



INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO
Universidade Técnica de Lisboa

Estudo das unidades de desgomagem e neutralização

Sara de Andrade Taipina de Oliveira

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química

Júri

Presidente: Prof.^a Doutora Maria Filipa Gomes Ribeiro

Orientadores: Prof. Doutor Sebastião Manuel Tavares da Silva Alves

Doutor Renato Henriques de Carvalho

Vogal: Prof.^a Doutora Maria Joana Castelo Branco de Assis Teixeira Neiva Correia

Novembro de 2012



INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO
Universidade Técnica de Lisboa



Estudo das unidades de desgomagem e neutralização

Sara de Andrade Taipina de Oliveira

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química

Júri

Presidente: Prof.^a Doutora Maria Filipa Gomes Ribeiro

Orientadores: Prof. Doutor Sebastião Manuel Tavares da Silva Alves

Doutor Renato Henriques de Carvalho

Vogal: Prof.^a Doutora Maria Joana Castelo Branco de Assis Teixeira Neiva Correia

Novembro de 2012

Agradecimentos

Gostaria de agradecer às pessoas que de algum modo contribuíram para a realização deste trabalho.

- Ao Doutor Renato Carvalho, meu orientador na Iberol, pela disponibilidade que sempre demonstrou para me auxiliar e pelos conhecimentos que me transmitiu durante os seis meses de estágio;
- Ao Professor Doutor Sebastião Alves, meu orientador do IST, pela atenção com que seguiu o meu trabalho na Iberol e por toda a ajuda que me facultou, quer em questões técnicas, quer na escrita da tese;
- A todos os colaboradores da Iberol, pela simpatia que sempre demonstraram e pela prontidão em ajudar-me com qualquer questão. Um agradecimento especial aos operadores de fábrica que me auxiliaram na medição de caudais e às técnicas do laboratório que de muita paciência necessitaram para fazer as muitas análises laboratoriais que o meu trabalho requereu;
- À minha família e amigos, cujo apoio incondicional foi essencial para a realização deste trabalho.

Resumo

Este trabalho teve como objectivo o estudo dos processos de pré-tratamento de óleos vegetais para a produção de biodiesel existentes na Iberol (etapa de desgomagem física e unidade de neutralização e desgomagem química), de forma a identificar os factores que poderão ser melhorados e sugerir hipóteses de optimização.

Para cumprir esse objectivo foram:

- (i) Analisados os dados de histórico da unidade de neutralização e desgomagem;
- (ii) Realizados ensaios na etapa de desgomagem física;
- (iii) Realizados ensaios laboratoriais de desgomagem física e de neutralização e desgomagem química.

Nestas experiências foi analisada a influência dos vários parâmetros dos processos:

- (i) No caso da desgomagem física, sobre as perdas de óleo desgomado e sobre a eficiência de desgomagem;
- (ii) No caso da unidade de neutralização e desgomagem, sobre as perdas de óleo neutro e sobre os parâmetros finais do óleo (acidez, fósforo e sabões).

Concluiu-se que é pertinente a instalação de um permutador de calor para arrefecimento do óleo antes da desgomagem física, que se prevê promover uma receita de 120.093 euros/ano. O investimento preferível foi estimado em 3.711 euros, recorrendo à recuperação de equipamentos existentes em armazém (três permutadores caixa e tubos, colocados em série, com a potência necessária para o arrefecimento desejado do óleo), sendo o tempo de “payback” aproximado de 1 mês de laboração, pelo que este poderá ser economicamente viável.

Palavras-chave: óleo vegetal, desgomagem física, desgomagem química, neutralização

Abstract

The purpose of this work was the study of the pre-treatment processes of vegetable oils existing in Iberol to produce biodiesel (water degumming step and chemical degumming and neutralization unit), to identify factors that could be improved and suggest hypotheses of optimization.

To meet this objective:

- (i) The historical data of degumming and neutralization unit have been analyzed;
- (ii) Experiments were conducted in the water degumming step;
- (iii) Laboratory experiments of water degumming and chemical degumming and neutralization were made.

In these experiments the influence of various process parameters was analyzed:

- (i) On the degummed oil loss and efficiency of degumming in the case of water degumming;
- (ii) On the losses of neutral oil and the final parameters of the oil (acidity, phosphorus and soaps) in case of the degumming and neutralization unit.

It was concluded that it is advisable to install a heat exchanger for cooling the oil before water degumming, which it is anticipated to promote an income of 120.093 euros/year. The preferable investment was estimated to be 3.711 euros, by resorting to existing equipments in storage (three shell and tube heat exchangers, arranged in series with the power needed for desired oil cooling), with a "payback" time of about 1 month of operation, so this can be economically viable.

Keywords: vegetable oil, water degumming, chemical degumming, neutralization,

Índice

1)	Introdução.....	1
1.1)	A química da desgomagem.....	1
1.2)	Revisão da literatura sobre processos de desgomagem física, desgomagem química e neutralização de óleos vegetais	4
1.2.1)	Desgomagem física.....	4
1.2.2)	Desgomagem química e neutralização	6
i.	Desgomagem ácida simples.....	6
ii.	Desgomagem ácida especial.....	7
iii.	Desgomagem TOP.....	7
iv.	Super/Uni Desgomagem	8
v.	Neutralização <i>standard</i>	9
1.3)	Descrição dos processos existentes na Iberol	11
1.4)	Objectivos do trabalho.....	15
2)	Parte experimental	16
2.1)	Experiências de desgomagem física na unidade fabril.....	16
2.1.1)	Monitorização da eficiência de desgomagem.....	17
2.1.2)	Medição do caudal de gomas e influência da quantidade de água adicionada	17
2.1.3)	Determinação das perdas na desgomagem física.....	18
2.2)	Experiências de desgomagem física em laboratório	19
2.2.1)	Variação de parâmetros na desgomagem física de óleo de soja	19
2.2.2)	Desgomagem física de óleo de colza virgem para neutralizar e desgomar quimicamente	21
2.3)	Experiências de neutralização e desgomagem em laboratório.....	22
3)	Resultados e Discussão	24
3.1)	Desgomagem física	24
3.1.1)	Monitorização da eficiência de desgomagem.....	24
3.1.2)	Medição do caudal de gomas e influência da quantidade de água adicionada	27
3.1.3)	Determinação das perdas associadas ao processo	31
3.1.4)	Efeito da variação de parâmetros na desgomagem física de óleo de soja.....	34

3.1.5)	Desgomagem física de óleo de colza virgem para utilização em ensaios posteriores	37
3.2)	Desgomagem química e neutralização	37
3.2.1)	Análise do funcionamento da unidade de neutralização e desgomagem	37
i.	Relação entre as perdas do processo e a acidez do óleo	38
ii.	Funcionamento da etapa de desgomagem química	43
iii.	Funcionamento da etapa de neutralização	48
iv.	Funcionamento da etapa de aglomeração	48
v.	Sabões	48
3.2.2)	Ensaio laboratoriais de neutralização e desgomagem	49
i.	Ensaio de variação de velocidade na adição de ácido fosfórico	49
ii.	Ensaio de variação de tempo de residência após adição de ácido fosfórico	50
iii.	Ensaio de variação de velocidade na adição de soda cáustica e água de aglomeração	51
iv.	Ensaio de variação de tempo de residência na aglomeração	53
v.	Ensaio de variação de velocidade na adição da solução de lavagem	55
vi.	Ensaio de verificação de desgomagem durante a etapa de lavagem	56
vii.	Observações finais relativamente aos ensaios de neutralização e desgomagem no laboratório	57
3.2.3)	Paralelismo entre a eficiência dos misturadores da fábrica e a eficiência de mistura praticada em laboratório	58
i.	Misturas praticadas em laboratório	58
ii.	Mistura de ácido fosfórico na fábrica	59
iii.	Mistura da solução de soda cáustica e água de aglomeração na fábrica	60
4)	Proposta de implementação de um permutador de calor na desgomagem física	61
4.1)	Características do equipamento e benefícios da sua implementação	61
4.2)	Estimativa do investimento	65
4.3)	Análise Económica	67
5)	Conclusões, recomendações e trabalho futuro	68
6)	Referências bibliográficas	71
7)	Anexos	73

Índice de figuras

Figura 1 - Representação dos principais fosfatídeos existentes nos óleos vegetais (com a representação das cargas típicas para pH neutro).....	2
Figura 2 - Reacção de desgomagem química.....	4
Figura 3 - Esquema de um processo típico de desgomagem aquosa (Alfa Laval) ^[8] . Note-se que difere do processo na Iberol, onde o óleo é encaminhado directamente do misturador para a centrífuga.....	5
Figura 4 – Esquema da desgomagem ácida simples ^[6]	7
Figura 5 – Esquema da desgomagem ácida especial (1 estágio) ^[6]	7
Figura 6 - Esquema da desgomagem TOP ^[13]	8
Figura 7 - Esquema da Super/Uni desgomagem ^[15]	9
Figura 8 - Neutralização Standard em dois estágios ^[15]	10
Figura 9 - Neutralização standard em três estágios ^[15]	10
Figura 10 - Nesta amostra de óleo recolhida na unidade fabril é visível o fenómeno de deposição de compostos que é comum ocorrer no fundo dos tanques de óleo.....	11
Figura 11 - O efeito da remoção de fosfatídeos e outras impurezas durante o processo manifesta-se na coloração do óleo. À esquerda uma amostra de óleo de soja bruto e à direita uma amostra de óleo desgomado fisicamente, ambas recolhidas na fábrica.....	12
Figura 12 - Diagrama simplificado do processo com o percurso do óleo desde o tanque de armazenagem até à etapa de desgomagem química (inclusive).....	13
Figura 13 - Diagrama da etapa de neutralização e aglomeração.....	14
Figura 14 - Diagrama das etapas de separação, secagem e arrefecimento do óleo.....	15
Figura 15 - Diagrama simplificado da desgomagem física, com indicação de possíveis pontos de amostragem (circunferências a vermelho).....	17
Figura 16 - Placa de aquecimento com agitação magnética Yellow Line Mag HS 7 com sensor de temperatura.....	19
Figura 17 - Centrífuga utilizada no laboratório (esquerda) e vista dos seus quatro copos (direita)	20
Figura 18 - Eficiência da desgomagem física em função da quantidade de água adicionada e relação entre esta e a quantidade de água necessária em teoria (as letras identificam o ensaio).	26
Figura 19 – Eficiência de desgomagem em função do teor em fósforo no óleo bruto.....	26
Figura 20 - Caudal de gomas medido em função do caudal de água da desgomagem para quatro caudais de óleo diferentes.....	28
Figura 21 - Evolução do caudal e gomas em base seca em função do caudal de água para os quatro caudais de óleo processado.....	29

