocofe-rol (%)	Ácidos Graxos (%)	MAG (%)	Esqua-leno (%)	Esteróis (%)	DAG (%)	Esteril Ésteres (%)	TAG (%)
Média	87,90 ±3,03	0,14 ±0,13	3,8983 ±1,02	73,8130 ±6,01	1,5171 ±0,35	0,7031 ±0,32	3,2315 ±0,89	0,7223 ±0,33	0,8136 ±0,50	0,4283 ±0,35

Fonte: Autor.

Ao comparar os resultados das duas refinarias apresentados no quadro 4.3.3 abaixo, a refinaria de MT apresenta um DDOS com teor de tocoferol 1,47 superior a MS. Isto é

possível porque este produto apresentou 0,11 menos óleo neutro em média e menor índice de acidez. A composição proximal deste destilado é melhor do que da refinaria do MS para concentração de tocoferol pois o mesmo possui uma relação alta de esteróis.

#### **4.3.1 – Caracterização – Resultados de tocoferol**

BENITES et al. 2009 encontrou 53,8% de ácidos graxos e 10,44% de teor total de tocoferol em sua pesquisa sobre DDOS originado em um fábrica de Mairinque/SP. Este produto tem característica de refino químico. Embora os valores não estejam tão próximos ao produto da fábrica da Bahia caracterizado nesta pesquisa, ambos os resultados possuem menor teor de ácido graxo e maior teor de tocoferol do que o produto originado em uma refinaria de processo físico. Gunawan, et al. (2009) apresenta a composição típica de tocoferol em SODD de origem de refino químico e sua variação ficou entre 6,40% e 18,01% nas pesquisas consultadas em sua revisão. Por outro lado, a composição típica de tocoferol em SODD de origem de refino físico variou em 7,51% e 8,97% nas duas pesquisas catalogadas.

Estes resultados estão próximos dos encontrados nesta pesquisa e a divergência, para menor no teor de tocoferol, é explicada por um motivo principal: o produto da pesquisa de Gunawan não foi originado em uma refinaria física que possuísse um desodorizador acoplado com um equipamento desenvolvido nos últimos 5 anos pela empresa Alfa Laval, conhecido como “*Double Scrubber*”, instalados nas duas refinarias deste trabalho.

Torres, et al (2011) informaram em sua revisão que os ácidos graxos e outros materiais, são condensados pelo contato com destilado reciclado e resfriado na seção de lavagem por vapor. Esta seção possui o nome técnico de “scrubber” e até o momento da pesquisa de Gunawan, não havia scrubber com duas câmaras (quente e fria) para venda no mercado e instalado nas refinarias. Esta lavagem por vapor composta por duas câmaras permite a refinaria produzir um DDOS com menor teor de tocoferol, porém com uma composição de ácido graxos com menor teor de óleo neutro. O óleo neutro é a soma da composição de MAG, DAG e TAG e quanto menor o teor total destes componentes no DDOS, maior é a possibilidade de concentração de tocoferol numa etapa posterior, informa MARQUES et al. 2013.

Outro ponto importante a ser observado em relação ao teor de tocoferol entre o refino físico e químico é a perda significativa do teor total de tocoferol na faixa de 25% -35% com origem tecnológica e / ou química, apontou Torres, et al (2011). Isto porque as fábricas de refino químico possuem uma etapa preliminar de neutralização (SHERAZI et al. 2016) e

retiram parte da acidez do óleo nesta etapa. Desta forma, podem operar o processo de desodorização em temperaturas próximas de 230°C. Por outro lado, refinaria com processo de refino físico operam a desodorização em temperaturas próximas de 250°C e geram um DDOS com menor teor total de tocoferol devido a degradação termal do mesmo nesta etapa.

#### **4.3.2 – Caracterização – Resultados de ácidos graxos e outros componentes.**

O teor total da composição de ácidos graxos encontrado nas três refinarias está dentro da variação verificada por Sherazi et al. (2016) e Gunawan, et al. (2009). Embora o teor de ácidos graxos esteja próximo, este componente nesta pesquisa possui um teor menor de acilgliceróis. O teor de esqualeno é comparável as pesquisas mencionadas e os demais componentes não são comparáveis por estarem subclassificações em teores não relacionados.

#### **4.4 – CONCLUSÃO**

Foi possível comparar os resultados encontrados deste trabalho com as publicações acadêmicas e constatar que existe uma convergência da pesquisa realizada dentro da academia com os resultados e aplicações encontrados na indústria.

Conclui-se que o DDOS produzidos nas refinarias do Brasil pode ser um produto com alto valor agregado para a cadeia de alimentação com grandes possibilidades de concentrar os componentes nutricionais e transformar produto industrial resultante em um produto para consumo humano.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIOVE. Estatística Mensal - Soja e Derivados 2019/2020. São Paulo: Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais, 2020. Disponível em: <<http://www.abiove.com.br>>

A.O.C.S. Official Methods and Recommended Practices of the AOCS, the 2020 Additions and Revisions are included in the 7th Edition, 2nd Printing. ISBN: 978-1-630670-60-3

BENITES, C. I.; CHONCA, V. O. C.; REIS, S. M. P. M; DE OLIVEIRRA, O. C. **Physiochemical characterization of soybean oil deodorizer distillate**. Chemical Engineering Transactions Journal, v. 17, p. 903-908, 2009.

BRASIL, Ministério da Economia. Estatísticas do Comercio Exterior. 2020. Disponível em: <http://www.mdic.gov.br/comercio-exterior/estatisticas-de-comercio-exterior/comex-vis/frame-ppe>

DÍAZ-TOVAR, CARLOS-AXEL; GANI, RAFIQUL; SARUP, BENT. **Lipid technology: Property prediction and process design/analysis in the edible oil and biodiesel industries**. Fluid Phase Equilibria, v. 302, n. 1-2, p. 284-293, 2011.

GUNAWAN, SETIYO; JU, YI-HSU. **Vegetable oil deodorizer distillate: characterization, utilization and analysis**. Separation & Purification Reviews, v. 38, n. 3, p. 207-241, 2009.

ITO, VANESSA M., BATISTELLA, CÉSAR B., MACIEL, MARIA R. W., FILHO, RUBENS M.. **Optimization of tocopherol concentration process from soybean oil deodorized distillate using response surface methodology**. In: Applied Biochemistry and Biotechnology. Humana Press, p. 885-896. 2007

JENSEN, SØREN KROGH; LAURIDSEN, CHARLOTTE.  **$\alpha$ -Tocopherol stereoisomers**. Vitamins & Hormones, v. 76, p. 281-308, 2007.

LIU, D.; JOHN S.; LUIDY RODRÍGUEZ POSADA; YUKIO KAKUDA; SOPHIA JUN XUE. **Separating tocotrienols from palm oil by molecular distillation**. *Food reviews international*, v. 24, n. 4, p. 376-391, 2008.

MARQUES DE L., DANILO; SARUP, BENT. **De-acidification of fats and oils**. European Patent Application. Applicant: Alfa Laval Corporate AB 221 00 Lund (SE). Bulletin 2013/22. Number: EP 2597142A1. Date of publication: 29.05.2013.

MARTINS, P. F. **Estudos e experimentos para a concentração de tocoferóis e fitoesteróis por meio da destilação molecular**. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Tese (Doutorado). 2006-a.

PUŞCAŞ, Andreea et al. **Oleogels in food: a review of current and potential applications**. *Foods*, v. 9, n. 1, p. 70, 2020.

Shahidi, F., & De Camargo, A. C. (2016). **Tocopherols and tocotrienols in common and emerging dietary sources: Occurrence, applications, and health benefits**. *International journal of molecular sciences*, 17(10), 1745.

Shi, L., Zheng, L., Liu, R., Chang, M., Huang, J., Jin, Q., & Wang, X. (2019). **Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in deodorizer distillates obtained from soybean, rapeseed, corn and rice bran oils**. *Food chemistry*, 275, 206-213.

SHAO, P.; JIANG, S. T.; YING, Y. J. **Optimization of molecular distillation for recovery of tocopherol from rapeseed oil deodorizer distillate using response surface and artificial neural network models**. *Food and Bioproducts Processing*, v. 85, n. 2, p. 85-92, 2007.

SHERAZI, S. T. H.; SIRAJUDDIN, SARFARAZ A. M. **Vegetable oil deodorizer distillate: a rich source of the natural bioactive components**. *Journal of oleo science*, V.65, n.12, p. 957-966. 2016.

TORRES, Carlos F.; TORRELO, Guzmán; REGLERO, Guillermo. **Extraction and Enzymatic Modification of Functional Lipids from Soybean Oil Deodorizer Distillate.** In Krezhova D.: Recent Trends for Enhancing the Diversity and Quality of Soybean Products. Editor: IntechOpen, p. 447 -482., 2011.

## 5 - CAPÍTULO II

### OS DESAFIOS DA DESTILAÇÃO MOLECULAR EM PROCESSO INDUSTRIAL

#### RESUMO

A concentração de tocoferóis em destilado da desodorização de óleo de soja é um tema largamente pesquisado na academia, devido à grande quantidade de componentes antioxidantes presentes neste produto. Entretanto, pesquisas sobre a utilização dos estudos em escala industrial permanecem escassos. Este trabalho visa demonstrar os resultados encontrados em um concentrador industrial instalado em uma empresa no estado de Goiás, Brasil. Foram avaliados os resultados de produção, análises de laboratório, informações de processos, de matéria prima e produtos acabados durante o período de 03/07/19 a 14/02/2020. O equipamento patentado pela empresa Alfa Laval possui duas câmaras de destilação e duas correntes de saída do produto destilado. Uma para o produto concentrado de tocoferol e outra para o produto concentrado de ácido graxo. A vazão média de produção de destilado foi de 1.244,84kg/h (corrente de entrada), 1.039,14kg/h (corrente ácido graxo) e 208,54kg/h (corrente tocoferol). A temperatura de entrada do concentrador obteve resultado médio de 149,63°C, temperatura da coluna de 224,56°C e vácuo médio de 1,34mbar. O resultado médio de teor de tocoferol foi de 2,9971% para o destilado entrada e 15,7929% para a corrente de destilado concentrado. O resultado médio para o teor de ácido graxo foi de 76,6125% para o destilado entrada (matéria prima) e 89,4235% para a corrente de destilado concentrado, 1,16 vezes o produto de entrada. Conclui-se com os resultados encontrados nesta pesquisa que é possível calcular a concentração de tocoferol e rendimento do equipamento por meio de comparação das análises de balanço de massa, gráficos do PLC e análises de cromatografia encontrados com os valores de referência projetados e fornecidos pelo fabricante.

**Palavras chaves:** destilação molecular, Alfa Laval, de-acidificação, *double scrubber*.

## ABSTRACT

The tocopherols concentration in soy oil deodorization distillate (SODD) is a topic widely researched in academia, due to the large amount of antioxidant components present in this product. Meantime, research about the use of studies on an industrial scale remains scarce. This work aims to demonstrate the results found in an industrial concentrator installed in a company in the state of Goiás, Brazil. The results of production, laboratory analyzes, information about processes, raw materials and finished products were evaluated during the period from 07/03/19 to 02/14/2020. The equipment patented by the company Alfa Laval has two distillation chambers and two outlets for the distilled product. One for concentrated tocopherol product and one for the concentrated fatty acid product. The average flow of distillate production was 1,244.84kg / h (inlet stream), 1,039.14kg / h (fatty acid stream) and 208.54kg / h (tocopherol stream). The inlet temperature of the concentrator obtained an average result of 149.63°C, column temperature of 224.56°C and an average vacuum of 1.34mbar. The average result of tocopherol content was 2.9971% for the incoming distillate and 15.7929% for the concentrated distillate stream. The average result for the fatty acid content was 76.6125% for the incoming distillate (raw material) and 89.4235% for the concentrated distillate stream, 1.16 times the incoming product. It is concluded with the results found in this research that it is possible to calculate the tocopherol concentration and equipment yields by comparing the mass balance analysis, PLC graphs and chromatography analysis found with the reference values projected and provided by the manufacturer.

**Keywords:** molecular distillation, Alfa Laval, de-acidification, double scrubber.

## 5.1 – INTRODUÇÃO

O processo de concentração de tocoferóis em escala industrial é mais complexo do que em laboratório universitário, onde os fatores como temperatura, vácuo, vazão, qualidade do destilado de entrada são melhores controladas e podem ser variados na pesquisa. No processo industrial temos a qualidade do vapor fornecido pela caldeira que pode variar no processo, a possibilidade de diversos operadores em escalas de revezamento operarem o equipamento, as variáveis relativas ao caldeira auxiliar, variações no sistema de vácuo, alta variabilidade no destilado de entrada, quando este por ser obtido de refinarias químicas ou físicas, variações na qualidade do produto armazenado, mistura de produtos de mais de um fornecedor, variações na energia fornecida pela concessionária que pode impactar nos motores e bombas instaladas no equipamento, paradas programadas e não programadas para manutenção nos equipamentos, processo de “*start-up*” e paradas.

Embora o processo industrial tenha uma gama significativa de variáveis, não significa que os resultados obtidos por meio destas não possam ser avaliados, controlados e melhorados. Este trabalho visa apresentar as 4 formas principais de avaliação da concentração de tocoferol utilizadas pela empresa para produzir resultados consistentes: a) balanço de massa das vazões processadas e condições do processo; b) avaliação dos gráficos produzidos pelo sistema de controle de processo (PLC) de todos os sensores instalados no sistema, c) resultados de cromatografia emitidos pelo laboratório e d) comparação com as referências informadas pelo fabricante Alfa Laval.

## 5.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 5.2.1 – DDOS

O destilado da desodorização de óleo de soja avaliado na pesquisa foi produzido em refinaria física, com sistema de desodorização adicionado de um “double scrubber” para melhor recuperação de ácidos graxos no destilado conforme modelo abaixo apresentado na Figura 5.1.



**Foto 5.1:** Desodorizador (equipamento inferior apresentado a direita na foto) fabricante Alfa Laval com capacidade de produção nominal de 600 toneladas/dia, acoplado com um “double scrubber” (equipamento superior à direita na foto) para melhor aproveitamento de ácido graxos. Concentrador Tocoboost® do fabricante Alfa Laval (equipamento inferior apresentado a esquerda da foto). Fonte: **Autor**.

### 5.2.1.1 – Composição proximal do DDOS

O DDOS inicial avaliado na pesquisa possui uma caracterização físico-química abaixo na tabela 5.2 abaixo. Os métodos utilizados para obtenção dos resultados foram os oficiais da Sociedade Americana dos Químicos de Óleo (American Oil Chemists' Society) conforme terceira coluna a direita deste quadro.

