

## **Destilação molecular centrífuga e de filme descendente: aplicação em óleos vegetais**

## **Centrifugal and descending film molecular distillation: application to vegetable oils**

DOI:10.34117/bjdv7n7-245

Recebimento dos originais: 09/06/2021

Aceitação para publicação: 09/07/2021

### **Edinara Adelaide Boss**

Dra. em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Instituições:

Centro Universitário Adventista de São Paulo (UNASP),

Estrada Municipal Pr. Walter Boger, s/n Lagoa Bonita - Engenheiro Coelho - SP

E-mail: edinara.boss@unasp.edu.br

### **Luísa Fernanda Rios**

Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

School of Chemical Engineering

State University of Campinas

Avenida Albert Einstein,500

Campinas - SP, Brazil

E-mail: luisafernanda81@gmail.com

### **Melvin Aroldo Duran**

Doutor em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Universidade Tecnológica de Pereira

Risaralda, Antioquia, Colômbia

E-mail: melvin.duran@utp.edu.co

### **Maria Regina Wolf Maciel**

Dra. em Engenharia Química - The Leeds University (Leeds, ENGLAND, UK)

School of Chemical Engineering

State University of Campinas

Avenida Albert Einstein,500

Campinas - SP, Brazil

E-mail: wolf@unicamp.br

### **Paula Sbaite**

Dra. em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Instituição: school of Chemical Engineering

State University of Campinas

Avenida Albert Einstein,500

Campinas - SP, Brazil

E-mail:paulasbaite@yahoo.com

**Rubens Maciel Filho**

Dr. em Engenharia Química - The Leeds University (Leeds, ENGLAND, UK)  
School of Chemical Engineering  
State University of Campinas  
Avenida Albert Einstein, 500  
Campinas - SP, Brazil  
E-mail: maciel@unicamp.br

**ABSTRACT**

A Destilação Molecular Centrífuga (CMD) e a Destilação Molecular por Filme de Queda (FFMD) serão apresentadas como uma importante operação unitária para obter produtos de alto valor acrescentado sem a utilização de qualquer solvente. Os carotenóides foram obtidos a partir de óleo de palma por CMD. Outra aplicação envolveu o enriquecimento de diterpenos de café a partir de óleo de café verde utilizando a Destilação Molecular por Filme de Queda (FFMD). Os destilados foram enriquecidos em ésteres de ácidos gordos diterpenos e ácidos gordos livres, enquanto os resíduos foram enriquecidos em triacilgliceróis de alta massa molar. Os ésteres de ácidos gordos diterpênicos foram enriquecidos a 42% (o óleo de café verde original tinha 24,4%) num único passo. Estas aplicações mostraram a importância e a versatilidade da destilação molecular para diferentes processos.

**Palavras-chave:** carotenóides, diterpenos, destilação molecular, óleo de palma, óleo de café verde

**ABSTRACT**

Centrifugal Molecular Distillation (CMD) and Falling Film Molecular Distillation (FFMD) will be presented as an important unit operation to achieve high added value products without the use of any solvent. Carotenoids were obtained from palm oil by CMD. Other application involved the enrichment of coffee diterpenes from green coffee oil using Falling Film Molecular Distillation (FFMD). The distillates were enriched in diterpene fatty acid esters and free fatty acids, while the residues were enriched in high molar mass triacylglycerols. Diterpene fatty acid esters were enrichment to 42% (original green coffee oil had 24.4%) in a single-pass. These applications showed the importance and the versatility of molecular distillation for different processes.

**Keywords:** carotenoids, diterpenes, molecular distillation, palm oil, green coffee oil

**1 INTRODUÇÃO**

A destilação molecular (MD) é um processo de separação não-convencional indicado para a separação de misturas líquidas homogêneas que contenham substâncias termo sensíveis e complexas.

A destilação molecular centrífuga (CMD) é uma técnica de separação e purificação utilizada para obtenção de produtos químicos, processamento de alimentos, produtos farmacêuticos e na indústria do petróleo. O princípio da CMD baseia em baixas

pressões e baixos tempos de residência. O material permanece menos de 1 segundo sobre o rotor do equipamento e é separado por diferença de massa molar.