Figura 22 – Perdas totais associadas ao processo de desgomagem física (obtidas por balanço) em função da água adicionada para os vários caudais de óleo.....	30
Figura 23 - Humidade nas gomas (obtida por balanço) em função da percentagem de água interveniente na desgomagem.....	31
Figura 24 - Representação do caudal de gomas em função do caudal de água adicionado	31
Figura 25 - Comparação do caudal de gomas obtido em experiências diferentes (a actual a azul) para os mesmos caudais de óleo e água (350 kg/h)	32
Figura 26 - Perdas de óleo em função do caudal de água.....	33
Figura 27 - Representatividade do óleo no caudal de gomas (base seca) em função do caudal de água de desgomagem.....	34
Figura 28 - Aspecto das gomas produzidas na desgomagem física em laboratório	35
Figura 29 - Perdas na neutralização e desgomagem em função da acidez, para o óleo de soja... 39	
Figura 30 - Perdas na neutralização e desgomagem em função da acidez, para o óleo de colza . 39	
Figura 31 - Perdas na neutralização e desgomagem, obtidas pelo factor de Wesson, em função da acidez dos óleos de soja e colza	41
Figura 32 - Comparação das perdas mensais na neutralização e desgomagem pelas várias metodologias, em função da acidez (óleo de soja).....	42
Figura 33 - Comparação das perdas mensais na neutralização e desgomagem pelas várias metodologias, em função da acidez (óleo de colza)	42
Figura 34 - Eficiência de desgomagem média em função do teor em fósforo no óleo desgomado	44
Figura 35 - Perdas do processo em função do teor em fósforo no óleo desgomado	44
Figura 36 - Representação em 3D das perdas na neutralização e desgomagem em função da acidez e do teor em fósforo no óleo desgomado (óleo de soja).....	45
Figura 37 - Representação em 3D das perdas na neutralização e desgomagem em função da acidez e do teor em fósforo no óleo desgomado (óleo de colza)	46
Figura 38 - Eficiência da desgomagem química em função do teor em fósforo no óleo neutro para várias gamas de fósforo no óleo desgomado (soja)	47
Figura 39 - Eficiência da desgomagem química em função do teor em fósforo no óleo neutro para várias gamas de fósforo no óleo desgomado (colza).....	47
Figura 40 - Variação do teor em fósforo no final do ensaio em função da velocidade na mistura de ácido fosfórico. À esquerda, os ensaios de agitação magnética, à direita, com o ensaio realizado com varinha mágica.	50
Figura 41 - Teor em fósforo no final dos ensaios em função do tempo de repouso após a adição de ácido fosfórico	51
Figura 42 - Teor em fósforo (P), sabões (S) e acidez (FFA) final do óleo em função da velocidade de mistura na adição da solução de soda cáustica e água de aglomeração (óleo de soja)	52

Figura 43 - Teor em fósforo (P) final do óleo em função da velocidade de mistura na adição da solução de soda cáustica e água de aglomeração (óleo de colza)	52
Figura 44 - Teor em sabões (S) e acidez (FFA) final do óleo em função da velocidade de mistura na adição da solução de soda cáustica e água de aglomeração (óleo de colza)	53
Figura 45 - Etapa de aglomeração (óleo de soja), na qual se observa a acumulação de aglomerados na superfície do óleo. Este apresenta já nesta etapa uma tonalidade mais clara do que o óleo desgomado inicial (recipiente da direita).....	54
Figura 46 - Teor em fósforo, sabões e acidez final do óleo em função do tempo de aglomeração da mistura (óleo de soja)	54
Figura 47 - Teor em sabões do óleo em função da velocidade de mistura na lavagem (óleo de soja).....	55
Figura 48 - Aspecto típico da fase pesada após a segunda centrifugação, uma fase aquosa (esquerda) e aspecto decorrente da formação de uma emulsão durante a etapa de lavagem (direita).....	56
Figura 49 - Diminuição do teor em fósforo verificada nas amostras de óleo resultantes dos ensaios de neutralização e desgomagem, após uma etapa de lavagem complementar	56
Figura 50 - Diferença de coloração entre o óleo de colza neutro (à esquerda) e o óleo desgomado utilizado (à direita)	57
Figura 51 - Diagrama do processo de desgomagem física, demonstrando as etapas de permuta de calor relevantes para esta análise.....	63

Índice de tabelas

Tabela 1 - Carga dos fosfatídeos em função do pH (PA-Ca representa o fosfatídeo associado a um íon cálcio e os sinais entre parênteses representam zonas de transição) ^[1]	2
Tabela 2 - Velocidade relativa de hidratação dos fosfatídeos a 80°C ^[3]	3
Tabela 3 - Condições testadas na experiência de medição do caudal de gomas.....	18
Tabela 4 - Condições testadas na experiência de determinação das perdas	18
Tabela 5 - Velocidades aproximadas determinadas por tacómetro (em rotações por minuto).....	22
Tabela 6 - Resultados da monitorização da desgomagem física na fábrica	25
Tabela 7 - Resultados da medição do caudal de gomas	27
Tabela 8 - Resultados de teor em fósforo, humidade do óleo desgomado e perdas	32
Tabela 9 - Resultados dos ensaios de variação de quantidade de água, tipo de água e tempo de mistura (realizados a 75°C) em laboratório	35
Tabela 10 - Resultados dos ensaios de variação de temperatura de desgomagem.....	35
Tabela 11 - Características do óleo de colza virgem e do óleo obtido a partir da sua desgomagem física	37
Tabela 12 - Propriedades do óleo e características do equipamento de mistura de laboratório	58
Tabela 13 - Resultados do cálculo da potência por unidade de volume para as misturas realizadas em laboratório	59
Tabela 14 - Vantagens e desvantagens da implementação do permutador de calor.....	62
Tabela 15 - Comparação entre a situação actual e o que seria obtido com a introdução do permutador de calor, relativamente à eficiência de desgomagem física, perdas dos processos e saldo de óleo.....	64
Tabela 16 - Parcelas correspondentes a receitas e despesas (diferencial) associadas à implementação do equipamento e receita anual gerada.....	65
Tabela 17 - Estimativa do investimento necessário para a implementação do permutador de placas	66
Tabela 18 - Estimativa do investimento necessário para a implementação dos permutadores de caixa e tubos	66
Tabela 19 - Resultados da análise económica (permutador de placas)	67
Tabela 20 - Resultados da análise económica (permutador de caixa e tubos).....	67

Lista de abreviaturas

FFA – Ácidos gordos livres

HP – Fosfatídeos hidratáveis

H₂O (%) – Percentagem de água adicionada na etapa de desgomagem (massa de água por massa de óleo)

H₂O_{desg} (%) – Humidade do óleo desgomado à saída da centrífuga (obtido por Karl-Fischer)

ICP – Espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido

NHP – Fosfatídeos não hidratáveis

P – Teor em fosforo (ppm)

P_D^T – Perdas teóricas na desgomagem física

PA – Ácido Fosfatídico

PC – Fosfatidil Colina

PE – FosfatidilEtanolamina

PI – Fosfatidil Inositol

PL's – Fosfolípidos (fosfatídeos)

Po – Número de Potência

Pot – Potência

Re – Número de Reynolds

S – Teor em sabões

t_{mis} – Tempo de mistura

UPB – Unidade de Produção de Biodiesel

W – Factor de Wesson

1) Introdução

A refinação de óleos vegetais pode ser efectuada por via física ou química. Em ambas as vias o óleo bruto é inicialmente submetido a uma desgomagem física, seguida de uma desgomagem química, embora esta última não seja estritamente necessária no caso da refinação química.

A refinação física engloba as etapas de branqueamento e desodorização do óleo, sendo a remoção da acidez livre efectuada por um estágio de destilação durante a desodorização. Na refinação química a acidez livre é removida por neutralização do óleo, normalmente por adição de soda cáustica (refinação alcalina).

A refinação química é o método tradicionalmente utilizado, dado que os custos energéticos são menores e é mais flexível relativamente ao tipo e qualidade do óleo a processar. Tal está relacionado com o facto da extensão da desgomagem ser limitada para alguns tipos de óleos e no caso da refinação física o óleo a processar deverá estar desgomado de forma tão eficiente quanto possível. As principais desvantagens da refinação química estão relacionadas com o consumo de matérias-primas subsidiárias (ácidos e bases) e com a produção de efluentes e custos associados (quer custos de tratamento de efluentes, quer o investimento que tem de ser efectuada em etapas de separação), pelo que não é o método ideal para óleos de elevada acidez. No entanto, em muitas situações, como por exemplo na unidade em estudo, os óleos processados não possuem acidez elevada e não é exigido branqueamento nem desodorização do óleo. Estas duas etapas poderiam ser realizadas após a refinação química, mas são desnecessárias, visto que para o efeito desejado a desgomagem (física e química) e a neutralização já promovem a remoção adequada de muitos dos compostos que dão cor e odor aos óleos.

Dadas as etapas presentes no processo em estudo, serão apenas desenvolvidas neste trabalho a desgomagem física, a desgomagem química e a neutralização química.

1.1) A química da desgomagem

A desgomagem física baseia-se no princípio de que apesar dos fosfatídeos serem solúveis no óleo, quando existe a possibilidade de serem hidratados, o complexo água-fosfatídeos torna-se mais denso do que os triglicéridos e precipita. Contudo, nem todos os fosfatídeos precipitam por esta via, dado que nem todos os fosfatídeos são hidratáveis.

A distribuição de fosfatídeos de um óleo é muito variável. Os fosfatídeos mais comuns são o fosfatidil colina (PC), o fosfatidil etanolamina (PE), fosfatidil inositol (PI) e o ácido fosfatídico (PA), cujas representações se encontram na figura seguinte.

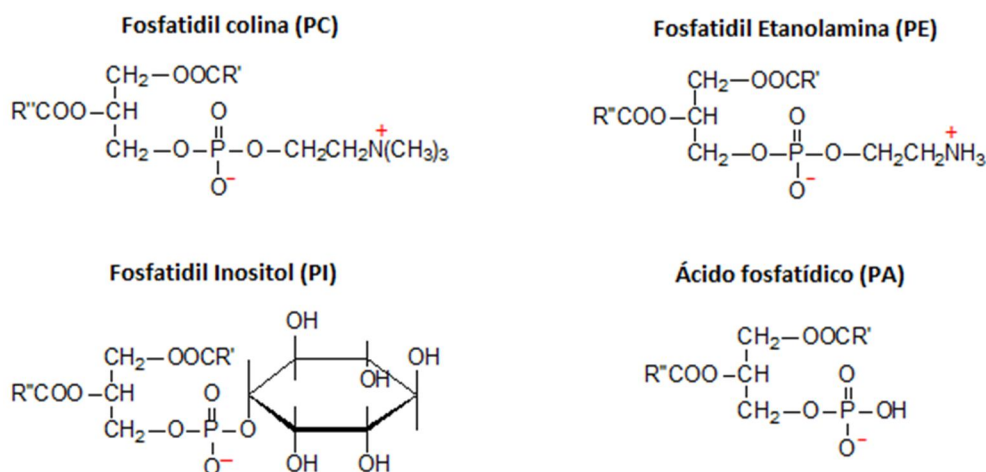


Figura 1 - Representação dos principais fosfatídeos existentes nos óleos vegetais (com a representação das cargas típicas para pH neutro)

De um modo simplista, considera-se que PC e PI são totalmente removidos na desgomagem física (são designados por fosfatídeos hidratáveis), enquanto PE e PA estão enquadrados na categoria de fosfatídeos não hidratáveis (NHP).