**Tabela 5.2 – Caracterização do DDOS**

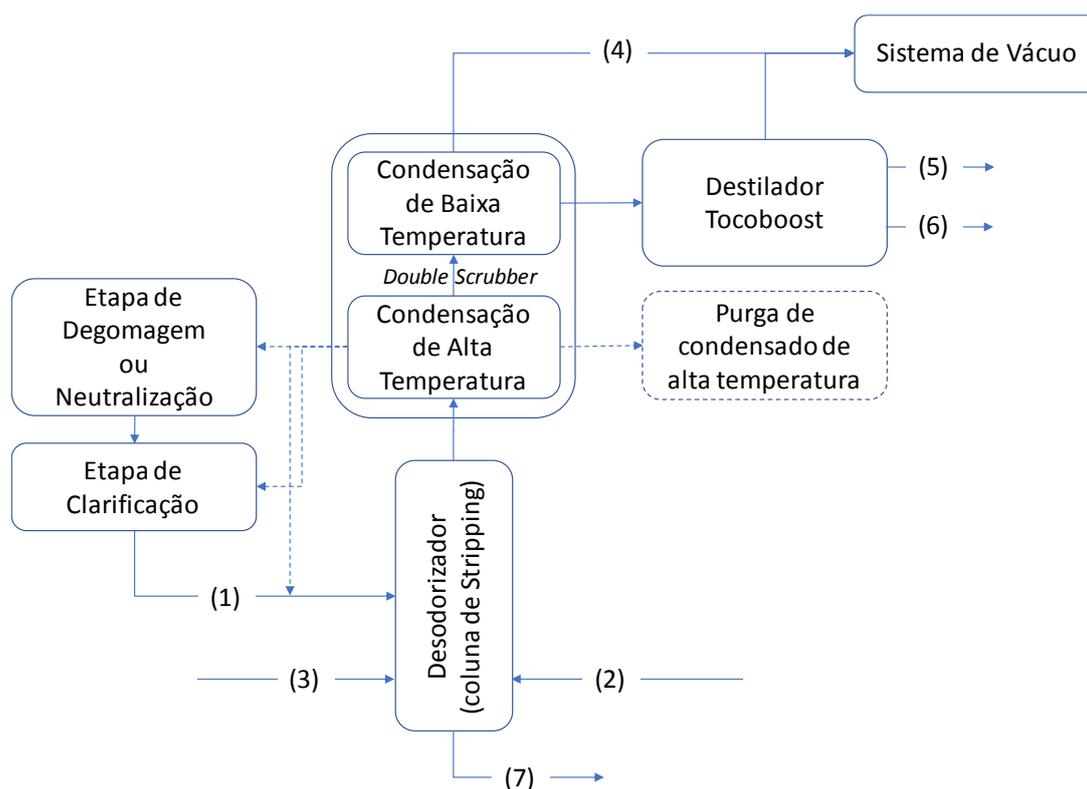
Parâmetro	Valor	Método
Aspecto (> 30°C)	Líquido transparente	Inspeção Visual
Aspecto (25°C)	Líquido pastoso	Inspeção Visual
Ácido Esteárico, C18:0	3,94%	AOCS Cd 8-53
Ácido Linoleico, C18:2	51,00%	AOCS Cd 8-53
Ácido Linolênico, C18:3	5,96%	AOCS Cd 8-53
Ácido Oleico, C18:1	22,00%	AOCS Cd 8-53
Ácido Palmítico, C16:0	15,00%	AOCS Cd 8-53
Outros Ácidos Graxos	2,10%	AOCS Cd 8-53
Determinação de Cor Gardner	17,01	AOCS Td 1a-64
Índice de Acidez	122,82%	AOCS Te 1a-64
Índice de Iodo (Wijs)	119,69	AOCS Cd 1d-92
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	206,65	AOCS Cd 3b-76
Matéria insaponificável (g/100g)	1,01	AOCS Ca 6b-53

Fonte. Autor

### 5.2.2 - Concentrador Tocoboost®

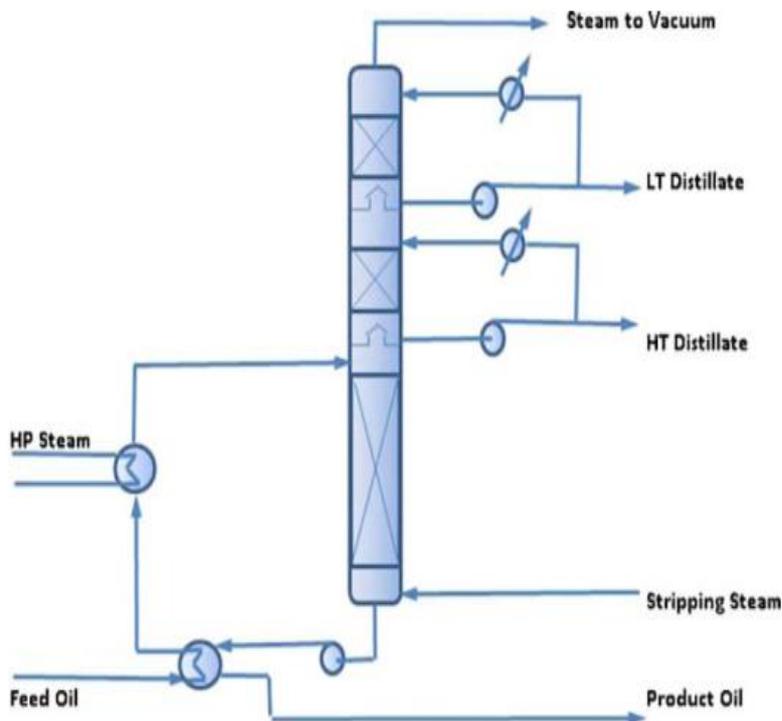
O concentrado Tocoboost® é um equipamento patenteado pela empresa Alfa Laval sob número EP 2 597 142 A1 – “*De-acidification of fats and oils*” com objetivo de recuperar micronutrientes com perda mínima em fluxos enriquecidos e aumentar a pureza do fluxo de ácido graxo. A figura 5.2. abaixo apresenta o conceito do concentrador dividida em etapas. Etapa 1 (desodorizador): a) uma corrente de alimentação oleosa clarificada (1) é alimentada a uma coluna de extração a vácuo juntamente com o vapor de extração (2) e vazamento de ar (3). Na coluna de extração por vapor a vácuo (desodorizador), os ácidos graxos, micronutrientes juntamente com outros voláteis e óleos neutros são removidos e transferido para uma zona de condensação de alta temperatura. Etapa 2 (Câmara de Alta temperatura do Scrubber): b) na zona de condensação de alta temperatura, os óleos neutros são condensados da fase de vapor. Os óleos neutros condensados são retidos e enviados de volta para a coluna de decapagem direta ou indiretamente por meio de operações a montante, como para uma operação de branqueamento e / ou para uma operação de degomagem / neutralização.

Opcionalmente, um fluxo de purga do condensado do circuito de condensação de alta temperatura pode ser retirado conforme indicado com a linha tracejada. A partir da coluna de remoção de vapor a vácuo, um fluxo de óleo neutro 7 recuperado como produto (óleo refinado de soja desodorizado). Etapa 3 (Câmara de baixa temperatura do Scrubber): c) o vapor de decapagem, ácidos graxos voláteis, micronutrientes juntamente com outros voláteis podem passar para uma zona de condensação fria. Na zona de condensação fria, os ácidos graxos voláteis, micronutrientes juntamente com outros voláteis são condensados (DDOS). Um fluxo 4 de vapor, gases não condensáveis, juntamente com vestígios de ácidos graxos e outros vapores de hidrocarbonetos mais leves são permitidos para continuar para o sistema de vácuo. Etapa 4 (Destilador Tocoboost®): d) o condensado (DDOS) de ácidos graxos voláteis, micronutrientes juntamente com outros voláteis é transferido para uma seção de destilação na etapa (Tocoboost®) para separar o condensado em uma corrente de produto rico em ácido graxo 5 (corrente ácido graxo), uma corrente residual 4 de vapor, gases não condensáveis juntamente com traços de ácidos graxos e outros vapores de hidrocarbonetos mais leves e um fluxo enriquecido em micronutrientes 6 (corrente tocoferol). O fluxo residual 4 de vapor, gases não condensáveis juntamente com vestígios de ácidos graxos e outros mais leves, os vapores de hidrocarbonetos, podem continuar para o sistema de vácuo. e) a operação de destilação (Tocoboost®) a vácuo é selecionada a partir do grupo que consiste em destilação de caminho curto, evaporadores de filme limpo, operações de flash a vácuo, colunas de destilação de múltiplos estágios contracorrente. f) a operação de destilação a vácuo na etapa (Tocoboost®) pode operar dentro de uma faixa de pressão de cerca de 0,001 a cerca de 10mbar, mais preferencialmente de cerca de 2 a cerca de 5mbar. g) a zona de condensação de alta temperatura na etapa, (dentro do Tocoboost®) opera em recirculação dentro da faixa de cerca de 150 a cerca de 230°C, de preferência a uma temperatura dentro da faixa de cerca de 180 a cerca de 210 ° C. h) a zona de condensação de temperatura fria na etapa (dentro do Tocoboost®) opera em recirculação a uma temperatura dentro da faixa de cerca de 25 a cerca de 80 °C, de preferência de cerca de 40 a cerca de 60 °C. A Figura 5.2 apresenta o conceito da patente da empresa Alfa Laval acima descrito sendo empregado no equipamento avaliado da empresa pesquisada.



**Figura 5.2:** Fluxograma conceito da patente do sistema de concentração de tocoferóis. Desodorizador (Etapa 1); Câmara de Alta temperatura do *Scrubber* (Etapa 2); Câmara de baixa temperatura do *Scrubber* (Etapa 3) e Destilador Tocoboost® (Etapa 4). **Fonte:** Patente EP 2 597 142 A1, adaptado pelo autor.

O equipamento Tocoboost® possui ainda o conceito de “*double scrubber*”, apresentado no item “Concentrador Tocoboost®” da figura 5.2 acima, onde há duas zonas de trabalho que operam em loop, concentrando o destilado em duas correntes distintas: concentrado de tocoferol (na corrente inferior) e concentrado de ácidos graxos (na corrente superior). A base deste conceito está no peso molecular das cadeias de ácidos graxos próximos apresentado na Figura 5.3 originais do fabricante abaixo. O DDOS é alimentado na corrente (*Feed Oil*) e aquecido de vapor (*HP Steam*) antes de entrar no equipamento. Vapor de decapagem (*stripping steam*) é alimento na parte inferior do equipamento e retirado no vácuo (*steam to vacuum*) na parte superior. O equipamento possui dois loops de recirculação, sendo um para concentração de tocoferol (*High Tocopherol distillate*), e outra para concentração de ácidos graxos (*Low Tocopherol Distillate*).



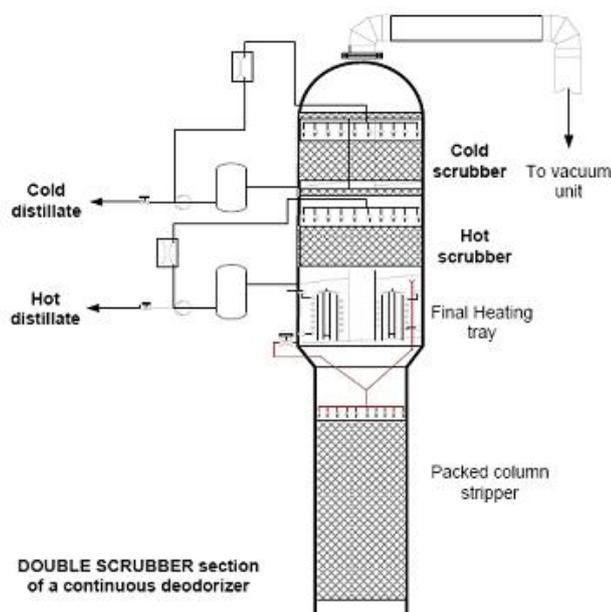
**Figura 5.3:** Esquema do conceito do Tocoboost. **Fonte:** DÍAZ et al. 2011.

Para esta pesquisa, o equipamento Tocoboost foi configurado com os seguintes parâmetros médios: vazão de entrada (FT-5606) em 1.250kg/hora; vazão de recirculação destilado concentrado tocoferol (FT-5910) em 30kg/hora; temperatura de entrada de destilado (TT-05907) em 150°C; temperatura de saída Tocoboost (TT-5910) em 224°C; vácuo entrada (PT-5910C) em 1,34mbar e vácuo saída (PT-5910A) em 1,2mbar. FT, TT e PT são siglas dos TAGs (identificação da empresa) dos equipamentos de medição da empresa.

### 5.2.3 – Double Scrubber

O Scrubber é uma coluna de destilação empacotada, estruturada e altamente eficiente para condensar e recuperar ácidos graxos livres (FFA) e outros voláteis do processo de desodorização e para evitar o transporte desses materiais para o sistema de vácuo. O destilado de ácido graxo resfriado é bombeado para um distribuidor de gravidade ou bicos de pulverização localizados no topo da embalagem estruturada. O destilado flui pela embalagem estruturada como uma camada fina. Ao mesmo tempo, os vapores do destilado da coluna de desodorização viajam em um fluxo contracorrente para o destilado resfriado. Desta forma, os vapores da seção de remoção da coluna de desodorização são condensados

e coletados para posterior resfriamento, recirculação e drenagem. Um recheio de malha de arame está localizado na parte superior do purificador para evitar que pequenas gotículas de matéria mais densa restantes entrem no sistema de vácuo. A Figura 5.4 abaixo apresenta a função do scrubber neste projeto da Alfa Laval, que é realizar a separação do DDOS concentrado de micronutrientes do DDOS concentrado com óleo neutro. A corrente concentrada de micronutrientes é direcionada para os tanques de destilado. A corrente concentrada de óleo neutro é destinada de volta para o sistema de desodorização aumentando desta forma o volume de produção.



**Figura 5.4:** “double Scrubber” para condensação seletiva de FFA e tocoferóis. **Fonte:** <https://lipidlibrary.aocs.org>

A foto 5.5.a) abaixo apresenta um equipamento *scrubber*, modelo Alfa Laval SoftColumn™, instalado em um cliente similar ao da empresa pesquisada. A foto 5.5.b) apresenta um recheio, tecnologia de empacotamento estruturado, que utiliza uma grande área superficial para melhorar o contato entre os vapores e o condensado, aumentando a eficiência da condensação, reduzindo a taxa de fluxo de recirculação necessária. Este tipo de embalagem é auto-limpante devido ao fluxo turbulento.



**Foto 5.5:**a) Scrubber; b) recheio. **Fonte:** a) Material Técnico da Alfa Laval; b) Autor

#### 5.2.4 – Sistema de armazenagem

Os tanques para armazenamento possuem sistema de aquecimento (serpentina) na parte inferior do tanque para garantir fluidez na saída e isolamento térmico com lã de rocha. São fabricados em aço inox 304, 304L ou 316L. O aquecimento é realizado por meio de vapor e a agitação dos destilados dentro dos tanques é realizada por meio de gás inerte (nitrogênio). O sistema possui dois tanques para recebimento de destilado de outras empresas e de fabricação própria com capacidade de 70 toneladas cada, 1 tanque para destilado concentrado de ácidos graxos com capacidade de 70 toneladas e 1 tanque para destilado concentra de tocoferol com 70 toneladas de capacidade. A logística de recebimento, produção e venda de destilado é um importante fator do processo, uma vez que o destilado sofre degradação térmica se aquecido por muito tempo. Os tanques ainda possuem sensores digitais de volume para a realização do balanço de massa dos mesmos. A foto 5.6 abaixo apresenta modelos de tanques similar aos da empresa pesquisada.



**Foto 5.6:** Tanques de armazenamento de ácido graxo. **Fonte:** Recifer.

### **5.2.5 – Amostragem**

As amostras de destilados do projeto foram coletadas, nos 3 pontos do sistema (destilado inicial, destilado concentrado de ácido graxo e destilado concentrado tocoferol) , sempre entre 08 e 09 horas da manhã entre os meses de Julho/2019 e Fevereiro/2020, em frascos de polietileno âmbar de 250ml, marca Nalgon, modelo nº 2320 e refrigeradas a 0°C até o momento, compreendendo um total de 90 dias. As análises foram realizadas em até 72 horas após as coletas das amostras.

### **5.2.6 – Cromatografia**

Para a realização das análises desta pesquisa foi utilizado um cromatógrafo da marca Agilent a gás, coluna Agilent DB-5HT (30 m x 0.25 mm x 0.1µm) e métodos oficiais AOCS Ce 3.74 (2017) e Ce 7-87. As análises foram realizadas em unicatas em amostras pontuais coletadas no processo conforme item 5.2.5. Além das amostras diárias, foram realizadas leituras de amostras de valor conhecido de 5% e 20% de tocoferol, desta forma, o processo é validado sem a necessidade de realizar análises em triplicatas de todas as amostras.

### **5.2.7 – Sensores de temperatura, vácuo, vazão**

O sistema de concentração de tocoferóis possui dezenas de transmissores digitais de vácuo, temperatura e vazão, permitido que as informações do processo sejam disponibilizadas aos operadores em tempo real para os ajustes necessários. Os equipamentos utilizados na empresa são da marca *EndressHouse* com precisão de duas casas decimais.