A destilação molecular de filme descendente (FFMD) possui um baixo tempo de residência do líquido no evaporador ocasionando um fino filme de líquido distribuído. A combinação da pequena distância do evaporador e do condensador (20-70mm) e do alto vácuo faz com que o mecanismo de transferência de massa seja eficiente.

Neste trabalho serão apresentadas duas aplicações de MD para mostrar a obtenção de diferentes produtos através da mesma tecnologia (SBAITE, P. et.al, 2006).

Antes do processo de separação são necessárias a utilização de pré-tratamentos da matéria-prima com intuito de atingir índice de acidez (IA) aceitáveis (ROVERE, B.O. et.al, 2020).

Carotenoides foram recuperados utilizando reação de neutralização, seguida de transesterificação do óleo de palma com posterior CMD (Boss, E.A.et.al., 2009). Neste processo de separação os compostos mais leves são destilados e os carotenoides permanecem no resíduo.

O óleo de café verde (*Coffea arabica*) tem um alto valor no mercado (em torno de U\$170/Kg em 2010) com uma ampla área econômica de interesse: nutricional, bioquímica, cosmética, farmacêutica e de bioenergia (ARAUJO, J.M.A. et.al, 2006). Este óleo é uma mistura de ácidos graxos livres (FFA), monoacilgliceróis (MG), diacilgliceróis (DG) e triacilgliceróis (TG), ésteres de diterpenos, fosfatídeos, pigmentos, esteróis e tocoferóis (DIAS, R.C. et. al., 2010, BATISTELLA, C.B. et. al., 1996). Os diterpenos de café são produtos de alto valor agregado para industriais de cosmético e farmacêuticas, devido suas propriedades emolientes, bloqueadoras de radiação solar e quimioprotetivas. No começo, os FFA, diterpenos e TG podem ser separados eficientemente devido as grandes diferenças em suas massas molares. Os FFA são separados do café na primeira etapa. Depois os diterpenos são concentrados no destilado e os TG no resíduo. A última etapa é o enriquecimento (concentração) dos diterpenos.

## 2 OBJETIVO

CMD e FFMD são processos de separação utilizados para produtos termossensíveis de alto valor agregado, sem uso de solvente. Neste trabalho o CMD foi utilizada para obtenção de carotenos oriundos do óleo de palma bruto. Através do processo que usa o método de separação com FFMD foram concentrados os ésteres de

diterpenos do óleo de café verde. Foi demonstrada a aplicabilidade diversa desta operação unitária.

### 3 MATERIAL E METODOLOGIA

Os materiais e métodos serão apresentados para cada aplicação em MD e separados nos seguintes itens.

Concentração de carotenoides usando CMD

O óleo de palma bruto foi usado como matéria-prima. O óleo foi fornecido pela Campestre Ind. e Com. de Óleos Vegetais LTDA.

A matéria-prima possui contaminantes como o sabão. A alta acidez prejudica a reação de transesterificação. Devido a isto é necessária a realização de uma reação de neutralização, Figura 1, antes da transesterificação. Após a neutralização o óleo foi centrifugado, lavado, secado (em pressão reduzida) e filtrado. Neste estágio o óleo apresentou uma acidez menor que 0,3% em ácidos graxos livres.

Figura 1. Neutralização do óleo de palma bruto



O sorbamol foi utilizado para eliminar qualquer umidade remanescente e foi retirado por filtração (BATISTELLA,C.B.et.al.,1996).

Após a neutralização o óleo de palma foi transesterificado, Figura 2, com adição de etanol e hidróxido de sódio (catalizador). Os ésteres formados na reação foram separados do glicerol por diferença de densidade. Os ésteres foram lavados e a água separada por evaporação à baixas temperaturas.

A destilação molecular centrífuga foi realizada a uma pressão de  $3.10^{-5}$  torr e uma temperatura na faixa de 180-220°C num equipamento da *Myers Vacuum*. Os ésteres foram coletados no destilado e o beta-caroteno foi concentrado na corrente de resíduo. A representação simplificada desta destilação é mostrada na Figura 3.

A acidez foi medida com o método oficial para FFA Official Method of AOCS Ca 5a-40. Para obtenção da concentração de beta-carotenos aplicou-se o método “PORIM”(Palm Oil Research Institute of Malaysia).