O maior ou menor grau de remoção de um fosfatídeo durante a desgomagem física depende da sua hidratabilidade, o que está relacionado com a estrutura e carga dos fosfatídeos, que se apresenta na Tabela 1.

Tabela 1 - Carga dos fosfatídeos em função do pH (PA-Ca representa o fosfatídeo associado a um ião cálcio e os sinais entre parênteses representam zonas de transição) ^[1]

pH/Fosfolípido	PC	PE	PI	PA	PA-Ca
2	+	+	0	0	0
3	(+)	(+)	(0)	(0)	0
4	(±)	(±)	(-)	(-)	0
5-7	±	±	-	-	0
8-9	±	±	-	(2-)	0
>10	±	-	-	2-	0

No caso do PI, a existência de 5 grupos hidróxido faz com que este seja extremamente hidrofílico. O mesmo efeito se verifica para o PC, devido à presença do grupo trimetilamina. Apesar de se formar um ião dipolar para pH superior a 4, não existe redução da hidratabilidade do PC, pois devido ao impedimento estereoquímico do grupo trimetilamina não ocorre a formação de um sal interno com a carga negativa do grupo fosfato. No caso do PE, para pH inferior a 4 o grupo fosfato encontra-se neutro, pelo que o fosfatídeo é hidrofílico e portanto, facilmente hidratável. No entanto para o pH típico da desgomagem aquosa (isto é, para pH aproximadamente 7) o fosfatídeo encontra-se sob a forma de um ião dipolar que forma um sal interno, dado que não existem impedimentos estereoquímicos, implicando que o PE não seja facilmente hidratável. No caso do ácido fosfatídico, a primeira dissociação ocorre a pH entre 2,7 e 3,8 e a segunda dissociação ocorre a pH entre 7,9 a 8,6. Verifica-se assim que quando associado ao hidrogénio ou a um metal alcalino (sódio ou potássio), este fosfatídeo é ligeiramente hidrofílico, dado que já existe uma fracção do fosfatídeo duplamente dissociado. No entanto, quando o ácido fosfatídico se encontra combinado com um metal alcalino-terroso, como o cálcio ou o magnésio, ou com metais de transição (ferro, por exemplo) não há a possibilidade de existir uma carga que promova afinidade entre o fosfatídeo e a água. Estas conclusões estão de acordo com experiências realizadas por ICP referidas na literatura, nas quais se analisaram os teores em vários metais no óleo cru e no óleo desgomado ^[2].

Além da hidratabilidade, também factores cinéticos interferem na eficiência de remoção dos fosfatídeos, como é evidenciado pela Tabela 2.

Tabela 2 - Velocidade relativa de hidratação dos fosfatídeos a 80°C ^[3]

Fosfolípido	PC	PI	PI-Ca	PE	PE-Ca	PA	PA-Ca
Velocidade relativa de hidratação	100	44	24	16	0,9	8,5	0,6

O tempo de contacto entre o óleo e a água tem alguma influência no estabelecimento do equilíbrio cinético. A experiência que originou os resultados da tabela anterior terá decorrido durante tempo suficiente para que se tenha estabelecido esse equilíbrio, pois só assim se explica o valor 100 para o PC. Na prática industrial, o óleo desgomado obtido contém habitualmente ainda alguma quantidade de PC, o que indica que o tempo de contacto praticado deveria ter sido superior. O tempo de contacto não é no entanto o único factor que afecta a cinética de hidratação dos fosfatídeos; a interface óleo/água e a distância de difusão nessa interface (ou seja, a qualidade da dispersão da água no óleo) também apresentam influência ^[1].

Na desgomagem química existe a necessidade de condicionar os fosfatídeos não hidratáveis a uma forma hidratável, para que possam ser separados do óleo. No caso da desgomagem por adição de ácido fosfórico, como praticado na Iberol, ocorre a dissociação do íon metálico do fosfatídeo (o PA é normalmente o mais abundante nesta fase), obtendo-se a forma ácida do fosfatídeo e o dihidrogenofosfato do metal, como representado na Figura 2.

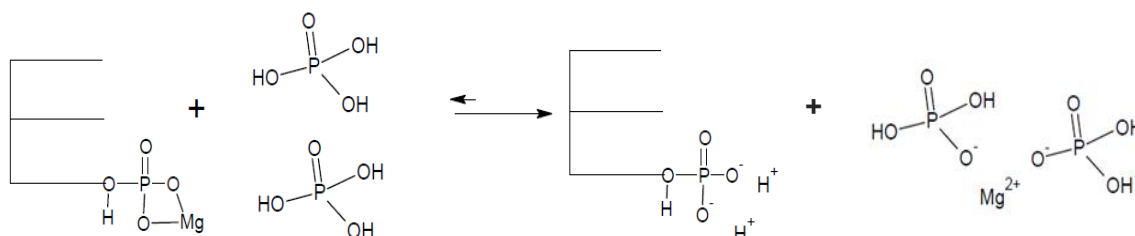


Figura 2 - Reacção de desgomagem química

1.2) Revisão da literatura sobre processos de desgomagem física, desgomagem química e neutralização de óleos vegetais

1.2.1) Desgomagem física

A desgomagem física, vulgarmente designada por desgomagem aquosa, é um processo simples e de reduzido investimento, que permite reduzir significativamente as perdas em operações seguintes. Esta etapa envolve a remoção dos fosfatídeos hidratáveis por adição de água quente, sendo habitualmente efectuada ainda nas instalações de extracção de óleos ^[4]. A água deverá ser isenta de sais de cálcio e magnésio, que reduzem a eficiência da desgomagem ^[5] e deve ser adicionada numa quantidade equivalente a 2% do caudal de óleo (regra empírica, utilizada na ausência de conhecimento específico relativamente ao teor em fosfatídeos do óleo), promovendo-se a precipitação dos fosfatídeos hidratáveis. É ainda de salientar que em processos industriais contínuos, o conhecimento do teor em fósforo não é suficiente para assegurar a adição correcta de água, visto que a acidez do óleo, a temperatura de desgomagem e a sujidade dos equipamentos, poderá influenciar o processo.

A temperatura de operação deve ser decidida de forma a combinar uma boa desgomagem e uma boa separação. Uma baixa temperatura favorece a desgomagem, mas promove maiores perdas de óleo na separação, devido à maior viscosidade do óleo, enquanto temperaturas mais

elevadas levam a menores perdas de óleo, mas também mais gomas permanecerão no óleo desgomado, devido à maior solubilidade destas no óleo. Comprovou-se que a temperatura óptima seria entre 70 a 80°C [4].

O processo de desgomagem da Alfa Laval [6], apresentado na Figura 3, que representa a desgomagem aquosa descrita tipicamente na literatura, engloba um tanque de hidratação com um tempo de residência de cerca de 30 minutos. É de referir que este tanque de hidratação é contemplado pela maioria dos processos de desgomagem física, sendo o tempo de residência de 5 a 30 minutos.

Já o processo da Westfalia prevê um misturador centrífugo especialmente desenvolvido para uma mistura intensiva entre a água e o óleo, admitindo uma hidratação instantânea dos fosfatídeos. Como tal, um tanque de hidratação com um tempo de residência de 10 a 30 minutos só é aplicado antes da separação, no caso de ser utilizado um misturador menos eficiente ou se o cliente assim o solicitar [4].

Segue-se a separação por decantação ou centrifugação, sendo actualmente as centrifugas auto-limpantes o tipo de equipamento eleito por excelência. As gomas removidas podem ser adicionadas ao bagaço (farinhas), se necessário após secagem. Se o óleo desgomado tiver como destino a venda ou armazenamento, é conveniente a sua secagem a vácuo, de modo a conservar as propriedades do óleo.

O rendimento máximo da desgomagem depende da proporção existente de fosfatídeos hidratáveis, relativamente ao total de fosfatídeos presentes. Para a soja admite-se que 90% dos fosfatídeos serão hidratáveis, enquanto para a colza essa percentagem varia entre 55 e 80% [7].

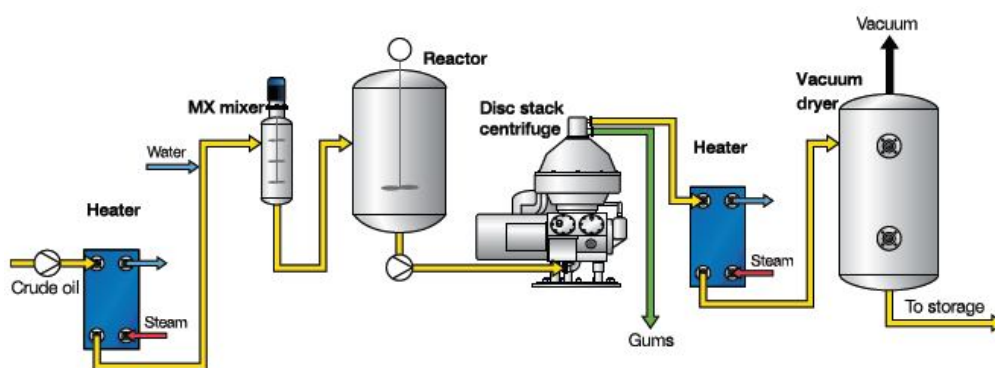


Figura 3 - Esquema de um processo típico de desgomagem aquosa (Alfa Laval) [8]. Note-se que difere do processo na Iberol, onde o óleo é encaminhado directamente do misturador para a centrifuga

1.2.2) Desgomagem química e neutralização

A desgomagem química tem o intuito de remover do óleo os fosfatídeos não hidratáveis, sendo para tal utilizado ácido fosfórico ou ácido cítrico, promovendo a modificação destes para uma forma hidratável. Existem processos de desgomagem química que garantem um teor final de fósforo inferior a 10 ppm ^[9], tais como a Desgomagem “Soft”, patenteada por Tiritiaux, que utiliza EDTA como agente complexante dos fosfatídeos, e também processos de desgomagem por via enzimática, tal como o processo “Enzimax”, patenteado pela Lurgi.