Todos os equipamentos de medição são calibrados em laboratório acreditado INMETRO ISO17025.

### 5.2.8 – PI System

A empresa utiliza um sistema de coleta, disponibilização e análise de dados do processo fornecido pela empresa OSIsoft chamado PI System. O sistema PI permite que, todos os dados de todos os transmissores mapeados no processo do sistema de concentração de tocoferol, sejam visualizados pelo operador de processo na tela do seu computador numa sala de operação em tempo real, armazenados em um servidor da empresa, que todos os gestores podem acessar de forma controlada. Com a ajuda de dados em tempo real de sensores, ativos e sistemas de controle, os operadores podem entender o desempenho do processo, dos equipamentos, fazer alterações importantes que evitam perdas de produção ou aumentem a produção e preservem a integridade do equipamento, tudo sem um conhecimento técnico complexo da tecnologia de dados por trás disto. (OSIsoft, 2020). Outro ponto importante do sistema é que o mesmo integra com o Microsoft Office Excel, desta forma, é possível extrair os dados do mesmo, direto para uma planilha de forma a facilitar a análise das informações.

Abaixo é apresentado a Figura 5.7 com um modelo de gráfico utilizado nesta pesquisa com os respectivos transmissores de processo indexados no mesmo. O eixo X apresenta o período avaliado. O Eixo Y, lado direito apresenta cada os dados de cada equipamento de medição e os resultados em tempo real no sistema.

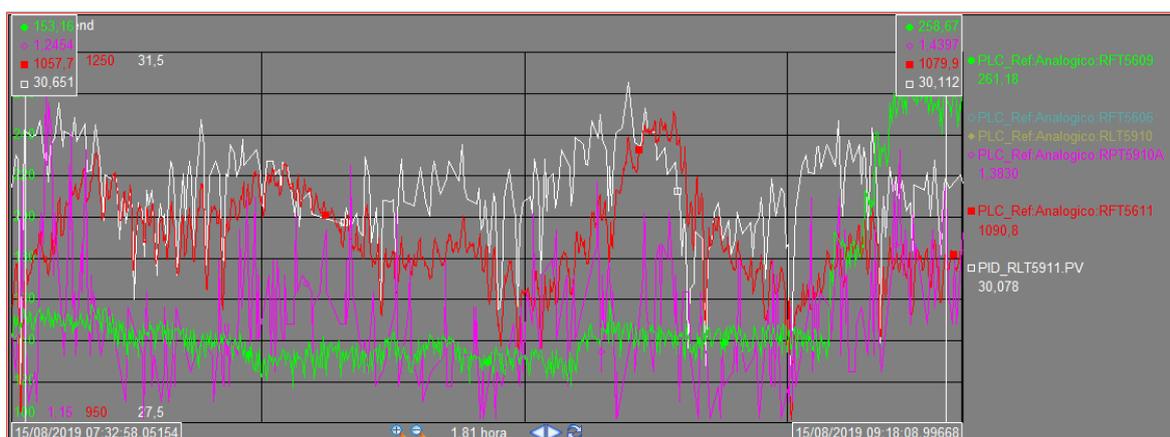


Figura 5.7: Gráfico gerado pelo sistema PI com os transmissores de processo FT-5609, FT-5606, LT5910, PT-5910A, FT-5611, LT-5911 entre o dia 15/08/2019 as 07:32 e 15/08/2019 as 09:18. Fonte: **Autor**.

## 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.3.1- Dados inventariados

A Tabela 5.3 apresenta os dias que a concentração de tocoferol e ácido graxo foram avaliadas na empresa pesquisada. Por motivos de demandas comerciais e do laboratório nem todos os dias o produto é avaliado. Foram selecionados os dias onde as três correntes de DDOS, uma entrada e duas saídas do processo, foram completamente avaliadas perfazendo um total de 81 dias dentro de um período de 8 meses.

**Tabela 5.3** – Dias pesquisados da produção industrial

Meses	07/19	08/19	09/19	10/19	11/19	12/19	01/20	02/20
<b>Dias Avaliados</b>	3, 5, 8, 11, 12, 15, 17 e 18	14, 15, 26, 27 e 29	2, 6, 10 e 11	3, 4, 7, 8, 9, 10, 11, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 28, 29, 30 e 31	1, 4, 5, 6, 7, 8, 11, 12, 13, 14, 26, 27 e 28	4, 10, 11, 12, 13, 18, 19, 20, 23, 24, 26, 27, 30 e 31	13, 14, 17, 22, 23, 24, 25, 28, 29, 30 e 31	11, 12, 13 e 14

Fonte: Autor

Os resultados médios encontrados nos 81 dias avaliados para cada correntes de DDOS do equipamento são apresentados na Tabela 5.4. Os resultados de todo o período analisado são apresentados no Anexo II, nas Tabela 1, 2 e 3.

**Tabela 5.4** – Resultados das correntes entrada e saídas

Destilado	Vazão (Kg/H)	Tocoferol 1 (%)	Ácidos Graxos (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	Esteril Ésteres (%)	Esqualeno (%)	Esteróis (%)
<b>Corrente de Entrada</b>	1244,83 ±18,96	2,9971 ±0,00	76,6102 ±7,16	0,8333 ±0,29	0,8763 ±0,41	0,9446 ±0,74	1,3448 ±0,93	0,5481 ±0,27	1,6899 ±0,64
<b>Concentrado Ácido Graxo</b>	1039,14 ±48,08	0,0984 ±0,00	89,4235 ±8,27	0,1338 ±0,09	0,1065 ±0,09	0,2752 ±0,22	0,3300 ±0,40	0,1596 ±0,10	0,0729 ±0,04
<b>Corrente Tocoferol</b>	208,54± 34,58	15,7929 ±0,14	15,7999 ±1,96	1,1421 ±0,53	5,9480 ±1,60	15,5977 ±1,60	14,4787 ±1,75	2,6027 ±0,42	4,6054 ±0,42

Fonte: Autor.

Considerando todos os fatores avaliados obtém-se que a vazão média de produção de destilado foi de 1.244,84kg/h (corrente de entrada), 1.039,14kg/h (corrente ácido graxo) e 208,54kg/h (corrente tocoferol). A temperatura de entrada do concentrador obteve resultado médio de 149,63°C +/-1,85, temperatura da coluna de 224,56°C +/-1,62 e vácuo médio de

1,34mbar +/-0,34. O resultado médio de teor de tocoferol foi de 2,9971% para o DDOS entrada e 15,79% para a corrente resultante de destilado concentrado, 5,28 vezes capacidade de concentração. O resultado médio para o teor de ácido graxo foi de 76,6125% para o destilado entrada (matéria prima) e 89,4235% para a corrente de destilado concentrado, 1,16 vezes o DDOS de entrada. O quadro 5.3.c apresenta os desvios padrões dos resultados encontrados respectivamente para cada componente pesquisado. Com exceção da vazão, temperatura e vácuo que são medidos por transmissores instalados no equipamento, todos os outros valores são referentes aos resultados de análises de cromatografia.

### **5.3.2 - Premissas de avaliação da concentração**

No caso do Tocoboost, há uma expectativa de concentração nominal do equipamento de 5 vezes ou mais o teor de tocoferol encontrado no DDOS de entrada. A conclusão do resultado da concentração não é direta, ele é calculado com base nas seguintes a) premissas de balanço de massa: a.1) volume e teor de tocoferol do DDOS entrando na corrente do “loop” de concentrado de tocoferol; a.2) volume e teor de tocoferol do DDOS entrando na corrente do “loop” de concentrado de ácidos graxos, espera-se que nesta corrente o produto resultante tenha menos tocoferol do entrou; a.3) quantidade de tocoferol degradado no processo de destilação; a.4) Relação de tocoferol/Esteróis no destilado concentrado de tocoferol; a.5) % de tocoferol na corrente de concentrado de tocoferol. Além das premissas acima, é avaliado: b) os resultados de análises de cromatografia com todos os componentes das correntes; c) a calibração dos equipamentos de medição; d) análises dos gráficos do Sistema PI; e) a estabilidade da fábrica (sistema de vácuo, constância do fornecimento de vapor, da caldeira auxiliar da fábrica, sistema de resfriamento e tratamento de água).

### **5.3.3 - Avaliação dos resultados de concentração com a proposta da patente**

O volume médio e teor médio (a.1) de tocoferol do DDOS entrando na corrente do “loop” de concentrado de tocoferol foi de 208kh/h e 2,99%, respectivamente para um destilado com 76,61% (ácidos graxos). A saída resultante desta corrente foi de 15,79% de tocoferol e 15,77% de ácido graxo. O volume médio e teor médio (a.2) de tocoferol do DDOS entrando na corrente do “loop” de concentrado de ácidos graxos foi de 1.039kg/h e 2,99%, respectivamente para um destilado com 76,61% (ácidos graxos). A saída resultante desta corrente foi de 0,09% (tocoferol) e 89,42% de ácido graxo. Quantidade de tocoferol/ácido graxo degradado (a.3) no processo de destilação representa o teor de tocoferol presente nas correntes de entrada e saídas. A média encontrada foi de 9%. Valor

acima do previsto no projeto do equipamento estimado em 5%. A relação de tocoferol/Esteróis no destilado (a.4) concentrado de tocoferol ficou em 29%. Dentro do limite esperado para o equipamento. A porcentagem média de teor (a.5) de tocoferol na corrente de concentrado de tocoferol foi de 15,79%.

Ao avaliar os resultados encontrados nesta pesquisa com a garantia informada pelo fabricante na patente é possível informar que o equipamento entregou os resultados esperados.

### **5.3.3.a) Análises de cromatografia**

Os resultados de análises de cromatografia (b) com todos os componentes das correntes foi calculado com base nos resultados das análises cromatográficas em unicatas. Para garantir a confiabilidade dos resultados das análises os seguintes procedimentos são utilizados: b.1) Padrões de 5 e 20% de tocoferol são lidos em todas as corridas de análises. b.2) Padrões de checks do equipamento trimestrais são elaborados e lidos em todas as corridas de análises. b.3) Como cada amostra tem um investimento de U\$ 47,00 para serem realizadas, o equipamento é mantido em alta performance de funcionamento. b.4) Os resultados encontrados são mensalmente comparados com uma planilha de balanço de massa das vazões de entrada e saídas do equipamento. A equipe de manutenção possui um programa de calibração (c) dos equipamentos de medição com periodicidade anual. Toda validação de dados do sistema de concentração é acompanhada de avaliação minuciosa de todos os gráficos (d) gerados pelo sistema PI System. Estes gráficos permitem avaliar interferências no sistema que possam influenciar de forma positiva ou negativa nos resultados. A estabilidade (e) da fábrica foi avaliada dia-a-dia e embora o equipamento não opere 100% do tempo durante todos os meses devido demandas comerciais e sazonalidade do produto, 10 dias foram retirados da composição dos resultados, pois os resultados encontrados, após avaliar os gráficos PI e balanço de massa, estavam inconsistentes com o ranger esperado.

### **5.3.4 – Comparação dos resultados industriais com pesquisas acadêmicas**

Liu, et al (2008), em seu artigo sobre a utilização de destilação molecular para separação de tocotrienóis em óleo de palma, cita pelo menos três modelos de equipamentos: evaporador de filme descendente, centrífugo e evaporador de filme limpo de caminho curto. O equipamento Tocoboost® avaliado possui um conjunto de 5 evaporadores de filme limpo

ascendente de caminho curto que trabalham em fluxo contínuo e conta corrente em 2 circuitos fechados.

Utilizando um evaporador de filme descendente sob pressão de 0,1Pa, temperatura de evaporação de 160°C e vazão de alimentação de 10,4 g.min<sup>-1</sup>, ALTUNTAS et al. (2018), conseguiram reduzir a quantidade de FFA de um inicial de 57,8% para 6,4% e aumentar a concentração de tocoferóis de 8,97% para 18,3%, o que equivale a 81,23% da recuperação de tocoferol, em óleo de avelã. Este estudo demonstrou que a recuperação de tocoferol foi melhor em temperatura abaixo de 180°C e que valores de temperatura e vácuo mais elevados alcançou melhor de-acidificação em óleo residual.

JIANG et al. (2006), avaliaram os efeitos da temperatura de evaporação, vazão e velocidade de rolagem do limpador (vácuo) no rendimento de tocoferol no destilado desodorizador de óleo de canola e ao utilizarem uma vazão de alimentação de 90ml/h<sup>1</sup> e temperatura de 200°C, o teor de tocoferol foi recuperado em quase 35% na fase de vapor (destilado). Porém, ao elevarem a temperatura a 230 °C, parte dos fitoesteróis e do MAG começaram a ser recuperados também na fase de vapor e isto reduziu a concentração de tocoferol.

Como na destilação molecular, o produto inicial será sempre dividido em duas correntes, o equipamento Tocoboost® possui duas câmaras de destilação conforme demonstrado na figura 5.3: Uma câmara para destilar a corrente do DDOS concentrado de tocoferol em circuito fechado, que operou em uma temperatura de entrada de 150°C; e uma segunda câmara acima, que operou a 224°C para destilar a corrente do DDOS concentrado de ácido graxo. KETENOGLU et al. (2018) realizou um experimento de destilação molecular de óleo de bagaço de oliva com a finalidade de separar tocoferol de esqualeno e a melhor condição, entre 20 variações testadas, foi 160°C e 0,072mbar para obter a maior concentração de tocoferol, demonstrando que uma temperatura menor e vácuo maior é o ideal para destilação deste componente no produto avaliado.

#### **5.3.4.a) Múltiplos estágios de destilação molecular**

Outro fator importante apresentado pela patente do equipamento Tocoboost® é a característica de possui múltiplos estágios de destilação junto com circuitos fechados em fluxo de contracorrente. LAORETANI et al. (2018), desenvolveram um esquema teórico para otimização da estrutura de reciclagem de destilação molecular de múltiplos estágios. O esquema apresentado possui dois estágios de destilação molecular, para a separação de FFA no DDOS e obter um concentrado de tocoferóis na corrente residual, dentro das

especificações de acidez com fluxo de contracorrente. A figura 8 do esquema apresentada pelos pesquisadores representa o modelo conceitual do Tocoboost®, porém de forma invertida, porque o equipamento possui fluxo de destilação ascendente.

#### **5.3.4.b) Variável temperatura**

A temperatura é um fator muito importante na concentração de tocoferol em DDOS. SARUP (2015) em seu artigo sobre os Avanços e desafios na modelagem do processamento de lipídios, apresentou uma modelagem de lipídeos em um equipamento double scrubber da empresa Alfa Laval, onde melhor concentração e rendimento de tocoferol ocorre em torno de 170°C de temperatura, na de-acidificação de óleo de soja.

Por outro lado, YEOH et al. (2014) em sua pesquisa sobre destilação molecular e caracterização de oleínas de palma enriquecida com diacilglicerol, informa que devido ao comprimento da cadeia de glicerídeo distinto e à pressão de vapor dos diferentes acilgliceróis, teoricamente a destilação/separação ocorre na seguinte ordem: MAG < DAG < TAG. Ele verificou no seu experimento que o TAG foi completamente removido das misturas de acilglicerol a temperatura elevada de 250°C e a pureza DAG do destilado foi de 54,4% em peso. A segunda etapa do SPD envolveu a remoção de FFA e MAG a temperatura inferior do evaporador de 180°C, rendendo óleo DAG concentrado final no resíduo com 89,9% em peso de pureza.

O resultado da pesquisa do Yeoh é de suma importância para entender a capacidade de rendimento e concentração do equipamento Tocoboost®, porque como MAG possui uma temperatura ideal de destilação próxima a do tocoferol, e este componente tem uma correção estatística de efeito positiva na concentração de tocoferol no DDOS, conforme será apresentado a frente, ao separar os circuitos de concentração de tocoferol na câmara com temperatura menor, e a concentração de DAG e TAG na câmara/zona com temperatura acima de 200°C, a Alfa Laval modelou o equipamento para alta performance.