Figura 2. Transesterificação do óleo de palma neutralizado

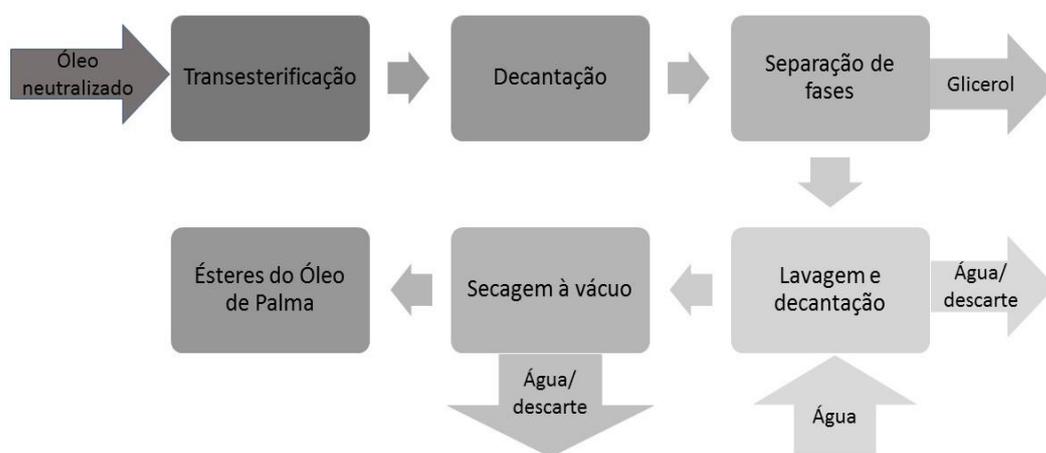
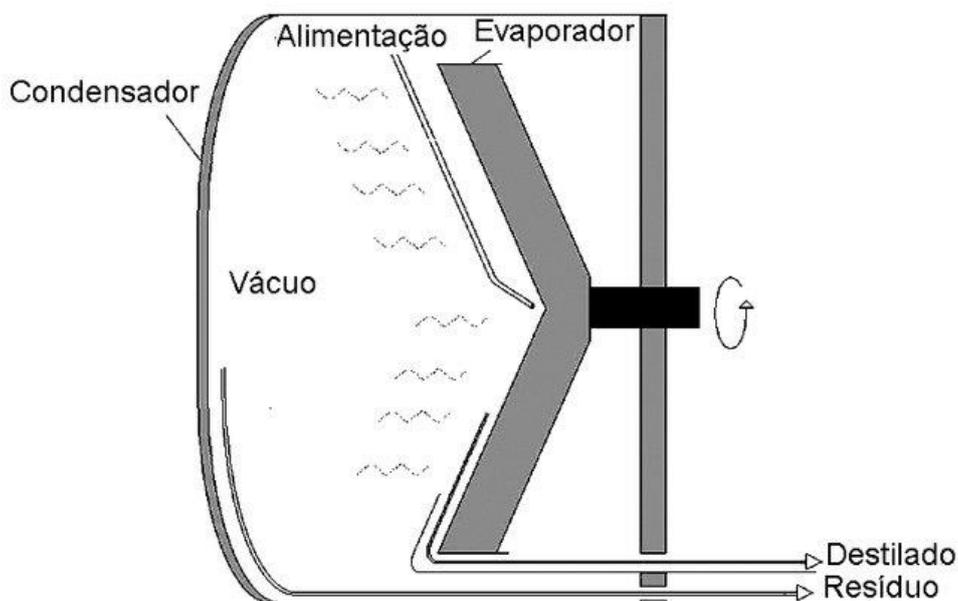


Figura 3: Representação simplificada da Destilação Molecular centrífuga (DMC).Fonte: Fregolente, P.L. et al, 2009.



Enriquecimento de diterpenos do óleo de café verde usando FFMD

O óleo bruto de café verde foi obtido da indústria Linax (Votuporanga-SP, Brasil), onde os grãos de café verde são prensados mecanicamente (NIKOLOVA-DAMYANOVA, B. et. al., 1998).

O método oficial da *American Oil Chemist Society* (AOCS) foi utilizado para determinar (SBAITE, P. et. al., 2006): FFA em percentual de ácido oleico (AOCS Ca 5a-40); matéria não saponificável (AOCS Ca 6b-53); índice de saponificação (AOCS Cd 3-25); índice de iodo (AOCS Cd 1c-85); índice de refração (AOCS Cc 7-25). A preparação dos ésteres metílicos dos ácidos graxos foi realizado de acordo com Hartman e Lago (MARTINS, P.F., et.al., 2006), e a viscosidade dinâmica e a densidade foram obtidas por um viscosímetro *Stabinger* (ASTM D7042-04).