No processo da Iberol a desgomagem química é realizada por adição de ácido fosfórico, pelo que alguns dos tipos de desgomagem química semelhantes são referidos em seguida. Muitos destes processos pressupõem em conjunto a realização da etapa de neutralização para redução da acidez livre e uma ou mais etapas de lavagem para otimizar a operação. Estes processos são muitas vezes agrupados na literatura em dois grandes tipos: processos “Long Mix”, em que a operação é efectuada a temperaturas relativamente baixas (20 – 40°C), mas exigindo longos tempos de residência; e processos “Short Mix”, os mais comuns na Europa, e nos quais se inclui o processo em estudo, em que são praticadas temperaturas mais elevadas e curtos tempos de residência ^[10].

i. Desgomagem ácida simples

A desgomagem ácida simples é um processo especialmente adequado para óleos com baixo teor de fosfatídeos, nomeadamente óleo de palma, coco e gorduras animais. O óleo bruto é aquecido até cerca de 80°C e é adicionado ácido fosfórico (ou cítrico) numa quantidade equivalente a 0,1 a 0,3% do caudal de óleo, sendo efectuada a mistura num misturador dinâmico, exigindo um tempo de residência de 5 a 20 minutos. Em seguida é adicionada água quente na proporção de 2 a 5% do caudal de óleo, permitindo-se em seguida a aglomeração dos fosfatídeos durante 30 minutos. Finalmente a fase pesada contendo os fosfatídeos, alguns pigmentos e outras impurezas é separada do óleo por meio de uma centrífuga, sendo este último submetido posteriormente a uma operação de secagem sob vácuo. Consegue-se reduzir o teor de fósforo até cerca de 80 ppm com este processo ^[4].

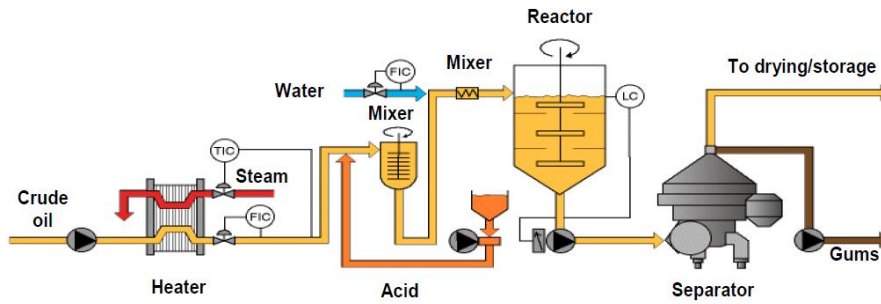


Figura 4 – Esquema da desgomagem ácida simples [6]

ii. Desgomagem ácida especial

A desgomagem especial, patenteada pela Alfa Laval, é um processo que conjuga a desgomagem química com a neutralização, em que o óleo é aquecido até 60°C e em seguida é adicionado 0,05 a 0,2 % de ácido fosfórico, com mistura intensiva seguida de um tempo de retenção de 5 minutos. Uma solução de soda cáustica diluída (8%) é adicionada ao óleo, procedendo-se a uma mistura intensiva, seguindo-se a adição de 2% de água para aglomeração dos fosfatídeos. Após uma mistura lenta durante 5 a 20 minutos, procede-se a uma centrifugação para separação das pastas de neutralização. Nesta fase o teor de fósforo será inferior a 30 ppm, mas para reduzi-lo para valores inferiores a 10 ppm, efectua-se uma lavagem (processo em dois estágios), adicionando 3 % de água, que é misturada no óleo através de um misturador dinâmico. A água de lavagem é em seguida separada por centrifugação e o óleo é seco sob vácuo.

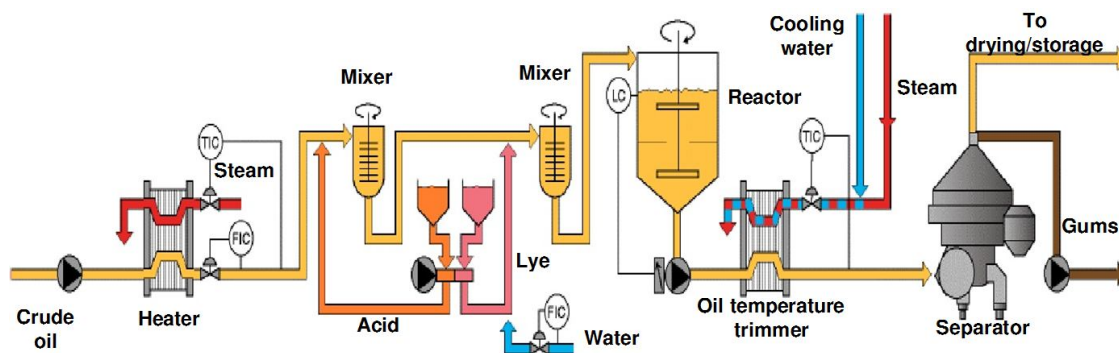


Figura 5 – Esquema da desgomagem ácida especial (1 estágio) [6]

iii. Desgomagem TOP

Na desgomagem TOP ou Desgomagem Total, patenteada pela Vandemoortele, o óleo é aquecido até 90°C e é adicionado 0,04 a 0,2% de ácido fosfórico [11], ocorrendo a mistura num misturador dinâmico. Após um tempo de retenção de 2 a 5 minutos é efectuada a adição de uma

solução diluída de soda cáustica (pode ser acompanhada da adição de água para facilitar a aglomeração ^[12]), seguindo-se de imediato uma etapa de centrifugação. Em seguida é adicionada água na proporção de 2% do caudal de óleo, promove-se um tempo de retenção curto e efectua-se novamente uma centrifugação, seguindo-se a secagem do óleo. A fase pesada retorna à primeira etapa de centrifugação com o objectivo de reduzir as perdas de óleo.

Este processo garante um teor de fósforo inferior a 10 ppm e apresenta como vantagem o facto de ser um processo compacto, exigindo poucas peças de equipamento e curto tempo de residência.

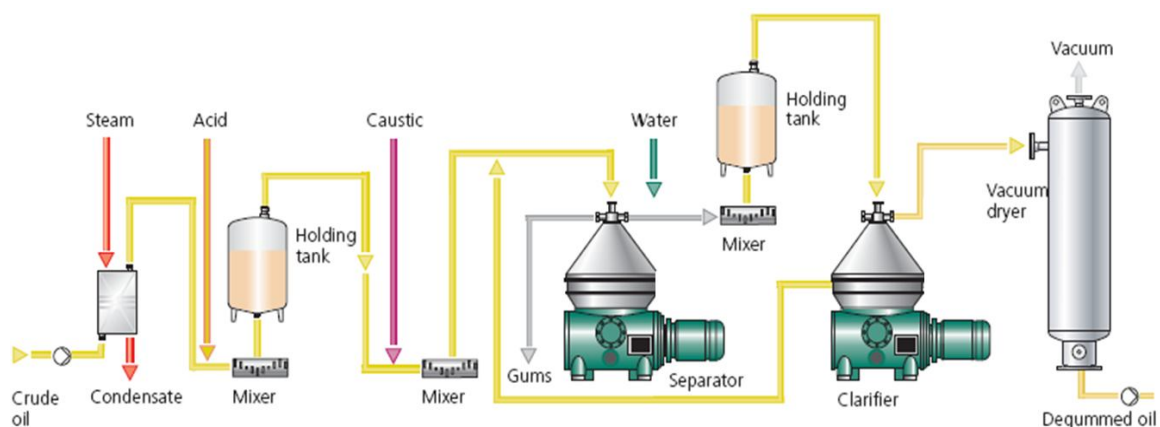


Figura 6 - Esquema da desgomagem TOP ^[13]

iv. Super/Uni Desgomagem

Neste processo patenteado pela Unilever, o óleo é aquecido até cerca de 75°C e prevê-se, embora tal nem sempre seja efectuado, que seja adicionada lecitina modificada, por via de um misturador estático, o que pressupõe auxiliar na remoção dos fosfatídeos não hidratáveis. O agente de desgomagem é, por norma, ácido cítrico, que é adicionado numa quantidade que pode variar entre 0,01 e 0,5% do caudal de óleo. A mistura é encaminhada para um recipiente onde permanece durante 5 a 15 minutos e é posteriormente arrefecida até 25°C. Em seguida adiciona-se a água para aglomeração dos fosfatídeos, permitindo que o processo decorra durante 2 a 3 horas. O óleo é então aquecido para se efectuar a separação por centrifugação. Nesta fase encontra-se concluído o subprocesso de Super Desgomagem, que apresenta como vantagem, devido à etapa a temperatura reduzida, a possibilidade de cristalizar ceras (ésteres de ácidos gordos com álcoois de cadeia longa) ^[14]. Estas conferem turvação ao óleo e separá-las juntamente com os fosfatídeos é interessante para óleos com elevada quantidade desses compostos, como o óleo de girassol. O óleo terá ainda um teor de fósforo de cerca de 30 ppm ^[3], pelo que é comum avançar para a etapa de Uni Desgomagem. O óleo é arrefecido até 40°C e é efectuada a adição de uma solução de soda cáustica, sendo a mistura efectuada num tanque com agitação durante

15 minutos. Em seguida o óleo é encaminhado para um tanque de aglomeração, onde permanece 3 a 6 horas. Finalmente o óleo é aquecido, encaminhado para uma clarificadora e seco sob vácuo.

Este processo apresenta como desvantagem o elevado número de equipamentos, em particular de permutadores de calor, e o elevado tempo de residência.