DÍAZ et al. (2011) explica que a essas zonas de condensação são realizadas como operações de lavagem, onde o condensado líquido é recirculado em uma seção embalada (apresentado na foto 5.5.b acima) para retirar os voláteis condensáveis dos vapores. Em relação ao double scrubber, equipamento que faz parte do conceito da patente, logo após a operação do desodorizador, a zona de condensação de alta temperatura está normalmente em 160–210°C, a zona de condensação de baixa temperatura em 50–75°C. Outro ponto importante nesta pesquisa foi o desenvolvimento de uma base de dados enorme de

compostos lipídicos, bem como dados das estruturais moleculares e propriedades físicas que permitiram entender o funcionamento do equipamento.

#### **5.3.4.c) Variável vácuo**

DAMACENO et al. (2014) por meio de técnica de calorimetria de varredura diferencial, encontraram o ponto de ebulição de  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\delta$ - e  $\gamma$ -tocoferol no valor de vácuo de 1,1 kPa. O equipamento Tocoboost® nesta pesquisa possui 3 medidores de vácuo (PT) instalados e dois estavam em funcionamento durante o período da pesquisa. O PT-5910C registrou uma média de 1,34mbar para o vácuo de entrada (na parte inferior no interior do equipamento) e o PT-5910A registrou 1,2mbar para o vácuo saída (superior saída para sistema de vácuo). O valor registrado na operação do equipamento, de 0,134kpa, é inferior ao registrado na pesquisa, de 1.1kpa, e isto permitiu alterar o ponto de ebulição do Tocoferol para uma temperatura menor do que a registrada na pesquisa que foi em torno de 275°C. Este é um dos motivos pelos quais o equipamento possui uma taxa de recuperação superior a 5x a concentração de tocoferol no DDOS de entrada, o mesmo trabalha em uma faixa de vácuo maior e temperatura menor, o que permite reduzir a degradação do tocoferol no processo de DM.

HIROTA et al. (2003), realizou uma pesquisa de destilação molecular de DDOS e registrou, a 0,026mbar, que FFA, MAG, tocoferóis e esteróis foram concentrados na fração destilada, devido aos pontos de ebulição destes compostos serem menores que 600g/mol. Por outro lado, DAG, TAG e Esteril Ésteres foram concentrados na fração resíduo devido aos seus componentes terem peso molecular maior que 600 a 0,026mbar de pressão. Nesta pesquisa foi identificado que uma maior quantidade, tanto TAG como Esteril Ésteres, no DDOS de entrada, sob as temperatura e vácuo avaliados, tem efeito negativo na concentração de tocoferol.

#### **5.3.4.d) Degradação de tocoferol**

Martins et al. (2006) registraram em sua pesquisa que 160°C de temperatura do evaporador e 10,4 g min<sup>-1</sup> de fluxo de alimentação foi a melhor condição de destilação molecular para obter a melhor concentração e recuperação de tocoferol em DDOS, reduzindo situações de exposição a oxigênio molecular, à luz e à alta temperatura, a fim de evitar sua decomposição. Martins atingiu uma concentração de 18,3% (mais de duas vezes a concentração da corrente inicial) e uma recuperação de 99,6%.

KMIECIK et al. (2017) verificaram a exposição de óleo de canola a temperatura de 170°C e presença de oxigênio, durante 6, 12 e 18 horas, na sua pesquisa sobre a degradação de moléculas de tocoferol e seu impacto na polimerização de triacilgliceróis durante o tratamento térmico de óleo e constatou um drástica redução na quantidade de tocoferol no produto final. Embora a pesquisa não tenha sido realizada com foco na variável vácuo, a mesma simula os impactos da temperatura sobre as moléculas de tocoferol.

No equipamento Tocoboost® recuperação e concentração de tocoferol é calculada por meio da seguinte fórmula: 
$$\frac{[\text{Vazão DDOS de entrada} * \text{Concentração de Tocoferol}] - [\text{vazão DDOS saída (Concentrado de FFA)} * \text{Concentração de Tocoferol}] - [\text{vazão DDOS saída (Concentrado de Tocoferol)} * \text{Concentração de Tocoferol}]}{[\text{Vazão DDOS de entrada} * \text{Concentração de Tocoferol}]}$$
. O resultado desta pesquisa uma recuperação de 100%, concentração de mais de cinco o encontrado na corrente inicial e  $9\% \pm 0,08$  de degradação. Como o equipamento é hermético, perdas de tocoferol podem ocorrer por aumento do produto evaporado câmara de destilação devido aumento de temperatura.

POSADA et al. (2017) informaram que alguns teores de tocotrienóis são invariavelmente perdidos durante a destilação molecular. Porém, sabe se que não é esperado que estes componentes se decomponham ou oxidem nesta condição de extração. A pesquisa encontrou resultado de perda de Tocotrienol inferiores a 20% durante os testes de destilação.

#### **5.3.4.e) Destilação Molecular e Uso de solventes e químicos**

O equipamento Tocoboost® tem vantagens sobre outras técnicas de purificação de tocoferol que utilizam solventes como agente de separação, evitando problemas de toxicidade, frequentemente utilizados nos projetos de pesquisas acadêmicas conforme registrou MALEKBALA et al. (2017) em sua revisão sobre as tecnologias de extração, enriquecimento e detecção de tocoferóis e tocotrienóis. SOLANKI et al. (2018), inventariaram em sua revisão bibliográfica, sobre a recuperação de vitamina E de óleo comestível, dezenas de experimentos acadêmicos com a utilização de diversos VODD, porém modificados quimicamente.

LIU et al. (2019) realizaram uma pesquisa sobre extração de tocoferol de DDOS por solventes emergentes conhecidos como “Solventes Eutéticos Profundos” (SEP). Como regra geral, um SEP é um composto líquido obtido através da mistura de um sal do quaternário de amônio e um doador de ligação de hidrogênio sob temperatura entre 60-80°C que pode ser usado diretamente sem purificação adicional ou substituído por cloreto de colina (ChCl), ureia, ácidos carboxílicos e polióis.

O desafio das alternativas a destilação molecular apresentadas nas pesquisas acadêmicas é a sua adaptação para a escala industrial, pois a modificação do DDOS e extração com uso de solventes em escala industrial necessitará de tanques para armazenamento de químicos, procedimentos de segurança, treinamento de funcionários, seleção, qualificação e manutenção de fornecedores dos químicos aprovados, controle de recebimento de químicos e automatização de todo processo de extração em escala industrial.

#### 5.3.4.f) Correlação estatística dos fatores da destilação molecular

Durante o período avaliado não houve alterações do setup do equipamento Tocoboost®. Vácuo, temperatura, vazão e outras variáveis da operação são constantes, porém não há controle em relação a matéria prima (DDOS enviados pelos fornecedores). Quando os fornecedores alteraram seus processos o produto recebido pode chegar com concentrações alteradas. A fábrica também recebe produtos de refino químico que possui uma característica completamente distinta das fabricas de refino físico. Exemplo desta situação ocorreu em 31/08/2019 com o DDOS (29.940kg) do veículo apresentado na Tabela 5.5 a seguir.

**Tabela 5.5** - Resultados de análise do DDOS – Veículo DVT8949

Identificação	Acidez (%)	Umid. (%)	Tocoferol (%)	Ácidos Graxos (%)	MAG (%)	Esqualeno (%)	Esteróis (%)	DAG (%)	Esteril Ésteres (%)	TAG (%)
Placa: DVT8949	49,35	0,12	7,4470	29,2942	1,7564	1,6834	5,7551	1,9763	1,3388	15,7150

Fonte: Autor

Este produto entrou no sistema e foi misturado com o produto que já estava no tanque. Em 06/09/2019 foi registrado uma análise, apresentada na Tabela 5.6 abaixo, com o DDOS da corrente de entrada do concentrador, com teor de tocoferol de 4,05%, ácido graxo de 57,77% e demais componentes alterados para a variabilidade esperada.

**Tabela 5.6** - Resultados de análise do DDOS de entrada de 06/09/2019

Data	Tocoferol %	Ácidos Graxos %	MAG %	DAG %	TAG %	Esteril Ésteres %	Esqualeno %	Esteróis %
06/09/2019	4,0570%	57,7717	1,0504	0,6801	2,4525	1,0822	0,8401	2,3440

Fonte: Autor

O resultado do DDOS da corrente de saída concentrada de tocoferol é apresentado abaixo na Tabela 5.7 abaixo, com menor concentração do teor de tocoferol que a média esperada.

**Tabela 5.7** - Resultados de análise do DDOS de saída em 06, 10 e 11/09/2019

Data	Tocoferol %	Ácidos Graxos %	MAG %	Esqualeno %	Esteróis %	DAG %	Esteril Ésteres %	TAG %
06/09/2019	13,5780%	12,7667	1,0027	2,6640	5,5358	5,9302	11,2378	24,6399
10/09/2019	13,4630%	14,4136	0,7868	2,4244	3,5100	4,6085	14,4239	22,6064
11/09/2019	13,8550%	14,7217	0,7543	2,4262	2,6952	3,9199	13,3064	17,8575

Fonte: **Autor**

GUNAWAN et al (2009) explica em sua revisão o cenário que ocorreu acima informando que TAG, DAG e MAG (acilgliceróis) também são conhecidos com óleo neutro. DDOS de origem de refino químico contém um nível mais alto de acilgliceróis (em torno de 10–20%) do que o do refino físico (8%). TAG são os principais componentes dos óleos neutros. O veículo acima estava com o DDOS com 19% de teor total de óleo neutro e após ser armazenado elevou o valor do tanque para 4%. Marques et al (2013) informa na descrição da patente do Tocoboost® que o equipamento destila um DDOS com uma quantidade mínima de óleo neutro e um ácido graxo (FFA) praticamente ausente de DAG e TAG, apenas com traços de MAG.

XU et al (2001) avaliaram em sua pesquisa os efeitos na migração de acilgliceróis em fração média do óleo de palma por meio da destilação molecular e verificou que a temperatura mais alta e o tempo mais longo aumentaram a extensão da migração de óleo neutro, enquanto diminuíram o teor de FFA no produto. Observou ainda que os DAG obtiveram influência significativa na distribuição de ácidos graxos nos TAG porque os DAG podem ser transformados mais rapidamente em triacilgliceróis do que o MAG durante a destilação sob altas temperaturas. Marques et al (2013) informaram que o aumento do nível de DAG nos DDOS tende a dificultar a concentração de tocoferol com a perda de micronutrientes na evaporação de óleos neutros.

Yeoh et al (2014) ao conduzir sua pesquisa sobre DAG em oleínas de palma enriquecida constatou que a alta temperatura do evaporador 250°C na primeira etapa induziu a uma migração significativa de acilgliceróis e, assim, deu origem à conversão de isômeros DAG instáveis em ambos os subprodutos indesejáveis de TAG e MAG.

Ceriani et al (2006) realizaram uma pesquisa de simulação de refinadores físicos contínuos para de-acidificação de óleo de palma e de coco. Identificaram que em temperaturas mais altas, a volatilidade de DAG e MAG aumentou e esses compostos foram vaporizados do óleo, aumentando o teor de óleo neutro perdido como mecanismo de duas contribuições distintas: a vaporização de acilgliceróis (principalmente DAG e MAG, que são

mais voláteis que TAG) e o transporte mecânico de gotículas de óleo líquido, compostas principalmente por TAG.

Com uma maior quantidade de acilgliceróis (óleo neutro) no sistema, o Tocoboost® da forma que estava configurado, concentrou uma menor quantidade de tocoferol na corrente de saída.

### 5.3.5 – Correlação estatística do DDOS de entrada e concentração de tocoferol

Uma vez que as variáveis de processo têm valores fixos de operação, foi avaliado estatisticamente, por meio de regressão no software Minitab, a correlação linear (Pearson) (positiva ou negativa) entre os componentes da corrente de entrada do DDOS e sua relação com aos resultados de concentração de tocoferol na corrente de saída do equipamento. A Tabela 5.8 abaixo apresenta os resultados encontrados e o impacto na concentração de tocoferol separadamente.

**Tabela 5.8** – Correção estatísticas dos fatores

Correlação com a concentração de tocoferol	Pearson	P-Value	Impacto
Vazão de entrada do DDOS	-0,211	0,060	Nulo
Temperatura de entrada do DDOS	-0,065	0,565	Nulo
Temperatura da coluna de destilação Tocoboost	0,246	0,028	Nulo
Vácuo de operação	-0,039	0,731	Nulo
Porcentagem de Tocoferol no DDOS de entrada	0,498	0,000	Positivo
Porcentagem de Ácidos graxos no DDOS de entrada	-0,216	0,054	Negativo
Porcentagem de Mono-gricerídeos no DDOS de entrada	0,493	0,000	Positivo
Porcentagem de Di-gricerídeos no DDOS de entrada	-0,057	0,617	Nulo
Porcentagem de Tri-glicerídeos no DDOS de entrada	-0,509	0,000	Negativo
Porcentagem de Esteril Ésteres no DDOS de entrada	-0,417	0,000	Negativo
Porcentagem de esqualeno no DDOS de entrada	0,204	0,069	Nulo
Porcentagem de Esteróis no DDOS de entrada	0,580	0,000	Positivo

**Fonte:** Autor

Para todos os resultados onde a correlação “*Pearson*” obteve resultado próximo de 50% e significância estatística “*p-value*”  $p < 0,05$ , foi elaborado uma equação de regressão que serão apresentados a seguir apresentada na Tabela 5.9.

**Tabela 5.9** – Equações de regressões

<b>Correlação com a concentração de tocoferol</b>	<b>Equação de Regressão</b>
Porcentagem de Tocoferol no DDOS de entrada	$CT = 0,1192 + 1,292T$
Porcentagem de Mono-gricerídeos no DDOS de entrada	$CT = 0,1383 + 0,02356MG$
Porcentagem de Tri-glicerídeos no DDOS de entrada	$CT = 0,1671 - 0,009656TG$
Porcentagem de Esteril Ésteres no DDOS de entrada	$CT = 0,1664 - 0,006300EE$
Porcentagem de Esteróis no DDOS de entrada	$CT = 0,1366 + 0,01262E$

Fonte: **Autor**

Foi realizado uma regressão multivariada dos 5 componentes acima do DDOS de entrada e encontrado uma correlação de 73,00% e  $p < 0,001$  com a concentração de tocoferol no destilado final, conforme apresentado na Figura 5 do ANEXO III.

Os dois componentes que mais impactaram nos resultados da regressão multivariada foram porcentagem de tocoferol (positiva) e TAG (negativa) no DDOS de entrada. O Esteril Ésteres tem impacto nulo ao ser agregado junto com os outros quatro no modelo conforme modelo apresentado na Figura 5.9 do ANEXO III:

A equação Final ficou definida como:  $\%Tocoferol = 0,1257 + 1,075X_1 + 0,01247X_2 + 0,00393X_3 - 0,01107X_4 - 0,00241X_4^2 + 0,549X_1 * X_4 - 0,02128X_2 * X_3$ .

### **5.3.5.a) Conceito inovador da patente**

Os resultados encontrados de correlação entre o DDOS de entrada e o DDOS concentrado de tocoferol pode ser compreendido com as informações disponibilizadas na patente do equipamento por Marques et al (2013) nos seguintes passos:

Primeiramente o processo de refino físico deve ser realizado por meio da utilização de enzima fosfolipase A (PLA). Essa enzima proporciona maior rendimento de produto de óleo ao converter fosfolipídios em DAG. Porém, o aumento do nível de DAG nos óleos tende a agravar o problema com a perda de óleos neutros durante a operação de decapagem a vapor e concentrar este produto da desodorização no DDOS, conforme já apontou Ceriani at al (2006), Yeoh at al (2014) e XU et al (2001).