Os *ácidos graxos* (FA) foram identificados por cromatografia gasosa acoplada com espectômetro de massa (Agilent 5975 GC-MSD, Agilent, Santa Clara, United States), conectado a uma coluna de capilaridade HP-5 (30 m x 0.32 mm x 0.25  $\mu$ m) com 5% fenil-dimetilpolisiloxano.

A Cromatografia de alta performance por exclusão de tamanho (HPSEC) foi usada para quantificar os TG, os ésteres de diterpenos, MG, e FFA. Para esta análise foi utilizado um Cromatógrafo de Permeação a Gel (Viscotek GPC/SEC TDAm<sup>TM</sup>) com detector de índice de refração.

A identificação dos TG foi realizada com o uso de um Cromatógrafo de Permeação a Gel (VISCOTEK GPC/SEC TDAm<sup>TM</sup>) com detector de índice de refração

e uma coluna Hyperclone BDS C18 5  $\mu\text{m}$  130  $\text{\AA}$  ( $250 \times 4.6$  mm I.D), da Phenomenex Inc (Torrance, CA-USA).

A identificação e a quantificação do cafestol e caveol do óleo de café foi descrita na literatura. Cafestol e caveol foram analisados em comprimentos de onda de 230 nm e 290 nm, respectivamente. A resposta foi obtida para cada padrão através de regressão linear: concentração conhecida e área do pico.

O destilador molecular de filme descendente (FFMD) usado foi KDL 5 unit/UIC-GmbH (Alzenau, Germany).

A temperatura de operação para o óleo de café foi acima de  $250^{\circ}\text{C}$ , e a pressão no evaporador 0,001 mbar. Cada etapa produziu um destilado e um resíduo. Estudos preliminares (FREGOLENTE, L.V et.al.,2005) indicaram que a temperatura de destilação o fluxo de alimentação e outras informações operacionais da destilação molecular. Seguem alguns valores que foram fixados: pressão (0,001 mbar), temperatura de alimentação ( $40^{\circ}\text{C}$ ), velocidade do rotor (350 rpm), e temperatura de condensação ( $80^{\circ}\text{C}$ ). A taxa do fluxo de alimentação (Q) foi fixada em 6 mL/min de acordo com experimentos previamente realizados neste equipamento. A temperatura de evaporação (TEV) foi conduzida na faixa de 130 a  $250^{\circ}\text{C}$ , com incrementos de  $20^{\circ}\text{C}$ . Uma representação simplificada FFMD é mostrada na Figura 4.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados para obtenção de carotenos do óleo de palma e de diterpenos do óleo de café verde.

##### Concentração de Carotenóides usando CMD

Quanto maior o fluxo de alimentação menor a decomposição do produto, mas menor é a sua concentração, conforme mostrado na Figura 5 nos gráficos a e b. Entretanto, taxas de fluxo de alimentação baixas produzem altas concentrações de produto e um aumento no tempo de residência sobre o cone do disco do rotor, porém aumenta a decomposição. Para baixas temperaturas o ideal é trabalhar com uma taxa de fluxo de alimentação de 0,2 a  $0,4 \text{ Kg h}^{-1}$  para obtenção de alta concentração do produto desejado. Para temperaturas acima  $200^{\circ}\text{C}$  é mais interessante trabalhar com taxas de fluxo de alimentação entre 0,5 a  $0,6 \text{ Kg h}^{-1}$ . A concentração de carotenos é função direta da temperatura.

Figura 4: Destilador Molecular de Filme Descendente (FFDM). Adaptado de Galúcio, C. S. et. al, 2016.