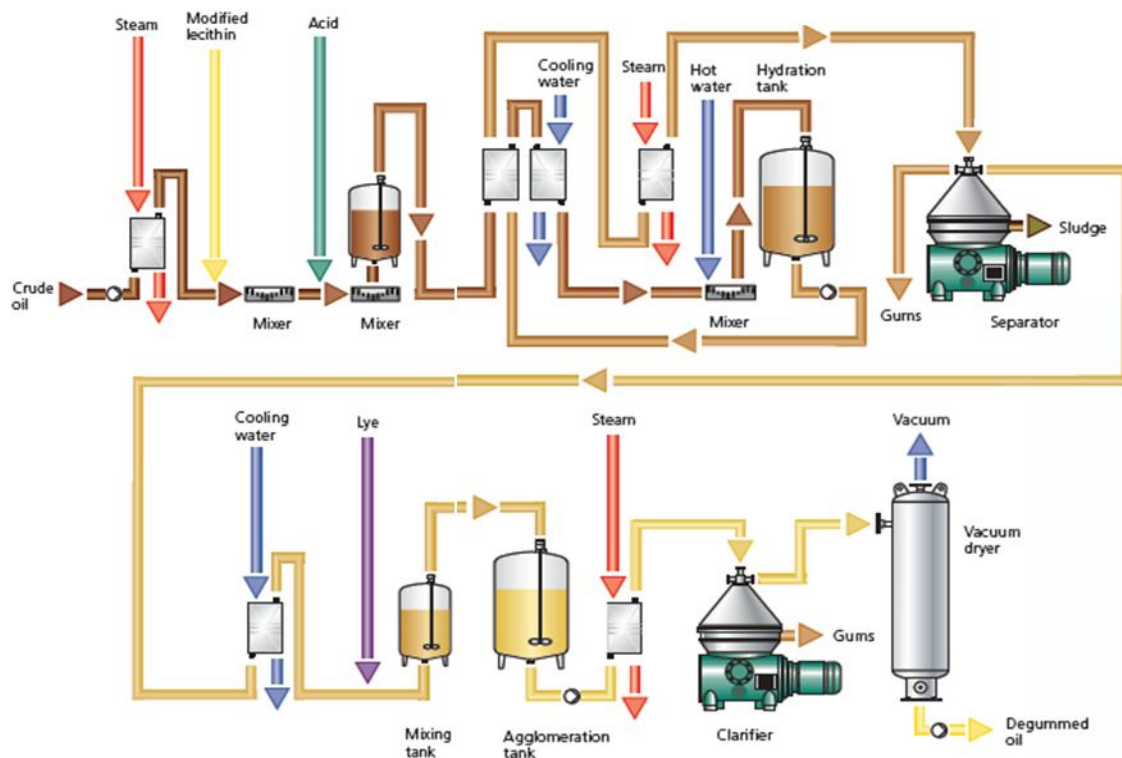


Figura 7 - Esquema da Super/Uni desgomagem [15]

v. Neutralização *standard*

Este método é adequado para refinar uma gama muito variada de óleos, mesmo de fraca qualidade. O óleo é aquecido até uma temperatura de cerca de 75°C, sendo em seguida adicionada uma pequena quantidade de ácido fosfórico para condicionamento dos fosfatídeos não-hidratáveis. Segue-se um curto tempo de retenção, após o qual é adicionada soda cáustica diluída. A mistura é encaminhada para um recipiente de reacção e em seguida é efectuada a separação das pastas de neutralização numa centrífuga. Nesta fase o conteúdo de sabões é ainda muito elevado, pelo que é necessária uma etapa de lavagem, podendo esta ser melhorada pela acidificação da água de lavagem com ácido cítrico ou ácido fosfórico. Após separação da água de lavagem, o óleo é seco sob vácuo. Este é o tipo de processo praticado na Iberol e prevê-se que seja obtido um teor final de fosforo inferior a 10 ppm.

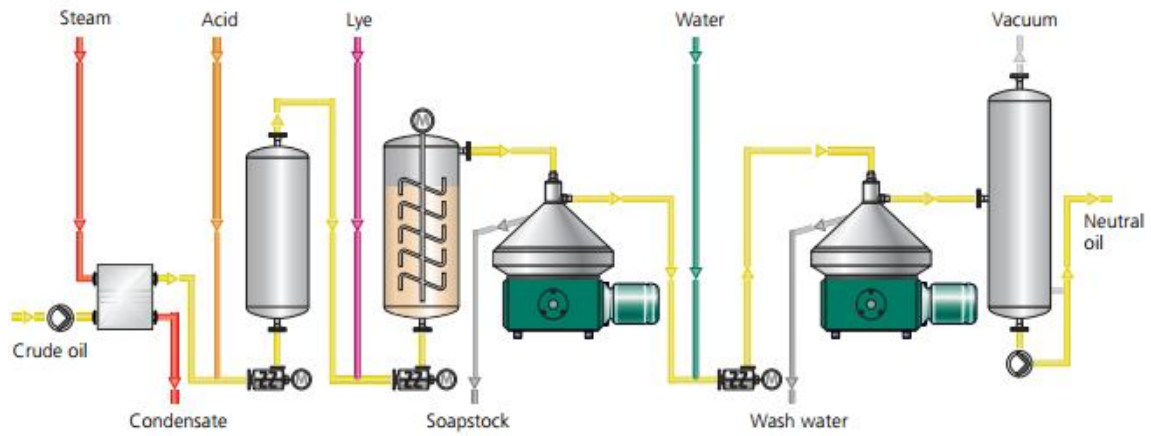


Figura 8 - Neutralização Standard em dois estágios ^[15]

Este tipo de processo prevê ainda que possa ser incluída uma etapa complementar de lavagem ou de re-refinação (processo em 3 estágios), pois além da água de lavagem pode ser efectuada uma nova adição de soda cáustica. Esta etapa é importante no caso de óleos com elevado teor de gossipol (um pigmento da classe dos polifenóis), como é o caso do óleo de algodão ^[15].

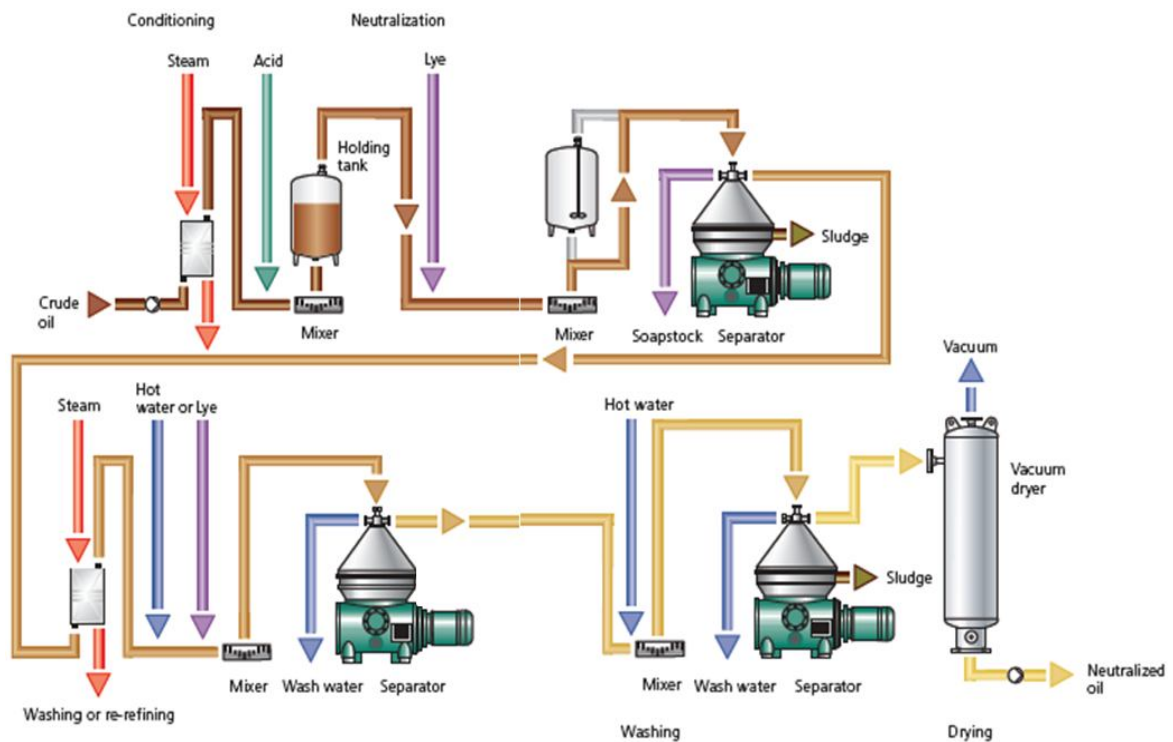


Figura 9 - Neutralização standard em três estágios ^[15]

1.3) Descrição dos processos existentes na Iberol

O objectivo da etapa de desgomagem física e da unidade de neutralização e desgomagem da Iberol consiste na redução do teor em fósforo (existente nos fosfatídeos) e da acidez livre (ácidos gordos livres) presentes no óleo. São compostos que aceleram o envelhecimento do óleo, provocam depósitos durante a armazenagem e, os ácidos gordos em particular, afectam seriamente o rendimento na reacção de produção de biodiesel (transesterificação) que é efectuada em seguida, dado que reagem com o catalisador (impondo assim um maior consumo do mesmo) e originam sabões.

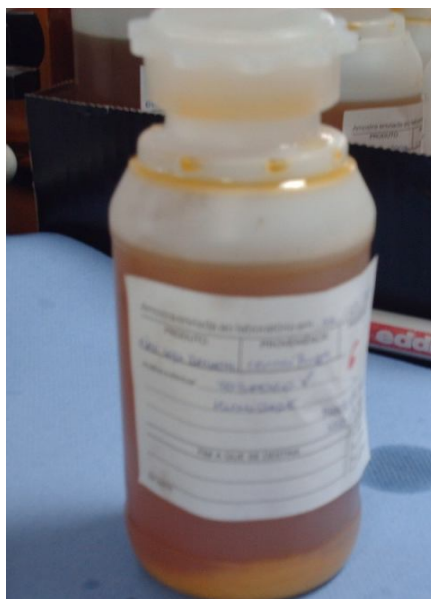


Figura 10 - Nesta amostra de óleo recolhida na unidade fabril é visível o fenómeno de deposição de compostos que é comum ocorrer no fundo dos tanques de óleo

Na etapa de desgomagem física existente na Iberol, ocorre a entrada do óleo bruto a uma temperatura de cerca de 98°C e de água de condensados, que são misturados instantaneamente. A mistura é encaminhada para uma centrífuga de pratos, da qual resulta o óleo desgomado como fase leve e uma fase de gomas como fase pesada, sendo estas gomas constituídas essencialmente pela água adicionada e pelos fosfatídeos removidos durante o processo. Dada a sua composição, as gomas resultantes são adicionadas ao bagaço sem etapa de secagem (que é referida na literatura), dado que a secagem dificultaria o seu escoamento. Relativamente ao óleo desgomado este é seco sob vácuo e abandona a unidade de Extração, sendo encaminhado para um tanque de armazenagem para ser posteriormente enviado para a Unidade de Produção de Biodiesel (UPB) para ser neutralizado e desgomado quimicamente.



Figura 11 - O efeito da remoção de fosfatídeos e outras impurezas durante o processo manifesta-se na coloração do óleo. À esquerda uma amostra de óleo de soja bruto e à direita uma amostra de óleo desgomado fisicamente, ambas recolhidas na fábrica

O óleo admitido à unidade de neutralização e desgomagem contém ainda os fosfatídeos que não foram removidos durante a desgomagem física, que serão o alvo da desgomagem química, assim como acidez livre, que será eliminada durante a neutralização. Este processo enquadra-se na categoria de “neutralização standard em dois estágios” e apresenta uma complexidade muito superior à desgomagem física, pelo que para auxiliar a sua compreensão e estimar alguns parâmetros necessários ao desenvolvimento do trabalho, foram realizados balanços mássicos e entálpico ao mesmo, que por questões de confidencialidade não serão mostrados neste texto.