Então, o segundo passo foi o grande conceito inovador da patente: Instalação de um “double scrubber” já explicado no item 5.2.3 deste capítulo. Este equipamento tem a função de separar a corrente de DDOS rico com óleo neutro de volta para o sistema e condensar em temperatura em torno de 55°C a corrente de DDOS rico concentrado de tocoferol, eliminando os dois mecanismos encontrados por Ceriani at al (2006) de perdas por óleo neutro. Isto permite a produção de um DDOS inicial (após desodorizador e double scrubber) com uma quantidade mínima de óleo neutro e um ácido graxo (FFA) praticamente ausente de DAG e TAG, apenas com traços de MAG, afirma Marques et al (2013).

O terceiro passo é submeter este DDOS inicial ao sistema Tocoboost® apresentado na figura 5.3. A empresa detentora da patente calcula uma redução de perdas com óleo neutro no sistema em torno de 65% ou 44kg/h.

## 5.4 CONCLUSÃO

Conclui-se que neste sistema instalado na empresa avaliada, os parâmetros que influenciam os resultados de concentração estão todos ligados ao DDOS de entrada e possuem um equação modelo correspondente a: %Tocoferol =  $0,1257 + 1,075X_1 + 0,01247X_2 + 0,00393X_3 - 0,01107X_4 - 0,00241X_4^2 + 0,549X_1 * X_4 - 0,02128X_2 * X_3$ .

Os componentes Esteril Ésteres, Esteróis, Tri-glicerídeos, Mono-gricerídeos e tocoferol no DDOS de entrada possuem juntos uma correlação de 73,00% e  $p < 0,001$ , explicada pelo modelo matemático atribuído a regressão multivariada aplicada, com a concentração de tocoferóis no destilado final do equipamento.

A metodologia elaborada para validar os resultados considerando diversas premissas para se obter um resultado final de teor de tocoferol concentrado é um tema a ser explorado em novas pesquisas. Conclui-se com os resultados encontrados nesta pesquisa que é possível calcular a concentração de tocoferol e rendimento do equipamento industrial por meio de comparação, das análises de balanço de massa, gráficos do PLC e análises de cromatografia encontrados, com os valores de referência projetados e fornecidos pelo fabricante, pois o equipamento já foi patenteado utilizando-se de modelos matemáticos de curva de destilação de lipídeos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALTUNTAS, AYSE H., ONUR KETENOGLU, SENA CETINBAS, FERRUH ERDOGDU, AZIZ TEKIN. **Deacidification of Crude Hazelnut Oil Using Molecular Distillation – Multiobjective Optimization for Free Fatty Acids and Tocopherol.** *European journal of lipid science and technology*, v. 120, n. 4, p. 1700369, 2018.

CERIANI, R; MEIRELLES, A. JA. **Simulation of continuous physical refiners for edible oil deacidification.** *Journal of food engineering*, v. 76, n. 3, p. 261-271, 2006.

DAMACENO, DANIELA S., RAFAEL M. MATRICARDE FALLEIRO; MARIA A. KRÄHENBÜHL; ANTONIO J. A. MEIRELLES; ROBERTA CERIANI. **Boiling points of short-chain partial acylglycerols and tocopherols at low pressures by the differential scanning calorimetry technique.** *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 59, n. 5, p. 1515-1520, 2014.

DÍAZ -TOVAR, CARLOS-AXEL; GANI, RAFIQUL; SARUP, BENT. **Lipid technology: Property prediction and process design/analysis in the edible oil and biodiesel industries.** *Fluid Phase Equilibria*, v. 302, n. 1-2, p. 284-293, 2011.

GUNAWAN, SETIYO; JU, YI-HSU. **Vegetable oil deodorizer distillate: characterization, utilization and analysis.** *Separation & Purification Reviews*, v. 38, n. 3, p. 207-241, 2009

HIROTA, Y., NAGAO, T., WATANABE, Y., SUENAGA, M., NAKAI, S., KITANO, A., SHIMADA, Y. **Purification of steryl esters from soybean oil deodorizer distillate.** *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 80, n. 4, p. 341-346, 2003.

JIANG, S. T.; P. SHAO; L.J. PAN; Y.Y. ZHAO. **Molecular distillation for recovering tocopherol and fatty acid methyl esters from rapeseed oil deodoriser distillate.** *Biosystems Engineering*, v. 93, n. 4, p. 383-391, 2006.

KETENOGLU, O. et al. Molecular distillation of olive pomace oil— Multiobjective optimization for tocopherol and squalene. **LWT**, v. 91, p. 198-202, 2018.

KMIECIK, D., FEDKO, M., SIGER, A., & KULCZYŃSKI, B. **Degradation of tocopherol molecules and its impact on the polymerization of triacylglycerols during heat treatment of oil**. *Molecules*, v. 24, n. 24, p. 4555, 2019.

LAORETANI, DANIELA S.; IRIBARREN, OSCAR A. **Optimization of the recycle structure of multiple stages molecular distillation**. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 130, p. 35-41, 2018.

LIU, DONGHONG; JOHN SHI; LUIDY RODRÍGUEZ POSADA; YUKIO KAKUDA; SOPHIA JUN XUE. **Separating tocotrienols from palm oil by molecular distillation**. *Food reviews international*, v. 24, n. 4, p. 376-391, 2008.

LIU, Wei; FU, Xianli; LI, Zhenzhen. **Extraction of tocopherol from soybean oil deodorizer distillate by deep eutectic solvents**. *Journal of oleo science*, v. 68, n. 10, p. 951-958, 2019.

MALEKBALA, M. R. et al. **Current technologies in the extraction, enrichment and analytical detection of tocopherols and tocotrienols: A review**. *Critical reviews in food science and nutrition*, v. 57, n. 14, p. 2935-2942, 2017.

MARQUES DE L., DANILO; SARUP, BENT. **De-acidification of fats and oils**. European Patent Application. Applicant: Alfa Laval Corporate AB 221 00 Lund (SE). Bulletin 2013/22. Number: EP 2597142A1. Date of publication: 29.05.2013.

MARTINS, P. F., ITO, V. M., BATISTELLA, C. B., & MACIEL, M. W. **Free fatty acid separation from vegetable oil deodorizer distillate using molecular distillation process**. *Separation and Purification Technology*, v. 48, n. 1, p. 78-84, 2006.

POSADA, L. R., SHI, J., KAKUDA, Y., & XUE, S. J. **Extraction of tocotrienols from palm fatty acid distillates using molecular distillation**. *Separation and Purification Technology*, v. 57, n. 2, p. 220-229, 2007.

SARUP, B. **Advances and Challenges in Modelling of Processing of Lipids**. In: Computer Aided Chemical Engineering. Elsevier. p. 117-122. 2015

SOLANKI, ROHIT, KANJAN UPADHYAY. **Recovery of Vitamin E from Edible Oil – A Review**. International Journal of Engineering Research & Technology, v.07, Issue 08, August, 2018

YEOH, CHIOU MOI.; ENG TONG PHUAH; TECK KIM TANG; WAI LIN SIEW; LUQMAN CHUAH ABDULLAH; THOMAS SHEAN YAW CHOONG. **Molecular distillation and characterization of diacylglycerol-enriched palm olein**. European Journal of Lipid Science and Technology, v. 116, n. 12, p. 1654-1663, 2014

XU, X.; SKANDS, A.; ADLER-NISSEN, J. **Purification of specific structured lipids by distillation: effects on acyl migration**. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 78, n. 7, p. 715-718, 2001.

## 6 – CONCLUSÃO GERAL

Conclui-se ao termino desta pesquisa que foi possível encontrar uma correlação estatística de múltiplo fatores envolvidos na concentração de tocoferóis no destilado da desodorização de óleo de soja em escala industrial em um concentrador registrado sob a patente nº EP 2597142A1 pele empresa Alfa Laval.

Os resultados dos componentes dos DDOS oriundo de duas refinarias com processo físico foram avaliados, comparados com as simulações de destilação molecular publicadas pela academia e constatado que a utilização do equipamento double scrubber permite a produção de DDOS com melhor qualidade de micronutrientes.

Os dados de processos da empresa pesquisada foram avaliados por um período de 8 meses e as informações coletadas foram suficientes para encontrar a equação de regressão da correlação estatística de múltiplo fatores para concentração de tocoferol relativa ao DDOS inicial.

Foi possível comprovar que os cálculos de balanço de massa, gráficos de automação do processo e as outras informações avaliadas são ferramentas valiosas para validação dos resultados de análises de cromatografia em equipamento industrial de concentração de tocoferol e o produto de duas empresas com processo de refino físico foi caracterizado demonstrado que o DDOS é um produto industrial com alto potencial de utilização de componentes bioativos na cadeia de alimentação humana.

O processo de operação do equipamento industrial de concentração de tocoferol possui valores fixos para pressão de vapor, vácuo, temperatura e a concentração de tocoferol na corrente de saída do equipamento está correlacionada com os parâmetros do DDOS de entrada.

## ANEXO I – Tabelas com os dados do DDOS – CAPÍTULO I

**Tabela 1:** Resultados de DDOS da refinaria de Mato Grosso do Sul

Identificação	I. Acidez (mgKOH/g)	Umidade (%)	Tocoferol (%)	Ácidos Graxos (%)	MAG (%)	Esqueleno (%)	Esteróis (%)	DAG (%)	Esteril Ésteres (%)	TAG (%)
31/08/2019 - EJY-1632	178,29	0,05	2,2240	77,0238	0,4030	0,4286	0,6738	0,6988	0,8402	0,4295
03/09/2019 - PHB-2635	181,50	0,08	2,0410	68,3828	0,2256	0,3360	0,3614	0,3555	0,8202	0,3768
09/09/2019 - PHB-2535	186,10	0,07	1,8220	75,1830	0,1752	0,3737	0,1570	0,4492	0,8240	0,4597
10/09/2019 - EJY-1632	185,80	0,08	2,0000	87,1617	0,0500	0,3667	0,2660	0,6515	0,9781	0,4614
03/10/2019 - PDJ-5G04	190,00	0,09	2,3010	73,7002	0,1789	0,3480	0,3527	0,6622	1,0635	0,5248
15/10/2019 - NJU-3688	186,50	0,09	2,2190	70,6616	0,4345	0,2427	0,5146	0,4674	0,4100	0,3548
21/10/2019 - BCF-5303	187,70	0,08	2,3270	68,3602	0,3515	0,3169	0,4736	0,4860	0,6057	0,2658
22/10/2019 - ALZ-5008	188,60	0,05	2,4950	68,8659	0,4641	0,2907	0,7459	1,0063	0,8646	1,7174
26/10/2019 - AYZ-3855	185,30	0,05	2,3150	72,3910	0,4006	0,4941	0,4969	1,4003	0,9445	0,3570
30/10/2019 - NVU-7164	184,00	0,08	2,7100	89,6720	0,6313	0,3807	0,4613	1,9262	1,7062	1,5570
01/11/2019 - BDH-7C83	183,90	0,12	2,3690	73,2772	0,5554	0,4842	0,6525	1,5395	0,4862	0,3179
14/11/2019 - APM-6315	184,20	0,11	2,3090	69,4885	0,3322	0,3488	0,3448	1,9155	2,0190	0,5302
19/11/2019 - APM-6315	179,60	0,09	2,6720	68,9900	0,8798	0,3555	1,1613	1,8341	1,3000	0,7046
26/11/2019 - PXT-4194	183,40	0,10	2,4640	89,5861	0,4518	0,4042	0,7225	1,9505	2,1508	1,3505
10/12/2019 - GPP-3714	199,70	0,46	2,8990	81,3547	0,5681	0,4478	1,1399	1,5840	1,1999	1,3732
11/12/2019 - MAZ-0104	178,20	0,11	2,8740	83,2496	0,5611	0,4961	0,9107	1,7939	1,7715	1,2775
14/12/2019 - AWH-4714	179,70	0,13	2,2210	82,5007	0,2803	0,4659	0,6371	1,4538	1,6881	1,5650
21/12/2019 - PHB-2635	176,10	0,16	2,1660	86,5724	0,3557	0,4237	0,1402	0,8504	2,8502	3,2864
13/01/2020 - ATX - 0923	169,10	0,11	2,8720	78,1780	0,6249	0,5804	0,7758	1,4976	3,0398	1,1815
15/01/2020 - DAO-8853	180,10	0,2	2,5650	64,4648	0,4132	0,5734	0,4259	1,3510	3,3447	1,3761
22/01/2020 - ATX - 0824	179,10	0,16	2,2700	78,9696	0,3788	0,5052	0,0809	1,1073	3,5657	2,9836
23/01/2020 - BBR-1610	177,30	0,15	2,0770	80,4063	0,3666	0,5038	0,0410	0,7095	3,3003	2,9610
25/01/2020 - ATM-3G54	182,40	0,16	2,2360	87,2638	0,4222	0,4966	0,3913	0,9965	2,2930	1,3459
28/01/2020 - DBC-3319	175,80	0,09	2,2510	83,7098	0,3369	0,4969	0,3959	0,8447	2,5842	1,9841
27/02/2020 - BSG - 3159	179,80	0,18	3,9160	72,1983	1,1198	0,8747	1,5336	1,5240	0,9775	0,6637
<b>Média</b>	<b>182,49</b>	<b>0,12</b>	<b>2,4246</b>	<b>77,2645</b>	<b>0,4385</b>	<b>0,4414</b>	<b>0,5543</b>	<b>1,1622</b>	<b>1,6651</b>	<b>1,1762</b>

<b>Desvio Padrão</b>	<b>5,92</b>	<b>0,08</b>	<b>0,42</b>	<b>7,56</b>	<b>0,22</b>	<b>0,13</b>	<b>0,36</b>	<b>0,53</b>	<b>0,98</b>	<b>0,88</b>
<b>CV</b>	<b>0,03</b>	<b>0,67</b>	<b>0,17</b>	<b>0,10</b>	<b>0,51</b>	<b>0,28</b>	<b>0,64</b>	<b>0,45</b>	<b>0,59</b>	<b>0,75</b>

**Tabela 1:** Identificação: Composta pelo dia do recebimento e amostragem do produto com a placa do veículo de transporte. **Fonte:** Autor

**Tabela 2:** Resultados de DDOS da refinaria de Mato Grosso

<b>Identificação</b>	<b>I. Acidez (mgKOH/g)</b>	<b>Umidade (%)</b>	<b>Tocoferol (%)</b>	<b>Ácidos Graxos (%)</b>	<b>MAG (%)</b>	<b>Esqueleno (%)</b>	<b>Esteróis (%)</b>	<b>DAG (%)</b>	<b>Esteril Ésteres (%)</b>	<b>TAG (%)</b>
05/09/2019 - PRM-4858	178,97	0,03	2,9370	72,6093	0,9466	0,5426	1,6923	0,1149	0,1832	0,1129
09/09/2019 - BEF-1B40	177,49	0,03	2,5410	79,3695	0,2952	0,3988	1,3860	0,2639	0,2007	0,1285
05/10/2019 - PRM-5298	165,06	0,36	3,5020	76,3556	1,3102	0,5483	2,6036	0,3754	0,4818	1,3287
07/10/2019 - BEF-1B40	173,90	0,32	3,6430	74,6786	1,4479	0,5789	2,9771	0,2649	0,3654	0,4545
14/10/2019 - BEF-1B40	173,06	0,30	3,6090	73,2497	1,3372	0,5300	2,6714	0,3436	0,4235	0,3450
16/10/2019 - PRM-4988	180,21	0,27	3,3010	71,1792	1,3952	0,4886	2,4800	0,2447	0,1238	0,1963
21/10/2019 - BEF-1B40	174,34	0,35	3,9420	73,2053	1,4884	0,5758	3,5627	0,1464	0,0922	0,1729
23/10/2019 - PRM-5298	172,72	0,22	4,2380	66,0632	1,5638	0,4992	3,7763	0,4981	0,5265	1,0100
28/10/2019 - BEF-1B40	173,17	0,04	4,5610	83,0728	2,0527	0,7600	4,2235	0,9711	0,7238	0,6525
31/10/2019 - BEF-1B40	180,84	0,15	4,0720	79,7823	1,8660	0,5650	3,2091	0,9589	0,7459	0,5278
08/11/2019 - BEF-1B40	181,00	0,23	3,1740	72,9452	1,4793	0,7575	3,0316	0,7140	0,4094	0,8761
11/11/2019 - BEF-1B40	176,00	0,20	3,4350	69,6657	1,4206	0,5187	2,8368	0,9299	0,8215	0,0958
13/11/2019 - PRM-4858	174,82	0,47	3,3850	68,9984	1,3908	0,4669	2,8181	1,0007	1,0484	0,1720
19/11/2019 - BEF-1B40	179,87	0,05	3,4530	69,2524	1,4963	0,5059	2,8580	0,9999	1,1396	0,0872
20/11/2019 - QTS-0576	177,40	0,04	3,3540	68,3525	1,2933	0,5027	2,6471	1,1298	1,3388	0,2530
10/12/2019 - BEF 1B40	174,21	0,05	3,6240	83,4598	1,5928	0,6031	3,1098	1,0136	0,8454	1,2813
17/12/2019 - BEF-1B40	179,39	0,03	3,1640	81,9733	1,3372	0,5915	3,2818	0,7387	0,7600	0,4578
18/12/2019 - PRM-4988	179,00	0,03	3,3980	82,6391	1,5906	0,6002	3,3164	0,6236	0,9197	0,2351
23/12/2019 - BEF-1B40	178,55	0,07	3,2190	85,0951	1,5556	0,5667	3,1440	0,7201	0,5744	0,5488
02/01/2020 - PQH-7050	177,90	0,04	3,0910	68,5105	1,6081	0,6427	2,8171	0,9332	1,8242	0,1609
03/01/2020 - BEF-1B40	179,13	0,02	3,3960	76,2423	1,5783	0,6386	2,7811	0,7722	1,8791	0,1927
09/01/2020 - BEF-1B40	174,55	0,05	4,2740	67,2138	1,9145	0,9145	3,8550	0,8373	1,6773	0,0697
07/02/2020 - ONX5458	160,19	0,06	6,4110	69,7888	1,9100	1,6539	5,2367	0,9867	0,7995	0,5333