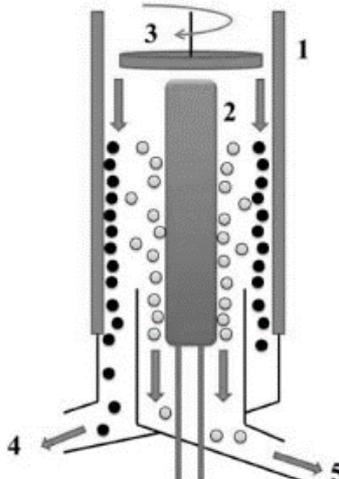
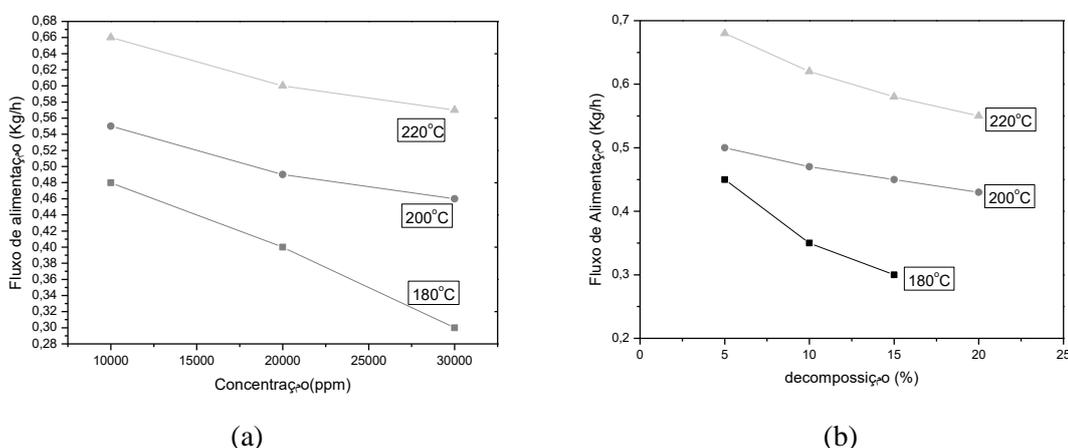


Figura 5. Concentração de carotenos (a) e Decomposição de carotenos (b)



### Obtenção de Cafestol e Caveol por FFMD

Sete experimentos foram conduzidos para diferentes temperaturas para FFMD. Os experimentos foram realizados considerando estado estacionário. O destilado e o resíduo foram caracterizados. Os resultados dos experimentos são apresentados de forma resumida nas Tabelas 1 e 2.

O rendimento do destilado varia com a temperatura de operação. Os resultados mostram um aumento no rendimento de destilado para temperaturas entre 190°C e 230°C. Temperaturas abaixo de 190°C são boas para remoção de FFA e MG, mas temperaturas acima de 190°C fazem com que os compostos de massa molar intermediária, como diterpenos e ésteres de ácidos graxos sejam concentrados no destilado.

Observando a composição, os ésteres de diterpenos constituem aproximadamente 42,8% da fração de destilado obtido à 210°C. A temperatura de destilação de 210°C é o valor onde obtém-se mudanças na concentração total de diterpenos (cafestol e caveol) na

corrente de destilado. Para temperaturas inferiores a 210°C, o total de diterpenos na corrente de destilado diminui consideravelmente há um aumento na concentração de FFA e MG. Na temperatura de 210°C o rendimento de destilado é de 14,89% (com 2287,83 mg do total de diterpenos. (100 g óleo)<sup>-1</sup>). A quantidade de caveol é maior que a de cafestol em todas as frações. O resultados indica um enriquecimento de 150,55% nos diterpenos totais, acima do valor contido no óleo de café verde original (913,09 mg.(100g óleo)<sup>-1</sup>).

Acima de 250°C, há um aumento na concentração de moléculas com massa molar elevada como os TG no destilado e uma concentração de diterpenos de 390,8 mg. (100g óleo)<sup>-1</sup>. Ou seja, há um aumento na quantidade de TG e uma diminuição na quantidade de ésteres de diterpenos

A melhor temperatura para recuperação de diterpenos na corrente de destilado é de 210°C.

Não foram observadas diferenças significantes nas frações de ácidos graxos obtidas na faixa de 130 a 250°C. Em geral, ocorrem mudanças apenas nas proporções de ácido palmítico e linoleico. O percentual de ácidos graxos ficou com valores em torno de 36,3% de ácido palmítico e 39,9% de ácido linoleico.