O óleo desgomado é bombeado do tanque de armazenagem para um tanque pulmão, sendo daí bombeado para um primeiro permutador de calor de placas (um economizador) para um pré-aquecimento por aproveitamento da carga térmica do óleo neutro à saída do processo. O aquecimento até a temperatura desejada é efectuado em seguida por vapor a 4 bar num segundo permutador de calor. É de referir que aquecimento do óleo é benéfico para o seu processamento (a viscosidade diminui com a temperatura, pelo que o escoamento do óleo é facilitado) e é importante pelo seu efeito na desgomagem química, cuja temperatura ideal de operação é de 75°C^[16], porque embora a velocidade das reacções de desgomagem duplique por cada aumento de 10°C, a velocidade de oxidação do óleo triplica para o mesmo aumento de 10°C^[17].

Em seguida é doseada uma pequena quantidade de ácido fosfórico concentrado (um ácido com maior força do que o ácido fosfatídico), em função do caudal de óleo a processar, o que condiciona os fosfatídeos não hidratáveis a uma forma hidratável, para que possam ser separados do óleo, tal com referido anteriormente (Figura 2). O grau de dispersão do ácido no óleo é uma questão crítica neste processo, devendo a mistura ser intensiva, de forma a promover uma dispersão tal, que origine a formação de gotas com um diâmetro de 0,01 µm.^[3] Para esse efeito, é utilizado um misturador dinâmico com uma configuração especificamente vocacionada para esta reacção. De forma a promover a extensão da reacção e, por consequência, uma melhor eficiência

de desgomagem, a mistura é encaminhada para um depósito de permanência com tempo de residência de aproximadamente 5 minutos.

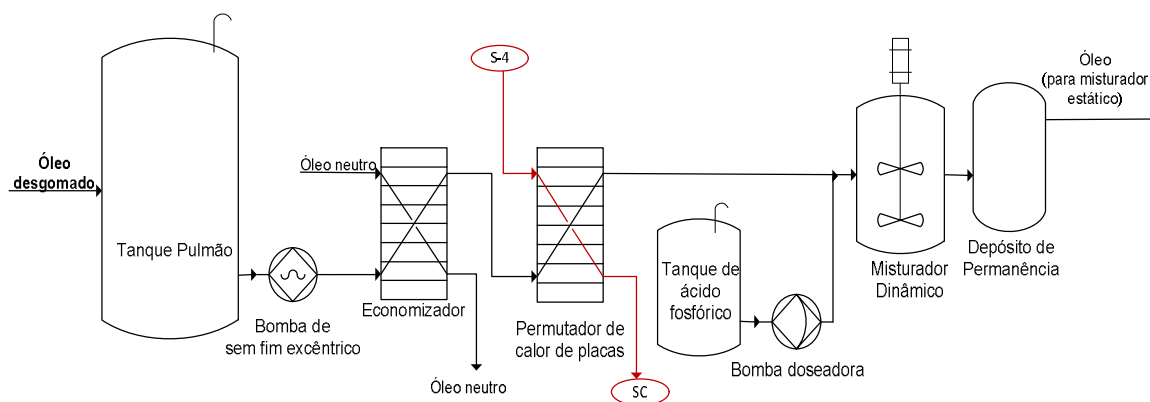
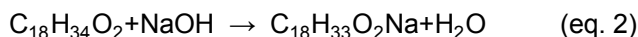
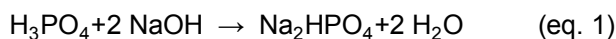


Figura 12 - Diagrama simplificado do processo com o percurso do óleo desde o tanque de armazenagem até à etapa de desgomagem química (inclusive)

Em seguida é adicionada soda cáustica diluída (em excesso), o que permite neutralizar o excesso de ácido fosfórico existente (eq.1) e a acidez livre do óleo (para efeitos de cálculo considera-se sempre o ácido oleico, como apresentado na eq.2), formando-se sais de sódio de ácidos gordos, ou seja, sabões. O excesso normalmente varia entre 15 a 30% para óleos de baixa acidez (< 1%) e de 30 a 50% para óleos de elevada acidez. Se a percentagem de excesso for inferior ao adequado, o óleo final não é neutro e existe uma maior probabilidade de formação de emulsões. Se a percentagem de excesso for demasiado elevada há um aumento dos sabões no óleo neutro e, em casos extremos, pode ocorrer a formação de uma 3ª fase (solução concentrada de electrólitos) ^[4]. A adição de uma percentagem de excesso adequada resultará num óleo neutro com um baixo teor de sabões.



É também nesta fase do processo adicionada água de aglomeração (água de processo) por via de um misturador estático. A água de aglomeração possui um papel essencial na remoção dos metais (pois o sal metálico formado na desgomagem tem maior afinidade com a água do que com o óleo) e do teor em fósforo, dado que funciona como agente captador dos fosfatídeos já condicionados a uma forma hidratável (analogamente à desgomagem física). Começam nesta fase a formar-se aglomerados, cujo desenvolvimento ocorre num maturador, ou recipiente de aglomeração, onde é promovido o contacto entre a mistura, com agitação lenta; existem chicanas

laterais e em redor do agitador ao longo do comprimento do maturador, que impõem um determinado percurso à mistura, seccionando-a dentro do equipamento.

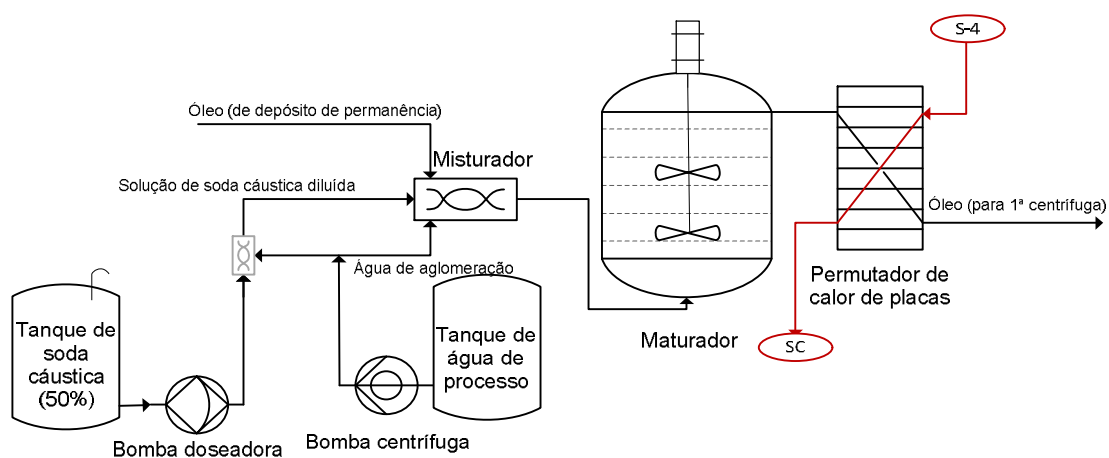


Figura 13 - Diagrama da etapa de neutralização e aglomeração

A mistura que abandona o maturador é aquecida com vapor a 4 bar num permutador de placas, visto que o aquecimento do óleo, que deverá estar entre 85 e 95°C, reduz as perdas de óleo e facilita a separação de fases na 1ª centrífuga auto-limpante. Desta centrífuga sai uma corrente de óleo e uma corrente de pastas de neutralização (“Soapstock”), muito viscosa e constituída pela maioria dos sabões, gomas e alguma água (algum óleo é também arrastado).

A corrente de óleo tem ainda um teor elevado em sabões, que fomentam as emulsões, originando maiores perdas de óleo neutro. O óleo e a água são imiscíveis, pelo que na inexistência de sabões a estabilidade de possíveis emulsões é fraca. No entanto, quando os sabões estão presentes na mistura é criada uma maior estabilização, dado que os sabões apresentam um extremo polar, com afinidade para a água e uma cadeia carbonada apolar, com afinidade para o óleo.

Para quebrar as emulsões, ao óleo obtido após a primeira centrifugação é adicionada num misturador estático água de lavagem levemente acidulada com ácido cítrico, o que permite diminuir o pH do óleo e remover sabões ainda existentes, através de uma segunda etapa de centrifugação. A solução de lavagem deverá ser adicionada numa proporção entre 5 a 10% do caudal de óleo e a uma temperatura superior a 90°C e superior à temperatura do óleo para reduzir o grau de emulsão ^[18]. A acidificação promove um desdobramento dos sabões pouco significativo, pois não há evidência de aumento do grau de acidez do óleo ^[4]. O principal efeito na diminuição do grau de emulsão ocorre, em primeiro lugar, porque o ácido cítrico, que é surfactante, provoca uma diminuição da tensão superficial da água, promovendo maior afinidade para o óleo, logo maior afinidade também para os sabões. Em seguida ocorre a quebra da emulsão, devido à diminuição da carga à superfície das gotas (que é negativa), promovida pela diminuição do pH.

A adição de ácido cítrico durante a lavagem pode ainda actuar como agente de desgomagem por complexação, como complemento à desgomagem propriamente dita e é particularmente mais eficiente do que o ácido fosfórico para fosfatídeos associados a metais como o ferro [4].

Da segunda centrifugação resulta uma corrente de água residual com sabões e uma corrente de óleo neutro (acidez livre menor ou igual a 0,07%). Este óleo possui ainda uma elevada humidade, pelo que é encaminhado para um secador sob vácuo. O óleo neutro seco resultante passa pelo economizador já referido inicialmente e em seguida o arrefecimento é efectuado até à temperatura de armazenagem num permutador de placas, com água de arrefecimento.