19/02/2020 - PRM-4988	166,14	0,10	5,9930	72,0842	1,9009	1,2472	4,7979	0,9387	0,9567	0,2836
19/02/2020 - BEF-1B40	163,11	0,07	5,9710	69,7315	1,7612	1,3115	4,6637	1,1295	1,2598	0,5073
26/02/2020 - BEF-1B40	163,11	0,07	5,6700	63,6218	1,9123	1,2719	4,2424	1,1305	1,0341	0,4544
<b>Média</b>	<b>174,39</b>	<b>0,14</b>	<b>3,8984</b>	<b>73,8131</b>	<b>1,5171</b>	<b>0,7031</b>	<b>3,2315</b>	<b>0,7223</b>	<b>0,8136</b>	<b>0,4284</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>6,03</b>	<b>0,13</b>	<b>1,02</b>	<b>6,01</b>	<b>0,35</b>	<b>0,32</b>	<b>0,89</b>	<b>0,33</b>	<b>0,50</b>	<b>0,35</b>
<b>CV</b>	<b>0,03</b>	<b>0,94</b>	<b>0,26</b>	<b>0,08</b>	<b>0,23</b>	<b>0,45</b>	<b>0,27</b>	<b>0,46</b>	<b>0,61</b>	<b>0,83</b>

**Tabela 2:** Identificação: Composta pelo dia do recebimento e amostragem do produto com a placa do veículo de transporte. **Fonte:** Autor

## ANEXO II – Tabelas com os dados do DDOS – CAPÍTULO II

**Tabela 1** – Dados de resultados de análise do DDOS de entrada do Concentrador

<b>Destilado de Entrada no Concentrador- Matéria Prima</b>										
<b>Data</b>	<b>Horário / Coleta</b>	<b>Vazão Kg/Hora</b>	<b>Tocoferol %</b>	<b>Ácidos Graxos %</b>	<b>MAG %</b>	<b>DAG %</b>	<b>TAG %</b>	<b>Esteril Ésteres %</b>	<b>Esqualeno %</b>	<b>Esteróis %</b>
03/07/2019	09:00:00	1.250,00	2,8990%	82,7631	0,5160	0,9815	1,9559	1,7103	0,0000	1,4105
05/07/2019	09:00:00	1.249,80	2,7540%	75,6768	0,4614	0,7411	1,1983	1,1346	0,0000	1,3299
08/07/2019	09:00:00	1.248,90	2,9300%	79,5400	0,5853	0,5095	0,6008	1,1562	0,0000	1,5696
11/07/2019	15:00:00	1.250,00	2,4410%	80,6844	0,4901	0,5246	0,7769	0,9819	0,0000	0,9890
12/07/2019	08:44:00	1.249,90	2,7480%	83,8414	0,5995	0,3496	0,3387	0,9051	0,0000	1,4075
15/07/2019	09:08:00	1.250,00	3,8570%	72,3100	0,5028	0,8998	2,5393	3,6256	0,0000	1,1744
17/07/2019	09:00:00	1.249,40	3,3340%	76,9544	0,6143	0,9579	1,4120	2,3445	0,0000	1,5522
18/07/2019	09:25:00	1.249,00	3,8370%	73,9678	0,9900	0,7892	1,2251	2,2626	0,0000	2,3645
14/08/2019	11:08:00	1.250,00	2,2950%	73,9593	0,5927	0,4810	0,4713	0,4098	0,4810	0,7835
15/08/2019	09:20:00	1.250,00	2,0710%	70,9887	0,2958	0,4020	0,5455	0,6998	0,4020	1,1166
26/08/2019	09:05:00	1.250,10	2,4180%	71,5815	0,5118	0,4455	0,6162	2,4743	0,4455	0,6997
27/08/2019	09:55:00	1.250,20	2,3900%	69,8086	0,4937	0,4088	0,6079	0,5985	0,4088	0,8270
29/08/2019	09:05:00	1.250,00	2,5680%	76,6998	0,8503	0,5197	0,3992	1,8198	0,5197	0,7119
02/09/2019	09:00:00	1.249,83	2,8700%	73,8190	0,7734	0,5479	0,7397	0,6406	0,5475	1,6859
06/09/2019	09:00:00	1.249,98	4,0570%	57,7717	1,0504	0,6801	2,4525	1,0822	0,8401	2,3440
10/09/2019	09:00:00	1.249,82	2,5570%	74,4248	0,5423	0,7140	0,6723	0,9275	0,5288	1,4403
11/09/2019	09:00:00	1.249,97	2,4550%	71,5601	0,5307	0,5952	0,5385	0,8452	0,5089	1,0260
03/10/2019	09:02:00	1.250,25	2,6760%	76,3625	0,4133	0,6712	0,5162	1,1478	0,4862	0,7273
04/10/2019	08:38:00	1.250,13	2,5580%	76,0485	0,2937	0,6489	0,5013	1,0412	0,4406	0,8475
07/10/2019	09:47:00	1.249,29	3,0640%	85,8711	1,2496	0,4926	0,4950	0,6729	0,5622	2,2587
08/10/2019	09:12:00	1.170,94	3,2980%	77,5116	1,1001	0,4574	0,5637	0,5707	0,5516	2,0468
09/10/2019	08:47:00	1.247,35	2,8940%	73,3965	0,8482	0,4377	0,5322	0,6180	0,4759	1,4892
10/10/2019	00:00:00	1.251,03	2,4280%	73,5427	0,7308	0,2533	0,0943	0,2482	0,3547	1,4438
11/10/2019	00:00:00	1.250,16	2,3970%	78,8403	0,7131	0,2142	0,0429	0,2498	0,3846	1,3316
14/10/2019	09:19:00	1.250,12	2,9960%	76,6921	1,0932	0,2627	0,1372	0,3611	0,4813	2,0838
15/10/2019	08:45:00	1.249,86	2,9920%	76,4846	1,0376	0,5303	0,1143	0,3052	0,4590	2,0906
16/10/2019	09:05:00	1.249,64	2,4700%	72,1396	0,5796	0,3586	0,4128	0,3467	0,2954	0,8467
17/10/2019	09:24:00	1.250,04	2,8870%	70,7434	0,9191	0,2813	0,3442	0,2575	0,4248	1,4253
18/10/2019	08:55:00	1.250,72	2,9680%	79,6628	1,1875	0,4200	0,3060	0,3365	0,4917	1,4630
21/10/2019	09:51:00	1.249,77	2,8910%	87,3725	1,0771	0,4967	0,3468	0,2926	0,5385	1,8078
22/10/2019	09:17:00	1.250,39	3,0840%	73,7379	0,8074	0,2690	0,1377	0,0892	0,3934	1,6660
23/10/2019	09:00:00	1.250,33	2,7080%	73,5783	0,7382	0,3163	0,2394	0,2399	0,4346	1,4839
24/10/2019	09:00:00	1.250,12	2,9940%	62,7491	1,0521	0,6140	0,1894	0,6882	0,9717	1,8324
25/10/2019	10:03:00	1.249,96	2,9720%	60,2494	0,9142	0,7918	0,2925	0,5807	0,4186	1,7135
28/10/2019	09:00:00	1.250,17	3,3320%	67,9491	1,0238	0,7128	0,6732	0,7800	0,4192	2,1906
29/10/2019	09:00:00	1.250,03	3,4570%	68,2934	0,9639	0,7355	0,6566	0,8309	0,4276	2,1428
30/10/2019	09:00:00	1.249,96	2,9510%	68,6194	0,8673	0,7080	0,4424	0,7722	0,3959	1,7453
31/10/2019	09:00:00	1.250,24	2,7650%	70,6501	0,6990	0,8006	0,7347	0,8897	0,3733	1,3121

01/11/2019	10:10:00	1.249,77	2,9140%	72,689	0,8913	1,204	0,282	0,654	0,690	2,000
04/11/2019	09:00:00	1.250,58	3,0100%	72,8600	1,0225	0,8756	0,2197	0,8024	0,7499	2,3051
05/11/2019	09:01:00	1.249,98	3,0690%	77,3800	1,1143	1,4335	0,4215	0,7614	0,8088	2,2456
06/11/2019	09:40:00	1.250,33	2,4130%	70,3017	0,4316	1,3240	0,5713	1,6935	0,6707	1,0182
07/11/2019	07:51:00	1.250,16	2,4370%	68,0979	0,4162	1,7140	1,1290	1,8535	0,6596	0,9721
08/11/2019	07:52:00	1.249,85	2,7350%	78,3226	0,8494	1,7668	0,7849	1,4230	0,8494	1,6283
11/11/2019	09:00:00	1.185,07	3,1890%	67,7415	1,2604	1,2674	0,5254	1,2527	0,7701	2,4086
12/11/2019	08:38:00	1.152,78	2,8480%	70,4641	0,9895	1,1724	0,9386	1,0939	0,8447	2,2302
13/11/2019	08:50:00	1.249,85	3,0650%	68,8915	1,3369	0,9644	0,7083	0,8381	1,1838	2,6400
14/11/2019	00:00:00	1.249,85	3,2400%	67,6969	1,2523	1,7042	0,6957	1,1100	0,8922	2,3811
26/11/2019	00:00:00	1.250,13	3,0300%	84,9102	1,2071	1,1577	1,0244	1,1631	0,5290	2,2715
27/11/2019	09:00:00	1.250,01	2,9800%	89,3323	1,1671	1,1999	0,8545	1,2373	0,5658	2,3257
28/11/2019	09:23:00	1.229,44	2,9100%	85,7225	1,0929	1,2131	0,4994	0,9062	0,5665	2,1624
04/12/2019	09:36:00	1.250,09	3,1100%	86,7422	0,6446	1,2453	2,0453	0,8574	0,4936	1,6279
10/12/2019	09:13:00	1.250,00	3,0400%	83,8358	0,6215	1,3851	2,1245	1,6945	0,5231	1,1889
11/12/2019	09:00:00	1.249,96	3,1900%	85,2560	0,9350	1,5275	1,5540	1,1968	0,5368	1,8336
12/12/2019	09:05:00	1.250,02	3,1700%	81,7504	0,7597	1,6161	1,2200	1,5731	0,5499	1,5085
13/12/2019	11:01:00	1.250,13	3,1450%	87,3805	0,8334	1,5265	1,3308	1,5618	0,5573	1,4808
18/12/2019	09:52:00	1.250,47	2,7780%	83,0508	0,8086	0,6294	0,4584	0,8972	0,4981	2,0806
19/12/2019	09:08:00	1.250,06	2,9280%	82,0753	1,0539	0,4829	0,7326	0,2731	0,5211	2,4233
20/12/2019	09:16:00	1.250,07	2,8620%	89,4635	0,8592	1,0827	0,7190	1,3724	0,5781	2,0908
23/12/2019	09:00:00	1.249,75	2,8310%	83,1207	1,0784	0,5597	0,5098	1,2883	0,5627	2,1414
24/12/2019	09:00:00	1.249,93	2,9700%	77,2808	1,2590	0,6891	0,3972	1,1604	0,5329	2,3769
26/12/2019	07:35:00	1.249,92	2,6300%	74,0008	0,6696	0,9765	1,7564	1,5586	0,5191	1,4423
27/12/2019	08:30:00	1.250,02	2,7570%	73,0332	0,7591	0,9866	1,7036	1,5381	0,4949	1,3935
30/12/2019	08:42:00	1.249,81	2,6500%	83,7291	1,1214	0,7547	1,0802	1,0189	0,5360	2,0185
31/12/2019	07:31:00	1.250,00	2,8400%	88,0100	0,3180	1,8918	3,2163	4,0002	0,6312	0,4952
13/01/2020	08:05:00	1.249,96	2,9560%	89,0125	0,3281	1,7871	3,4562	3,9802	0,6122	0,5126
14/01/2020	08:00:00	1.247,35	2,4890%	90,1656	0,9214	1,0421	1,2114	3,0012	0,5623	1,3453
17/01/2020	09:00:00	1.247,44	3,5560%	71,7720	0,4675	1,2831	0,4804	2,8122	0,7427	2,3407
22/01/2020	09:00:00	1.249,51	2,9170%	81,5840	0,9846	0,9564	1,0364	2,8059	0,6787	1,6261
23/01/2020	09:00:00	1.249,97	2,8660%	80,0817	0,7786	1,0226	0,6504	2,3382	0,6047	1,5372
24/01/2020	09:01:00	1.249,87	2,3500%	80,7388	0,4866	0,8820	2,7470	3,6014	0,5398	0,6179
25/01/2020	07:40:00	1.249,97	2,4100%	78,5717	0,3855	0,9155	2,6046	3,5233	0,5126	0,5461
28/01/2020	09:00:00	1.250,07	2,7970%	89,0036	0,8679	0,9113	0,7859	2,7401	0,6599	1,3406
29/01/2020	08:50:00	1.250,02	4,6060%	65,3832	1,4600	1,2615	1,4317	2,7647	1,2159	3,4984
30/01/2020	09:00:00	1.249,86	4,6070%	81,7533	1,5485	1,1207	1,1879	1,9821	1,1729	3,1506
31/01/2020	09:00:00	1.174,86	4,7600%	81,5875	1,2673	0,9827	1,3244	1,9595	1,1234	3,0656
11/02/2020	08:50:00	1.182,70	3,4900%	73,5240	0,8371	1,1588	1,8940	1,5012	0,7815	1,7330
12/02/2020	09:14:00	1.250,18	3,5600%	69,6259	0,9067	1,1688	1,8225	1,5383	0,8289	1,8377
13/02/2020	09:06:00	1.249,98	3,5300%	73,3301	0,7872	0,9808	1,5532	1,6029	0,8065	1,8342
14/02/2020	09:00:00	1.250,01	4,8700%	72,7006	1,1800	1,2617	1,0167	1,7219	1,2340	3,1353
<b>Média</b>		<b>1.244,84</b>	<b>2,9971</b>	<b>76,6102</b>	<b>0,8334</b>	<b>0,8763</b>	<b>0,9446</b>	<b>1,3449</b>	<b>0,5482</b>	<b>1,6899</b>
<b>Desvio Padrão</b>		<b>18,96</b>	<b>0,01</b>	<b>7,17</b>	<b>0,29</b>	<b>0,42</b>	<b>0,74</b>	<b>0,93</b>	<b>0,27</b>	<b>0,65</b>
<b>Coefficiente de Variação</b>		<b>1,52</b>	<b>0,18</b>	<b>9,35</b>	<b>35,28</b>	<b>47,49</b>	<b>78,34</b>	<b>69,17</b>	<b>49,79</b>	<b>38,17</b>