As condições de operação do GPC ocasionaram uma boa separação e identificação de TG na fração de óleo de café verde. Foi possível observar os seguintes TG: LLL, PLLn, OLL, PLL, OLO, SLL, PLO, PLP, ALL, PSL, POO e PSO (A, L, Ln, O, P e S são actinídeo, linoleico, linolênico, oleico, palmítico e ácido esteárico, respectivamente). Considerando as amostras analisadas, os TG mais presentes nas amostras foram: PLL, PLP, PLO+SLL, e PSL+POO. A composição dos TG foi a mesma em todas as frações. Isto mostra que a MD quase não separa os TG do óleo de café.

O valor de saponificação (SV), na Tabela 2, diminui com o aumento da temperatura de destilação. O mínimo de SV foi 151,4 mgKOH .g<sup>-1</sup> à 210°C. Este comportamento é influenciado pela diminuição na concentração de TG na fração de destilado. Quando ocorre um aumento nos diterpenos de interesse (ésteres de ácidos graxos), diminui o percentual de TG no destilado e por consequência diminui SV.

Tabela 1. Características físicas e químicas das frações de destilado obtidas por FFDM.

Parâmetros	Óleo original	Composição do Destilado obtido à Temperatura (°C)							Resíduo
		130	150	170	190	210	230	250	
TAG (%)	72.2	71.5	72.3	70.3	65.7	57.2	58.1	83	100
Ésteres de Diterpenos (%)	24.8	19.1	23.8	26.3	31.7	42.8	41.9	17	0.0
MAG+FFA (%)	3.0	9.4	3.9	3.4	2.6	0.0	0.0	0.0	0.0
Composição de TAG (%massa)									
LLL	6.37	9.15	8.21	7.11	7.38	6.79	6.95	6.65	7.18
PLLn	1.75	2.1	2.11	2.16	2.18	1.95	2.04	2.12	1.85
OLL	3.9	6.31	5.05	4.43	4.57	3.81	3.68	3.71	3.79
PLL	24.54	22.4	23.58	23.48	24.22	24.49	25.05	25.07	24.92
OLO	1.33	3.58	2.11	1.96	1.77	1.13	1.02	1.1	0.92
PLO+SLL	16.63	16.30	16.42	16.79	16.84	16.26	16.16	16.22	16.41
PLP	20.94	16.93	18.63	19.98	19.85	20.06	20.76	20.67	19.49
ALL	6.16	8.31	7.16	7.62	6.96	6.07	5.73	5.8	6.05
PSL+POO	14.17	10.73	11.89	12.67	12.06	14.71	14.42	13.82	14.46
PSO	4.21	4.21	4.84	3.81	4.16	4.73	4.19	4.84	4.92
Composição de FA (%massa)									
C16:0	34.95	33.3	34.55	33.65	35.72	40.58	38.13	38.2	32.91
C18:0	9.12	8.9	8.4	9.4	9.0	8.22	9.0	9.0	8.75
C18:1	11.33	11.37	12.62	11.87	11.83	10.8	11.0	10.7	11.82
C18:2	41.43	42.6	40.9	42.1	40.47	36.73	38.76	37.8	43.85
C18:3	<0.1	0.19	0.2	<0.1	0.15	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
C20:0	2.44	2.73	2.32	2.13	2.37	2.34	2.51	2.5	2.18
C22:0	0.41	0.61	0.747	0.28	0.32	1.30	0.42	0.6	0.34

A maior parte dos FFA foram separados na primeira fração, nas temperaturas abaixo de 190°C (Tabela 5). A quantidade de FFA na corrente de resíduo foi baixa (<0.3%) após a primeira destilação.

Em geral, a densidade, viscosidade e índice de refração não mostram diferenças significativas nas frações de destilado, mas mostram grandes diferenças se comparadas com os valores para o óleo de café verde. Estes valores aumentam com o aumento da temperatura de destilação, até um máximo de 210°C.