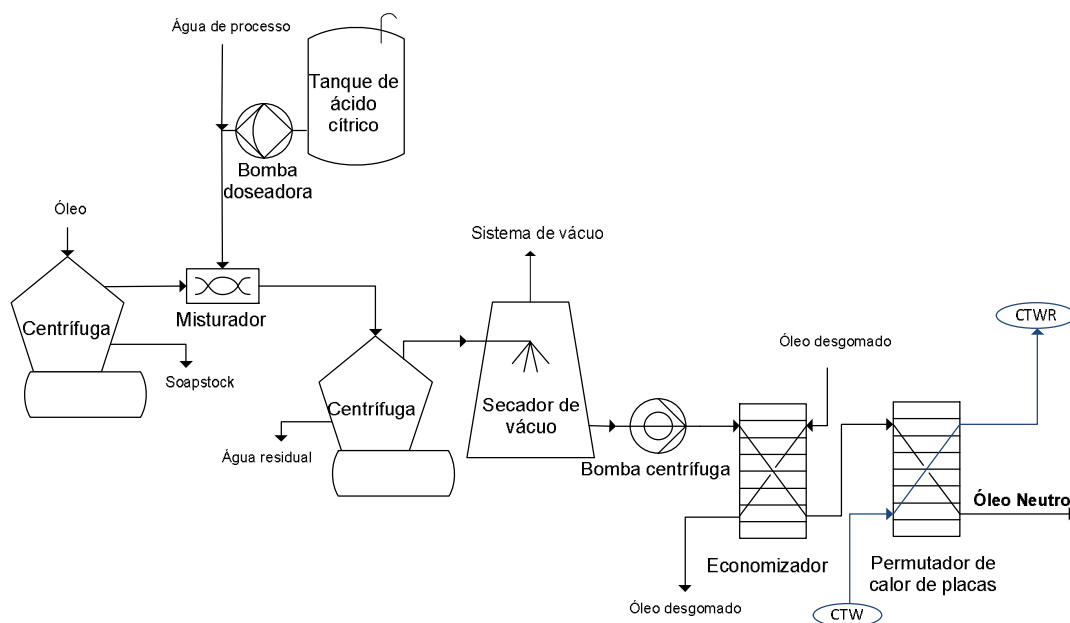


Figura 14 - Diagrama das etapas de separação, secagem e arrefecimento do óleo

1.4) Objectivos do trabalho

Com o presente trabalho “Estudo das unidades de desgomagem e neutralização” pretende-se compreender o funcionamento destas unidades, cuja operação permite a remoção de compostos indesejáveis que afectam os parâmetros de qualidade do óleo vegetal desgomado e neutro produzido pela Iberol.

Pretende-se com o conhecimento do funcionamento das unidades identificar factores que possam contribuir para a sua melhoria e sugerir hipóteses de optimização. Sendo estes processos de pré-tratamento do óleo para a transesterificação, a melhoria dos mesmos deverá beneficiar o processo de produção de biodiesel.

2) Parte experimental

A componente experimental deste trabalho envolveu a realização de experiências na unidade fabril e em laboratório. Relativamente ao processo de desgomagem física foram testadas algumas variações de parâmetros não só em laboratório, como também, quando possível, na unidade fabril (com óleo de soja). No caso da unidade de neutralização e desgomagem procurou-se reproduzir o processo em laboratório, sendo a ligação com a unidade fabril realizada através dos dados históricos existentes, dado que a unidade é mais complexa, existindo muitas variáveis que se interligam entre si e os perigos inerentes são superiores (existência de soluções concentradas de ácidos e bases como matérias-primas subsidiárias).

As experiências realizadas implicaram efectuar amostragem de óleos e o pedido de análises laboratoriais de alguns parâmetros:

- Acidez (%), obtida através de uma titulação com hidróxido de potássio;
- Humidade (%), analisada pelo método Karl Fischer;
- Teor em sabões (ppm), obtida por titulação com ácido clorídrico;
- Teor em fósforo (ppm), determinado por ICP (espectroscopia de emissão de plasma).

2.1) Experiências de desgomagem física na unidade fabril

O óleo bruto apresenta uma quantidade significativa de fosfatídeos, dos quais 90% são hidratáveis para o caso do óleo de soja. É de elevada importância que a operação de desgomagem física esteja a decorrer de forma adequada, dado que a existência de fosfatídeos na fase seguinte (neutralização e desgomagem química) prejudica a operação por aumento do grau de emulsões, o que origina maiores perdas de óleo nas operações de separação.

O caudal de água adicionado para a desgomagem é um dos parâmetros principais desta operação. Como foi referido, pode-se adoptar um valor empírico de 2% do caudal de óleo, no entanto, o mais correcto será adicionar água em função do teor em fósforo à entrada do processo. As opiniões dos autores divergem entre a adição de água numa quantidade equivalente aos fosfatídeos hidratáveis ou numa quantidade equivalente ao total dos fosfatídeos (dado que o teor em fosfatídeos hidratáveis poderá ser superior ao suposto teoricamente). Esta quantidade equivalente refere-se à adição de uma percentagem mássica de água igual à percentagem existente de fosfatídeos. Teoricamente adicionar água numa quantidade inferior ou superior a estes valores será prejudicial. Se a quantidade for insuficiente a desgomagem ocorre em menor grau e se for muito superior poderá ocorrer um arraste maior de óleo.

Na figura seguinte encontra-se um diagrama simplificado do processo de desgomagem física da unidade fabril em estudo.

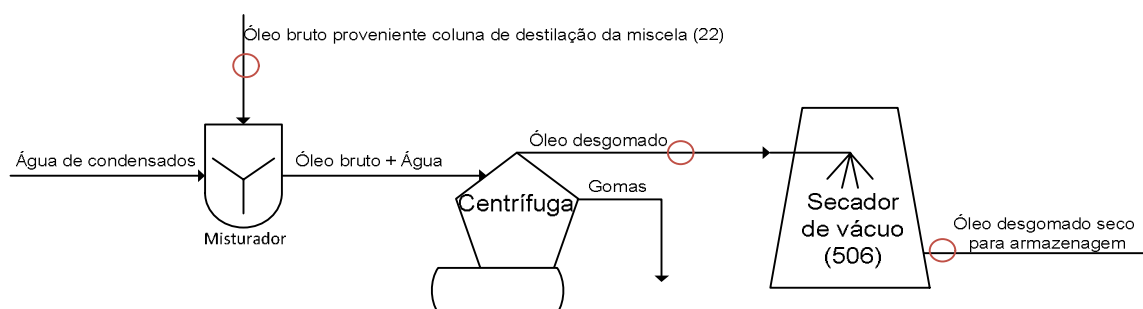


Figura 15 - Diagrama simplificado da desgomagem física, com indicação de possíveis pontos de amostragem (circunferências a vermelho)

2.1.1) Monitorização da eficiência de desgomagem

Foram seleccionados como pontos para amostragem de óleo a saída da etapa de destilação da miscela, que é a mistura de óleo e hexano (equipamento 22) e a saída do secador de vácuo (equipamento 506) após a desgomagem física. As amostragens foram efectuadas uma vez em cada turno, durante um período de 6 dias, tendo sido efectuadas para todas elas uma análise do teor em fósforo. Foi monitorizada a temperatura de desgomagem e a acidez do óleo desgomado; como perturbação ao processo foram efectuadas variações na percentagem de água adicionada para desgomar o óleo, de forma a perceber qual a influência desse parâmetro na desgomagem.

2.1.2) Medição do caudal de gomas e influência da quantidade de água adicionada

Nesta experiência foi efectuada a estimativa do caudal de gomas, através da avaliação da quantidade recolhida para um recipiente num determinado tempo. Nestes ensaios foram impostas variações de caudal de óleo (foram avaliados quatro caudais diferentes) e de água, de forma a relacionar estes parâmetros com o caudal de gomas recolhido. Foi necessário o seguinte material:

- Balde com capacidade de 20 litros para recolha de gomas;
- Cronómetro digital;
- Balança mecânica industrial.

De modo a realizar um balanço à água no processo, foi realizada para cada ensaio uma amostragem de óleo desgomado à saída da centrífuga e foi pedida a análise da humidade.

Tabela 3 - Condições testadas na experiência de medição do caudal de gomas

Ensaio	Q óleo bruto (L/h)	Q H₂O (L/h)	H₂O (%)
1	16000	650	4,5
2	16000	500	3,5
3	16000	400	2,8
4	16000	350	2,4
5	16000	300	2,1
6	15000	500	3,7
7	15000	420	3,1
8	15000	400	3,0
9	15000	300	2,2
10	14000	380	3,0
11	14000	350	2,8

2.1.3) Determinação das perdas na desgomagem física

Para determinar as perdas associadas à desgomagem física foi, à semelhança da experiência indicada em 2.1.2), realizada a medição do caudal de gomas, desta vez apenas para dois caudais de óleo diferentes, variando o caudal de água, sendo utilizando para o efeito o material nesse ponto referido. Foi realizada uma amostragem de óleo à saída da etapa de destilação da miscela (saída do equipamento 22) no início dos ensaios, na qual foi pedida a análise de teor em fósforo, assim como uma amostragem de óleo à saída da centrífuga para cada ensaio, sobre as quais foram analisados o teor em fósforo e a humidade.

Tabela 4 - Condições testadas na experiência de determinação das perdas

Ensaio	Q óleo bruto (L/h)	Q_{H2O} (L/h)	H₂O (%)
1	14000	550	4,4
2	14000	500	4
3	14000	450	3,6
4	14000	350	2,8
5	13000	550	4,7
6	13000	500	4,3
7	13000	450	3,8
8	13000	350	3

2.2) Experiências de desgomagem física em laboratório

2.2.1) Variação de parâmetros na desgomagem física de óleo de soja

Nesta experiência pretende-se verificar a influência de vários parâmetros do processo na desgomagem física (tipo de água, quantidade de água, tempo de residência e temperatura).

a) Equipamentos

Estes ensaios foram realizados em copos de 125 mL por ser necessária uma quantidade muito pequena para análise. A mistura e aquecimento foram realizados numa placa de agitação magnética Yellow Line Mag HS7 com sensor de temperatura e velocidades em escala numérica de 0 a 6. A separação de fases foi realizada numa centrífuga ECCO com cronómetro e indicação da velocidade de rotação, em rotações por minuto.