**Tabela II** - Dados de resultados de análise do DDOS concentrado de ácido graxo

<b>Corrente Concentrada de Ácido Graxo</b>										
<b>Data</b>	<b>Horário / Coleta</b>	<b>Vazão Kg/Hora</b>	<b>Tocoferol %</b>	<b>Ácidos Graxos %</b>	<b>MAG %</b>	<b>Esqualeno %</b>	<b>Esteróis %</b>	<b>DAG %</b>	<b>Esteril Ésteres %</b>	<b>TAG %</b>
03/07/2019	09:00:00	1020,1	0,0340%	95,2673	0,0800	0,1001	0,1675	0,0937	0,0159	0,1888
05/07/2019	09:00:00	1116,6	0,0280%	92,7806	0,0304	0,1245	0,1089	0,0831	0,0281	0,1884
08/07/2019	09:00:00	1194,9	0,0470%	92,5204	0,0340	0,0358	0,0688	0,0340	0,0465	0,1873
11/07/2019	15:00:00	1083,2	0,0500%	86,0962	0,1380	0,0209	0,0222	0,0150	0,0669	0,0367
12/07/2019	08:44:00	1054,8	0,0430%	86,4413	0,0765	0,1369	0,0210	0,0419	0,0559	0,0328
15/07/2019	09:08:00	1066,4	0,0510%	86,6908	0,0865	0,0678	0,0236	0,0327	0,0536	0,0879
17/07/2019	09:00:00	986,36	0,1030%	92,3089	0,0719	0,0730	0,0581	0,2572	0,0573	0,1795
18/07/2019	09:25:00	1051,5	0,0470%	97,1152	0,0312	0,0712	0,0607	0,1142	0,5761	0,1233
14/08/2019	11:08:00	1059,4	0,0520%	83,4125	0,1369	0,1002	0,0541	0,0215	0,1319	0,0289
15/08/2019	09:20:00	1098,1	0,0510%	83,8170	0,1048	0,1117	0,0441	0,0224	0,1223	0,0201
26/08/2019	09:05:00	1032,1	0,0990%	84,6456	0,0644	0,1893	0,1451	0,0722	0,0715	0,0889
27/08/2019	09:55:00	1028,8	0,1190%	83,3566	0,1017	0,1338	0,0453	0,0360	0,1272	0,0643
29/08/2019	09:05:00	1053,3	0,0460%	82,2015	0,0315	0,1009	0,0575	0,0314	0,2794	0,5450
02/09/2019	09:00:00	1005,08	0,0560%	89,2416	0,0856	0,1245	0,0926	0,0215	0,1861	0,2333
06/09/2019	09:00:00	929,23	0,2230%	78,5526	0,0476	0,0347	0,2658	0,3138	0,0691	0,3503
10/09/2019	09:00:00	1065,84	0,1180%	75,4551	0,0570	0,0209	0,0592	0,2448	0,0609	0,2082
11/09/2019	09:00:00	1071,26	0,0930%	77,6385	0,0913	0,1365	0,0149	0,1813	0,0572	0,0583
03/10/2019	09:02:00	1076,85	0,0570%	99,1809	0,0194	0,0678	0,0512	0,2195	0,1802	0,2231
04/10/2019	08:38:00	1074,94	0,0820%	94,9916	0,0811	0,0730	0,0306	0,2277	0,0453	0,1422
07/10/2019	09:47:00	1055,92	0,1090%	96,9416	0,0255	0,0712	0,0338	0,1161	0,0519	0,1091
08/10/2019	09:12:00	971,81	0,0930%	95,8125	0,0866	0,1245	0,2141	0,0735	0,0259	0,1123
09/10/2019	08:47:00	1065,73	0,1970%	88,9300	0,0405	0,0809	0,0485	0,0208	0,0931	0,1105
10/10/2019	00:00:00	1095,61	0,0740%	84,0677	0,0106	0,0554	0,0570	0,0113	0,1330	0,0587
11/10/2019	00:00:00	1116,30	0,0410%	95,3122	0,0393	0,0788	0,0568	0,0332	0,0677	0,1308
14/10/2019	09:19:00	1073,85	0,0520%	97,9932	0,0166	0,0877	0,0718	0,0265	0,0792	0,1012
15/10/2019	08:45:00	1070,95	0,0830%	97,4405	0,1063	0,1029	0,2102	0,0144	0,1116	0,1528
16/10/2019	09:05:00	1090,34	0,1380%	91,4191	0,1045	0,0213	0,1112	0,1030	0,1300	0,2592
17/10/2019	09:24:00	1056,87	0,0930%	87,2485	0,0226	0,0743	0,1323	0,0342	0,2046	0,2599
18/10/2019	08:55:00	1075,95	0,1050%	97,6177	0,2871	0,1554	0,0528	0,2639	0,0548	0,4103
21/10/2019	09:51:00	1074,32	0,0660%	81,6638	0,0324	0,0662	0,0890	0,1108	0,1102	0,2767
22/10/2019	09:17:00	1061,89	0,0320%	84,7760	0,0872	0,0267	0,0425	0,0553	0,0877	0,2647
23/10/2019	09:00:00	1077,33	0,0600%	78,0847	0,0456	0,0192	0,0672	0,0752	0,1223	0,2070
24/10/2019	09:00:00	1056,20	0,0950%	72,8149	0,1002	0,0820	0,0786	0,1129	0,9590	0,6945
25/10/2019	10:03:00	1057,44	0,1010%	71,8240	0,1012	0,0913	0,0185	0,1128	0,9697	0,7111
28/10/2019	09:00:00	1064,39	0,0680%	78,8572	0,0124	0,0602	0,0412	0,0112	0,1634	0,0666
29/10/2019	09:00:00	1072,02	0,1370%	77,6012	0,0143	0,0965	0,0657	0,0111	0,1089	0,1165
30/10/2019	09:00:00	1078,05	0,0630%	79,7140	0,0960	0,0747	0,0269	0,0553	0,1552	0,0698
31/10/2019	09:00:00	1080,78	0,0530%	80,7781	0,0133	0,0673	0,0132	0,0658	0,1383	0,0861
01/11/2019	10:10:00	1058,70	0,0860%	82,4063	0,1440	0,2140	0,0797	0,1562	0,3553	0,7107

04/11/2019	09:00:00	1068,43	0,1120%	78,9553	0,1363	0,3249	0,0429	0,0955	0,0376	0,0988
05/11/2019	09:01:00	1070,49	0,0760%	82,6962	0,0609	0,1500	0,0543	0,1768	0,1706	0,1446
06/11/2019	09:40:00	1081,10	0,1230%	83,5773	0,1673	0,3064	0,0338	0,1084	0,0808	0,1946
07/11/2019	07:51:00	1083,49	0,0650%	79,2320	0,2388	0,4595	0,0504	0,1694	0,2410	0,2587
08/11/2019	07:52:00	1084,19	0,0950%	79,3981	0,0451	0,3076	0,0415	0,3860	0,1242	0,1876
11/11/2019	09:00:00	1012,99	0,1000%	81,4526	0,0541	0,3046	0,0497	0,3390	0,1811	0,4728
12/11/2019	08:38:00	981,61	0,0790%	76,8618	0,0934	0,5440	0,0564	0,0467	0,3439	0,7663
13/11/2019	08:50:00	1058,80	0,0770%	75,6834	0,1392	0,5200	0,0389	0,0208	0,2570	0,6100
14/11/2019	00:00:00	1055,76	0,0860%	87,6041	0,0759	0,3395	0,0581	0,3389	0,3290	0,1668
26/11/2019	00:00:00	1029,32	0,0800%	97,1796	0,1799	0,0783	0,0195	0,1146	0,4158	0,4064
27/11/2019	09:00:00	1036,13	0,0600%	96,1353	0,2293	0,1004	0,0676	0,0932	0,2687	0,3251
28/11/2019	09:23:00	1005,78	0,0900%	97,5664	0,1508	0,1569	0,0368	0,0277	0,1325	0,1229
04/12/2019	09:36:00	1001,57	0,0860%	98,0983	0,2964	0,1291	0,0261	0,0258	0,2067	0,2090
10/12/2019	09:13:00	1005,72	0,0900%	96,5245	0,0670	0,1547	0,0230	0,0401	0,1237	0,6154
11/12/2019	09:00:00	998,53	0,0900%	98,4531	0,0829	0,1581	0,1132	0,2846	0,1182	0,5516
12/12/2019	09:05:00	1014,79	0,0900%	98,2462	0,1078	0,2008	0,1061	0,1921	0,8704	0,4939
13/12/2019	11:01:00	1008,12	0,1140%	99,9300	0,1556	0,1887	0,0823	0,0182	0,4157	0,3752
18/12/2019	09:52:00	955,83	0,0640%	99,1574	0,1745	0,2308	0,0547	0,0302	0,1026	0,1093
19/12/2019	09:08:00	1033,07	0,1040%	98,2889	0,1228	0,1616	0,0288	0,0252	0,6777	0,3386
20/12/2019	09:16:00	1054,41	0,0920%	99,5098	0,1032	0,1871	0,0608	0,4413	0,1320	0,0972
23/12/2019	09:00:00	1043,12	0,0850%	98,8956	0,1710	0,1674	0,0729	0,1287	0,7533	0,2249
24/12/2019	09:00:00	1041,02	0,1170%	98,9966	0,2617	0,1779	0,1182	0,0627	0,4332	0,5893
26/12/2019	07:35:00	1052,12	0,0870%	99,0824	0,2751	0,1507	0,1975	0,1056	0,5380	0,4903
27/12/2019	08:30:00	1051,20	0,0770%	98,0623	0,2000	0,1177	0,1871	0,1051	0,5280	0,4102
30/12/2019	08:42:00	1002,31	0,1400%	97,8142	0,3242	0,1765	0,0512	0,1142	0,0901	0,9020
31/12/2019	07:31:00	1001,51	0,1100%	98,7936	0,1612	0,1582	0,1127	0,1020	0,2361	0,9592
13/01/2020	08:05:00	1027,79	0,0860%	97,70	0,1912	0,1259	0,1029	0,0993	0,2007	0,9162
14/01/2020	08:00:00	1030,14	0,1840%	97,47	0,2328	0,1131	0,1048	0,0876	1,8763	0,1989
17/01/2020	09:00:00	1030,74	0,1210%	85,51	0,2329	0,2604	0,0642	0,0813	0,4719	0,0569
22/01/2020	09:00:00	991,14	0,0310%	94,3780	0,2530	0,2232	0,0860	0,0813	0,0930	0,2313
23/01/2020	09:00:00	963,04	0,0400%	97,9770	0,2449	0,2052	0,0736	0,0318	0,9825	0,0676
24/01/2020	09:01:00	1013,34	0,0900%	98,7193	0,2938	0,2190	0,1040	0,0829	1,1653	0,3632
25/01/2020	07:40:00	1074,59	0,1890%	97,4273	0,1653	0,1869	0,0460	0,0548	1,5663	0,0532
28/01/2020	09:00:00	1030,37	0,1000%	97,3692	0,4151	0,2132	0,0679	0,0284	1,8776	0,6204
29/01/2020	08:50:00	930,07	0,3700%	83,1548	0,2952	0,3407	0,1370	0,1463	1,3105	0,1286
30/01/2020	09:00:00	959,03	0,3120%	82,5290	0,4898	0,3238	0,0438	0,3494	0,6866	0,2513
31/01/2020	09:00:00	900,03	0,2800%	96,2152	0,1382	0,2929	0,0726	0,1153	0,6652	0,2584
11/02/2020	08:50:00	956,00	0,1000%	81,6345	0,2245	0,2375	0,0448	0,0832	0,3271	0,3716
12/02/2020	09:14:00	1021,92	0,1100%	82,9709	0,2110	0,1978	0,0172	0,0638	0,3220	0,2020
13/02/2020	09:06:00	991,87	0,1300%	89,4107	0,2239	0,1966	0,0945	0,0185	0,4911	0,1235
14/02/2020	09:00:00	956,63	0,2000%	92,2043	0,2638	0,3135	0,0907	0,0787	0,2103	0,1578
<b>Média</b>		<b>1.039,14</b>	<b>0,0985</b>	<b>89,4235</b>	<b>0,1338</b>	<b>0,1597</b>	<b>0,0730</b>	<b>0,1065</b>	<b>0,3301</b>	<b>0,2752</b>
<b>Desvio Padrão</b>		<b>48,08</b>	<b>0,00</b>	<b>8,27</b>	<b>0,10</b>	<b>0,11</b>	<b>0,05</b>	<b>0,10</b>	<b>0,40</b>	<b>0,23</b>
<b>Coefficiente de Variação</b>		<b>4,63</b>	<b>0,60</b>	<b>9,25</b>	<b>73,84</b>	<b>68,11</b>	<b>67,87</b>	<b>91,89</b>	<b>122,22</b>	<b>82,73</b>