Tabela 2. Composição (% massa) da fração de destilado obtido por destilação molecular

Parâmetros	Óleo original	Destilado obtido à Temperatura (°C)							Resíduo
		130	150	170	190	210	230	250	
Percentual de destilado (%)		8.29	7.63	7.36	7.87	14.89	13.59	11.70	
Destilado cumulativo (%)		8.29	15.92	23.28	31.15	46.04	59.63	71.33	100
FFA (% ácido oleico)	1.28	9.1	3.6	2.0	0.4	0.19	0.1	0.08	0.07

Índice de saponificação (mg KOH. g <sup>-1</sup> )	162.12	168.4	166.9	164.0	159.9	151.4	157.2	172	179
Matéria insaponificável(%)	14.5	10.63	13.25	14.64	17.65	23.83	23.33	7.4	ND
Índice de Iodo (g I <sub>2</sub> (100 g óleo) <sup>-1</sup> )	78.58	83.2	82.22	83.14	80.65	72.91	76.67	80.2	87.21
Índice de refração (40°C)	1.4717	1.4716	1.4729	1.4738	1.4747	1.4782	1.478	1.4710	1.4665
Densidade (20°C, g. mL <sup>-1</sup> )	0.9403	0.9361	0.9402	0.942	0.9453	0.9549	0.954	0.9384	0.9261
Viscosidade (20°C, mPa.s)	136.29	120.68	134.67	148.74	157.43	196.44	190.17	132.25	97.761
Cafestol (mg (100 g óleo) <sup>-1</sup> )	369.27	309.76	380.86	433.49	525.42	907.43	683.76	170.2	ND

## 5 CONCLUSÃO

As aplicações apresentadas neste trabalho mostram a flexibilidade deste método de separação por destilação molecular, e ambas configurações, e potencial como unidade de operação para obtenção de produtos naturais de alto valor agregado.

Na destilação molecular centrífuga para concentração de carotenos as melhores condições de operação foram: temperatura de 200°C e taxa de fluxo de alimentação de 0,5 Kg.h<sup>-1</sup> objetivando baixa decomposição e alta concentração do produto desejado

O melhor resultado para diterpenos de ésteres de ácidos graxos foi de 42,8% na corrente de destilado com o equipamento operando à 210°C e 6 mL.min<sup>-1</sup> na taxa do fluxo de alimentação. MD mostrou um grande enriquecimento dos diterpenos (cafestol e caveol). Entretanto, MD é mais efetiva para remoção de FFA em temperaturas abaixo de 210°C. À 210°C o rendimento no destilado foi de 14.89% (com 2287.83 mg do total de diterpenos.(100 g óleo)<sup>-1</sup>). Isto indica um enriquecimento de 150,55% no total de diterpenos, quando comparado com o óleo de café verde inicial. O caveol foi obtido em quantidade maior que o cafestol para a maioria das frações.

## REFERÊNCIAS

AOCS – American Oil Chemist’s Society. Official and Tentative Methods, 5.ed., Chicago, 2003.

Araujo, J. M. A., Sandi, D. Food Chem. 2006, 101, 1087–1094.

Batistella, C.B, Wolf Maciel, MR. Computer Chem. Eng. 1996, 20, S19-S24.

Boss, E. A., Maciel Filho, R.,Perez, H.I.Q., Rios, L.F., Wolf Maciel, M.R. Chem. Eng. Transac. 2009, 19, 1341-1346.

Hartman, L., Lago, R.C.A., Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids, Laboratory Practice, 8, 475-476.

Dias, R.C., Campanha, F.G., Vieira, L.G., Ferreira, L.P., Pot, D., Marraccini, P., De Toledo Benassi, M. J. Agric. Food Chem. 2010, 58, 88-93.

Fregolente, P. L., Batistella, C.B, Maciel Filho, R., Pinto, G.M.F., Wolf Maciel M.R. Química Nova 2009, 32, 6,1539-1543.

Fregolente, L.V., Batistella, C.B., Maciel Filho, R., Wolf Maciel M.R. JAOCS 2005, 82, 673-678.

Galúcio, C.L, Benites, C.I., Rodrigues, R.A.F., Wolf Maciel M.R. Química Nova 2016, 39, 7, 795-800.

Martins, P.F., Ito, V.M., Batistella, C.B., Wolf Maciel, M.R. Sep Purif. Technol. 2006, 48, 78–84.

Nikolova-Damyanova, B., Velikova, R.E., Jham, G.N. Food Res Int. 1998, 31, 479-486.

Sbaitte, P, Batistella, c, Winter, A, Vasconcelos, C, Maciel Filho, R, Gomes, A, Medina, L, Kunert, R, Petroleum Science and Technology, 2006, 24, 265-274.

Rovere, B.O., Rodriguez,J. H., Teleken, J. G. BJD 2020, 6,5,24678-24686.