**Tabela III** - Dados de resultados de análise do DDOS concentrado de tocoferol

<b>Corrente Concentrada de Tocoferol</b>										
<b>Data</b>	<b>Horário / Coleta</b>	<b>Vazão Kg/Hora</b>	<b>Tocoferol %</b>	<b>Ácidos Graxos %</b>	<b>MAG %</b>	<b>Esqualeno %</b>	<b>Esteróis %</b>	<b>DAG %</b>	<b>Esteril Ésteres %</b>	<b>TAG %</b>
03/07/2019	09:00:00	220,7	15,3070%	14,2381	0,8436	2,5679	3,4241	4,9512	17,8928	21,2004
05/07/2019	09:00:00	217,54	15,3870%	20,0430	0,9339	2,7500	3,6282	4,7726	16,6010	18,9110
08/07/2019	09:00:00	241,56	15,5530%	20,5366	1,0063	2,4756	4,5938	4,9188	16,3090	14,8754
11/07/2019	15:00:00	177,61	15,4880%	17,8372	0,9911	2,6578	3,1016	4,7854	14,6386	19,3294
12/07/2019	08:44:00	168,72	18,3210%	18,3209	1,1991	2,9012	4,5208	4,4104	15,8329	12,8589
15/07/2019	09:08:00	196,75	16,4790%	15,7208	1,0085	2,5678	3,7781	4,3133	17,8488	16,0100
17/07/2019	09:00:00	239,97	15,7420%	14,7654	0,3969	2,7885	3,9075	4,9322	18,6709	16,6057
18/07/2019	09:25:00	302,19	16,5460%	16,9637	0,4815	2,7235	5,9785	5,1709	18,0037	13,5366
14/08/2019	11:08:00	163,5	15,8440%	15,3603	1,1281	2,8146	4,1228	4,1797	14,3402	11,1179
15/08/2019	09:20:00	151,63	14,9270%	15,7251	0,9438	2,6366	2,7596	3,4372	15,1034	12,9999
26/08/2019	09:05:00	232,56	13,7280%	12,4274	0,6417	2,4184	4,2945	4,6298	12,1922	22,4868
27/08/2019	09:55:00	199,19	14,1760%	13,7034	0,9635	2,3449	4,0020	5,5282	12,8946	23,6677
29/08/2019	09:05:00	195,77	15,7000%	15,9704	0,9470	2,3776	3,4778	4,9081	11,1195	22,8640
02/09/2019	09:00:00	213,75	15,0640%	13,7323	1,1473	2,5819	4,6854	5,2342	12,5712	17,9137
06/09/2019	09:00:00	307,34	13,5780%	12,7667	1,0027	2,6640	5,5358	5,9302	11,2378	24,6399
10/09/2019	09:00:00	205,42	13,4630%	14,4136	0,7868	2,4244	3,5100	4,6085	14,4239	22,6064
11/09/2019	09:00:00	184,07	13,8550%	14,7217	0,7543	2,4262	2,6952	3,9199	13,3064	17,8575
03/10/2019	09:02:00	188,48	16,0690%	14,3197	0,8151	2,5666	2,9338	4,1319	14,7343	25,7530
04/10/2019	08:38:00	178,05	15,4570%	15,9296	0,7673	2,4831	2,2914	3,7765	14,2021	24,7219
07/10/2019	09:47:00	199,07	16,6460%	16,2283	1,2823	2,4233	4,3788	4,8529	13,4903	23,0010
08/10/2019	09:12:00	213,11	16,7070%	15,2730	1,3660	2,7582	6,5085	6,2498	15,2095	22,5244
09/10/2019	08:47:00	185,80	16,4650%	15,2485	1,2118	2,5989	4,8178	5,5001	13,7393	22,9502
10/10/2019	00:00:00	158,26	17,5540%	16,3329	1,1718	2,4753	5,6161	5,2630	13,7062	15,8383
11/10/2019	00:00:00	137,26	16,4220%	15,8008	1,1059	2,6174	4,6881	4,8635	14,9912	16,8260
14/10/2019	09:19:00	176,88	16,4980%	15,1096	1,2868	2,7873	5,5755	5,1888	14,4865	16,7904
15/10/2019	08:45:00	183,82	16,8240%	14,0193	1,1955	2,3065	5,8572	5,2846	12,8945	15,3039
16/10/2019	09:05:00	165,52	15,9670%	15,3514	0,8628	2,2267	3,2133	4,8353	13,2126	20,3658
17/10/2019	09:24:00	186,44	16,6640%	17,1529	5,2409	2,5678	5,7422	5,8087	14,8390	16,4203
18/10/2019	08:55:00	180,66	16,0930%	16,7224	1,4641	2,6057	5,4118	5,8038	13,8816	14,5087
21/10/2019	09:51:00	182,73	16,2960%	15,9840	1,1554	2,5986	4,4490	5,0110	12,7868	17,7433
22/10/2019	09:17:00	191,30	16,8160%	15,0324	1,1957	2,4188	5,4872	4,9594	13,7778	13,0088
23/10/2019	09:00:00	177,41	16,0020%	17,2201	1,3606	2,8161	4,9244	5,3568	14,1951	13,9870
24/10/2019	09:00:00	195,27	16,2260%	15,2215	1,0037	2,0616	5,5031	5,7038	13,9396	16,5082
25/10/2019	10:03:00	192,45	16,0560%	16,4944	1,0017	2,1691	5,2336	5,5958	14,2692	17,1276
28/10/2019	09:00:00	192,63	17,1640%	13,6429	1,3046	2,2423	4,9308	5,9271	14,9111	24,3871
29/10/2019	09:00:00	190,35	17,4140%	15,3355	1,3410	2,2112	5,9901	5,8717	15,4461	19,1192
30/10/2019	09:00:00	187,88	16,2560%	15,4132	1,2199	2,1801	5,3551	5,1751	14,5834	12,9364
31/10/2019	09:00:00	180,68	16,7970%	17,2150	1,0308	2,1195	4,0452	4,9313	14,2825	16,1346
01/11/2019	10:10:00	192,56	17,0620%	16,835	1,181	2,871	5,766	9,016	14,101	9,403
04/11/2019	09:00:00	190,75	17,3150%	17,0949	1,3733	3,1618	5,7708	8,6911	11,7882	8,3649

05/11/2019	09:01:00	196,37	17,5940%	16,2213	1,2598	2,9020	6,1157	9,9677	13,9622	8,2820
06/11/2019	09:40:00	180,79	16,4620%	16,6558	0,9402	3,0171	5,0940	8,6538	13,9645	8,3455
07/11/2019	07:51:00	177,01	15,6030%	14,3967	0,8334	2,7157	2,7148	7,1344	17,2902	12,5051
08/11/2019	07:52:00	180,68	16,1030%	17,8721	1,0202	3,1870	2,8978	7,2586	16,2552	12,0312
11/11/2019	09:00:00	187,87	17,1160%	14,1796	1,2696	3,2734	5,1486	8,8786	15,3601	10,1329
12/11/2019	08:38:00	181,37	16,2710%	16,2346	1,2592	3,0139	5,4826	8,5242	13,2615	7,5069
13/11/2019	08:50:00	203,73	17,0540%	13,2551	1,2527	2,9413	6,0048	9,0511	13,1613	8,1449
14/11/2019	00:00:00	212,46	17,0670%	15,5202	1,3615	3,0888	6,0685	9,9686	14,1256	8,9233
26/11/2019	00:00:00	211,26	16,0500%	15,9758	1,2285	2,4207	5,6502	9,2011	14,4366	10,4404
27/11/2019	09:00:00	215,07	15,8700%	16,8408	1,3227	2,4849	6,0076	9,3478	15,1627	10,3725
28/11/2019	09:23:00	222,37	15,4500%	17,0428	1,2863	2,5235	5,6364	8,9584	15,9273	9,9140
04/12/2019	09:36:00	233,45	15,0400%	15,8084	0,8905	2,0497	3,9094	7,3599	10,9224	17,2568
10/12/2019	09:13:00	224,75	14,7400%	15,2791	0,8724	2,1534	2,8895	6,3148	12,2682	16,9417
11/12/2019	09:00:00	225,80	15,2100%	16,4963	1,1595	2,1905	4,5791	7,8072	11,9323	13,6706
12/12/2019	09:05:00	221,41	15,7900%	14,7969	0,9971	2,2280	3,7555	7,3919	13,5490	14,0937
13/12/2019	11:01:00	217,68	15,9580%	15,3237	1,1459	2,2310	3,6957	7,1855	13,3652	13,4289
18/12/2019	09:52:00	285,87	15,0910%	17,2085	1,1130	2,1469	4,7220	5,5267	13,8792	12,8774
19/12/2019	09:08:00	211,69	16,1430%	15,9583	1,3403	2,3707	6,2220	6,8046	12,9072	9,8441
20/12/2019	09:16:00	199,55	15,1990%	15,9462	1,0371	2,2712	5,3749	7,0278	14,0120	12,3558
23/12/2019	09:00:00	205,95	14,7890%	16,0577	1,0677	2,1399	3,9605	5,3808	13,2541	12,4552
24/12/2019	09:00:00	207,01	15,8610%	18,7608	1,4060	2,3939	6,1513	6,7941	13,6855	10,6122
26/12/2019	07:35:00	205,34	14,0020%	19,4528	0,9563	2,2770	3,4977	4,8649	14,0975	13,8926
27/12/2019	08:30:00	200,34	14,7980%	18,2320	1,0120	2,2171	3,5160	4,8036	13,0166	13,5162
30/12/2019	08:42:00	252,27	13,7800%	16,6275	1,2836	2,1402	5,2535	6,1382	12,8891	10,2556
31/12/2019	07:31:00	245,34	13,0600%	17,9169	0,4753	2,1873	1,3099	5,3663	20,2187	23,4319
13/01/2020	08:05:00	206,35	13,8230%	17,9971	0,4551	2,2068	1,2895	5,2844	19,2078	21,4193
14/01/2020	08:00:00	203,45	13,1850%	20,1600	1,1102	2,4479	3,0806	4,9021	15,1003	14,3500
17/01/2020	09:00:00	198,27	16,6690%	12,8547	1,3335	2,6193	5,7291	6,8520	17,3724	10,5284
22/01/2020	09:00:00	209,71	14,5920%	14,9516	1,0684	2,6244	3,9705	5,2146	16,4274	13,8477
23/01/2020	09:00:00	201,27	15,6080%	12,5612	1,1392	2,6069	4,3422	5,8497	15,8676	12,5474
24/01/2020	09:01:00	223,75	11,2780%	14,4664	0,8167	2,1446	1,4565	3,6128	16,0600	23,1839
25/01/2020	07:40:00	231,06	11,4870%	14,5825	0,6514	1,9785	1,3571	3,5678	15,5519	22,8182
28/01/2020	09:00:00	184,70	16,0250%	15,9575	1,1428	2,9638	3,8606	4,9009	15,7208	12,9435
29/01/2020	08:50:00	296,54	16,8510%	12,2530	1,6011	3,6597	8,4201	7,2367	14,9430	13,5904
30/01/2020	09:00:00	289,41	18,0070%	11,4815	1,6652	3,7612	8,3094	7,0922	14,7606	12,7089
31/01/2020	09:00:00	276,75	18,6200%	11,6975	1,7675	3,7693	8,1792	7,0161	14,3599	11,9497
11/02/2020	08:50:00	248,71	16,4000%	13,8984	1,0862	3,0295	4,2455	5,1388	13,1577	19,1144
12/02/2020	09:14:00	227,11	16,6300%	15,0105	1,1552	3,1750	4,5663	5,2993	12,6091	17,6188
13/02/2020	09:06:00	246,44	15,2700%	21,7177	1,0086	3,0984	3,8463	3,9806	13,0933	16,5790
14/02/2020	09:00:00	288,51	18,9600%	14,5174	1,4648	4,1812	7,6202	5,7549	14,7117	10,1798
<b>Média</b>		208,54	15,7929	15,7799	1,1421	2,6027	4,6055	5,9480	14,4788	15,5977
<b>Desvio Padrão</b>		34,58	0,01	1,96	0,53	0,43	1,49	1,60	1,80	4,84
<b>Coefficiente de Variação</b>		16,58	0,09	12,43	46,60	16,34	32,38	26,94	12,40	31,02

**Tabela IV** - Dados de resultados das variáveis de processo e degradação de tocoferol

<b>Parâmetro de Processo</b>					
<b>Data</b>	<b>Horário / Coleta</b>	<b>Temperatura entrada (°C)</b>	<b>Temperatura coluna (°C)</b>	<b>Vácuo coluna (mBar)</b>	<b>Degradação TOCO (%)</b>
03/07/2019	09:00:00	150,72	227,00	1,33	0,06
05/07/2019	09:00:00	150,26	223,28	1,71	0,02
08/07/2019	09:00:00	149,01	222,80	1,17	-0,04
11/07/2019	15:00:00	150,48	224,14	1,21	0,08
12/07/2019	08:44:00	149,96	225,84	1,20	0,09
15/07/2019	09:08:00	151,93	223,25	1,26	0,32
17/07/2019	09:00:00	149,87	225,61	1,11	0,07
18/07/2019	09:25:00	150,26	225,16	1,19	-0,05
14/08/2019	11:08:00	150,72	227,00	1,33	0,08
15/08/2019	09:20:00	150,81	224,19	1,37	0,10
26/08/2019	09:05:00	149,01	222,80	1,17	-0,09
27/08/2019	09:55:00	150,48	224,14	1,21	0,01
29/08/2019	09:05:00	151,93	223,25	1,26	0,03
02/09/2019	09:00:00	149,95	226,13	1,77	0,09
06/09/2019	09:00:00	143,25	227,10	1,80	0,14
10/09/2019	09:00:00	150,37	224,01	1,63	0,10
11/09/2019	09:00:00	149,34	223,80	1,33	0,14
03/10/2019	09:02:00	149,82	225,49	1,62	0,08
04/10/2019	08:38:00	150,58	226,34	1,67	0,11
07/10/2019	09:47:00	147,12	226,19	2,21	0,10
08/10/2019	09:12:00	147,70	225,99	2,06	0,05
09/10/2019	08:47:00	151,14	223,66	1,93	0,09
10/10/2019	00:00:00	149,66	225,49	1,44	0,06
11/10/2019	00:00:00	149,90	223,10	1,09	0,23
14/10/2019	09:19:00	148,23	225,32	1,17	0,21
15/10/2019	08:45:00	151,18	226,49	1,27	0,15
16/10/2019	09:05:00	151,23	225,05	1,35	0,09
17/10/2019	09:24:00	152,00	223,14	1,42	0,11
18/10/2019	08:55:00	148,78	225,86	1,33	0,19
21/10/2019	09:51:00	148,99	226,22	1,17	0,16
22/10/2019	09:17:00	151,69	223,85	1,42	0,16
23/10/2019	09:00:00	151,04	224,42	1,32	0,14
24/10/2019	09:00:00	151,29	225,42	1,28	0,13
25/10/2019	10:03:00	147,88	226,24	1,24	0,14
28/10/2019	09:00:00	151,28	223,59	1,31	0,19
29/10/2019	09:00:00	148,67	226,97	1,31	0,20
30/10/2019	09:00:00	150,54	225,63	1,28	0,15
31/10/2019	09:00:00	149,33	227,24	1,37	0,11
01/11/2019	10:10:00	150,53	225,86	1,25	0,07

04/11/2019	09:00:00	148,31	226,44	1,27	0,09
05/11/2019	09:01:00	151,09	225,01	1,27	0,08
06/11/2019	09:40:00	151,30	224,90	1,34	-0,03
07/11/2019	07:51:00	149,22	224,68	1,33	0,07
08/11/2019	07:52:00	148,52	226,91	1,19	0,12
11/11/2019	09:00:00	149,25	227,13	1,29	0,12
12/11/2019	08:38:00	149,39	227,57	1,36	0,08
13/11/2019	08:50:00	150,55	224,54	1,34	0,07
14/11/2019	00:00:00	147,52	225,06	1,33	0,08
26/11/2019	00:00:00	150,07	222,63	1,26	0,08
27/11/2019	09:00:00	151,10	224,75	1,29	0,07
28/11/2019	09:23:00	149,98	221,09	1,32	0,01
04/12/2019	09:36:00	151,22	222,15	1,40	0,07
10/12/2019	09:13:00	150,56	225,33	1,46	0,10
11/12/2019	09:00:00	149,83	223,02	1,59	0,12
12/12/2019	09:05:00	151,64	222,15	1,40	0,09
13/12/2019	11:01:00	151,26	221,76	1,55	0,09
18/12/2019	09:52:00	150,25	225,64	1,36	-0,26
19/12/2019	09:08:00	149,31	222,22	1,48	0,04
20/12/2019	09:16:00	149,50	224,30	1,42	0,13
23/12/2019	09:00:00	147,51	225,25	1,31	0,11
24/12/2019	09:00:00	148,26	225,78	1,33	0,08
26/12/2019	07:35:00	151,23	224,81	1,61	0,10
27/12/2019	08:30:00	149,44	224,85	1,51	0,12
30/12/2019	08:42:00	149,64	223,38	1,45	-0,09
31/12/2019	07:31:00	149,15	220,98	1,36	0,07
13/01/2020	08:05:00	147,82	223,02	1,88	0,20
14/01/2020	08:00:00	147,38	224,55	2,03	0,07
17/01/2020	09:00:00	150,17	225,27	1,92	0,23
22/01/2020	09:00:00	148,63	224,65	1,73	0,15
23/01/2020	09:00:00	148,02	223,99	0,44	0,11
24/01/2020	09:01:00	152,78	220,53	0,47	0,11
25/01/2020	07:40:00	149,15	224,29	0,45	0,05
28/01/2020	09:00:00	148,31	225,37	0,46	0,12
29/01/2020	08:50:00	150,23	224,07	0,52	0,07
30/01/2020	09:00:00	150,65	222,40	0,67	0,04
31/01/2020	09:00:00	150,16	221,03	0,52	0,03
11/02/2020	08:50:00	148,67	224,59	1,27	-0,01
12/02/2020	09:14:00	148,74	224,55	1,58	0,13
13/02/2020	09:06:00	147,74	223,30	1,37	0,12
14/02/2020	09:00:00	139,70	223,88	1,43	0,07
<b>Média</b>		149,63	224,56	1,34	0,09
<b>Desvio Padrão</b>		1,85	1,62	0,34	0,08
<b>Coefficiente de Variação</b>		1,23	0,72	25,71	86,93



**Figura 5.9:** Principais componentes impactantes.