Figura 16 - Placa de aquecimento com agitação magnética Yellow Line Mag HS 7 com sensor de temperatura



Figura 17 - Centrifuga utilizada no laboratório (esquerda) e vista dos seus quatro copos (direita)

b) Reagentes

- Óleo de soja bruto, proveniente do equipamento 22, com um teor em fósforo de 583 ppm (utilizado nas experiências de variação de tipo de água, quantidade de água e tempo de mistura);
- Óleo de soja bruto, proveniente do equipamento 22, com um teor em fósforo de 522 ppm (utilizado nas experiências de variação de temperatura);
- Água destilada;
- Água de condensados, recolhida na fábrica junto à desgomagem física;
- Água do equipamento 45 (equipamento que recolhe água que contacta directamente com a corrente processual na extracção e contém um teor residual em óleo e hexano, ou seja, condensado do vapor directo utilizado no processo).

c) Método experimental

O método experimental de desgomagem física foi adaptado em função de indicações fornecidas na literatura. É descrito em seguida o método-base seguido:

1. Pesar 25 gramas da amostra de óleo de soja bruto proveniente do equipamento 22;
2. Adicionar uma quantidade de água destilada equivalente a 90% dos fosfatídeos presentes (conhecida previamente pela análise de fósforo já realizada à amostra) a temperatura igual ou superior à desgomagem;
3. Aquecer o óleo até a temperatura de 75°C, adicionar a água e agitar durante 7 minutos mantendo a temperatura (velocidade da placa: 3,5);
4. Transferir de imediato a mistura para os recipientes próprios da centrifuga, efectuando a separação durante 10 minutos (2200 rpm);

5. Após a centrifugação, retirar uma amostra da fase leve obtida e analisar o teor em fósforo da mesma por ICP.

Após definição do método experimental foram seleccionadas as alterações relevantes:

- Tipo de água (destilada, condensados, água quente do equipamento 45)
- Quantidade de água (115%, 90% e 50% do teor total de fosfatídeos)
- Tempo de mistura (7 e 30 minutos)
- Temperatura (75°C e 98°C)

2.2.2) Desgomagem física de óleo de colza virgem para neutralizar e desgomar quimicamente

Durante o período de estágio a fábrica encontrou-se a processar apenas soja. No entanto o ideal seria poder estudar o comportamento do óleo de colza na neutralização e desgomagem química, visto que é no seu processamento que ocorrem maiores problemas. Como a colza apresenta 40 a 45% de óleo, ocorre extracção física (por efeito da pressão e aquecimento) de algum óleo na etapa de preparação (contrariamente à soja que contém apenas 20%). Este óleo é designado por óleo virgem (e não óleo bruto, resultante da extracção por via química, com hexano). Como existia algum óleo armazenado na instalação, procedeu-se à desgomagem física de 2,5 litros deste para ser utilizado em ensaios de neutralização e desgomagem química.

a) Equipamentos

Foram utilizados os mesmos equipamentos referidos na experiência do ponto 2.2.1), contudo a desgomagem foi realizada em copos de precipitação de 250mL, dado que se pretendia produzir óleo desgomado para a experiência de neutralização e desgomagem. Foi ainda utilizado um recipiente de vidro de 5 litros para uma etapa final de secagem.

b) Reagentes

- Óleo de colza virgem, proveniente da Preparação, com um teor em fósforo de 245 ppm e acidez 2,59% e 0,12% de humidade;
- Água destilada.

c) Método experimental

O método experimental utilizado foi o referido no ponto 2.2.1), mas acrescido de uma etapa, na qual se realizou a secagem do óleo desgomado obtido, durante 30 minutos, a 120°C, por aquecimento do óleo na placa de aquecimento com agitação magnética Yellow Line Mag HS7.

2.3) Experiências de neutralização e desgomagem em laboratório

Os ensaios têm como objectivo verificar se o processo industrial é reprodutível à escala laboratorial, assim como estudar a influência da variação de tempos de residência e velocidades de mistura. Estes ensaios foram realizados com óleo de soja e colza desgomado fisicamente. O óleo de soja proveio do secador existente após a desgomagem física na unidade fabril e o óleo de colza foi desgomado em laboratório (ponto 2.2.2)

a) Equipamentos

As operações de mistura foram realizadas em copos de precipitação de 250 mL, com a placa de agitação magnética e sensor de temperatura referida nos ensaios de desgomagem física ou com uma varinha mágica para simular agitação mecânica (Moulinex Turbo Mix 2). Foi utilizado um tacómetro óptico com sonda (TMO-T6, *Maintenance Product*) de forma a estimar as rotações por minuto das diferentes velocidades da placa e da varinha mágica. Os valores foram determinados sem qualquer líquido, dado que o óleo é opaco e a água reflecte o feixe emitido pelo aparelho, impedindo a determinação.

Tabela 5 - Velocidades aproximadas determinadas por tacómetro (em rotações por minuto)

Velocidade	Placa 1	Placa 2	Placa 3	Placa 4	Placa 5	Placa 6	Varinha
rpm	100	400	730	1020	1350	1580	12000

As etapas de separação foram efectuadas com a mesma centrífuga dos ensaios de desgomagem física e a secagem do óleo num copo de precipitação de 500mL, por aquecimento na placa de agitação de aquecimento com agitação magnética Yellow Line Mag HS7.

b) Reagentes

- Óleo de colza desgomado em laboratório (232 ppm de fósforo, 2,53% de acidez e 0,11% de humidade);
- Óleo de soja desgomado na unidade fabril (191 ppm de fósforo, 0,83% de acidez e 0,16% de humidade);
- Solução de ácido fosfórico (80%) retirado directamente da unidade fabril;
- Solução de soda cáustica a 50% (Solvay);
- Solução de ácido cítrico a 45% (Saptec Química SA);
- Água destilada.

c) Método experimental

De forma a analisar as alterações impostas nos diversos pontos do processo foram escolhidas as condições experimentais para um ensaio base, sendo nos restantes ensaios efectuada a alteração de apenas uma variável, mantendo todas as restantes constantes. As quantidades de matérias subsidiárias a adicionar foram baseadas nos seus consumos específicos na unidade fabril, pelo que as quantidades utilizadas são referidas no Anexo I. O protocolo experimental base adoptado foi o descrito em seguida:

1. Pesar 127 gramas de óleo desgomado;
2. Aquecer o óleo a 75°C e adicionar ácido fosfórico, agitando mecanicamente a na velocidade 5 da placa (1350 rpm), durante 1 minuto;
3. Deixar a mistura repousar durante 5 minutos;
4. Adicionar a solução de soda cáustica a 14% previamente preparada por diluição e a água de aglomeração. Agitar durante 1 minuto na velocidade 2 (400 rpm);
5. Deixar a mistura maturar durante 30 minutos com agitação lenta na velocidade 1 (100 rpm) e em seguida centrifugar (10 minutos a 2700 rpm);
6. Adicionar a solução de lavagem, constituída por água e solução de ácido cítrico, com concentração 1,10g/L, misturando durante 1 minuto na velocidade 3 (730 rpm);
7. Efectuar uma segunda centrifugação (10 minutos a 2700 rpm);
8. Realizar a secagem do óleo a 120°C durante 15 minutos na velocidade 2 (400 rpm).
9. Efectuar análises de humidade, acidez, teor em sabões e em fósforo do óleo obtido.

Foi ainda realizado um ensaio complementar de lavagem. O ácido cítrico é em muitos processos de neutralização e desgomagem utilizado como agente de desgomagem em vez do ácido fosfórico. Por esse motivo, estudou-se a influência do ácido cítrico na desgomagem, quando adicionado na etapa de lavagem. Para isso, utilizaram-se de 4 amostras de óleo obtidas nos ensaios de neutralização e desgomagem química (2 de óleo de soja e 2 de óleo de colza, seleccionando-se as que continham maior e menor teor em fósforo de cada óleo) e efectuou-se uma nova etapa de lavagem com uma solução de ácido cítrico com o dobro da concentração da solução utilizada anteriormente (concentração 2,20g/L), efectuando em seguida a separação de fases por centrifugação (10 minutos a 2700 rpm). As amostras de óleo obtidas no final foram analisadas por ICP para determinação do teor em fósforo.

3) Resultados e Discussão

3.1) Desgomagem física

3.1.1) Monitorização da eficiência de desgomagem

A experiência na unidade fabril decorreu durante 6 dias. A acidez do óleo desgomado foi monitorizada, tendo apresentado valores sempre inferiores a 1%, pelo que se pode considerar que o óleo processado não apresenta elevada degradação que fosse susceptível de prejudicar a desgomagem ^[4]. Na tabela seguinte encontram-se as condições praticadas em cada turno e os respectivos resultados (análises de fósforo referentes aos pontos de amostragem indicados na Figura 15 e eficiência de desgomagem). A eficiência de desgomagem é definida segundo a equação 3. É de referir que o fósforo representa em média 1/30 do fosfatídeo, o que permite fazer a conversão entre fósforo (ppm) e fosfatídeos, PL's (%).

$$\text{Eficiência de desgomagem (\%)} = \frac{\text{Fósforo}_{\text{óleo bruto}} \text{ (ppm)} - \text{Fósforo}_{\text{óleo desgomado}} \text{ (ppm)}}{\text{Fósforo}_{\text{óleo bruto}} \text{ (ppm)}} \times 100 \quad (\text{eq.3})$$

Tabela 6 - Resultados da monitorização da desgomagem física na fábrica

Ensaio	T (°C)	Q óleo (L/h)	Q H ₂ O (L/h)	H ₂ O (%)	P ₂₂ (ppm)	0,9xPL's ₂₂ (%)	P ₅₀₆ (ppm)	Eficiência (%)
A	---	15000	500	3,7	966	2,6	171	82,3
B	99	15000	400	3,0	638	1,7	186	70,8
C	98	16000	400	2,8	869	2,3	153	82,4
D	---	16000	350	2,4	583	1,6	186	68,1
E	98,7	13000	350	3,0	466	1,3	195	58,2
F	98,0	14000	350	2,8	585	1,6	212	63,8
G	99,9	14000	380	3,0	546	1,5	203	62,8
H	98,3	16000	300	2,1	580	1,6	201	65,3
I	99,2	16000	300	2,1	622	1,7	225	63,8
J	99,4	16000	300	2,1	634	1,7	260	59,0
K	97,0	15000	300	2,2	577	1,6	227	60,7
L	97,0	15000	400	3,0	568	1,5	244	57,0
M	96,6	15000	420	3,1	734	2,0	229	68,8
N	96,0	16000	400	2,8	744	2,0	234	68,5
O	97,8	15000	500	3,7	629	1,7	207	67,1
P	96,5	15000	500	3,7	580	1,6	213	63,3
Q	97,0	16000	500	3,5	673	1,8	223	66,9
R	98,3	16000	500	3,5	690	1,9	222	67,8

Assumindo que 90% dos fosfatídeos são hidratáveis, então seria esperada uma eficiência de desgomagem física de 90% (que equivale a remoção da percentagem de fosfatídeos "0,9PL's₂₂", indicada na Tabela 6). Tal não se verificou por influência possível de vários factores:

- Temperatura de desgomagem elevada. As temperaturas praticadas são superiores às recomendadas na literatura. Como consequência a solubilidade dos fosfatídeos no óleo é favorecida, originando uma remoção incompleta dos mesmos.
- Fraca qualidade de mistura e tempo de contacto insuficiente entre o óleo e a água.
- Separação deficiente dos fosfatídeos, devido à formação de uma 3ª fase, provocada por adição de água em excesso, relativamente ao que seria necessário (que ocorreu em todos os ensaios), o que pode promover a formação de emulsões entre o óleo e a água^[16]. A eficiência foi superior nos casos em que a quantidade de água adicionada estava mais próxima da efectivamente necessária, e não quando foi adicionada em maior excesso, analisando um valor fixo de percentagem de água adicionada (Figura 18).

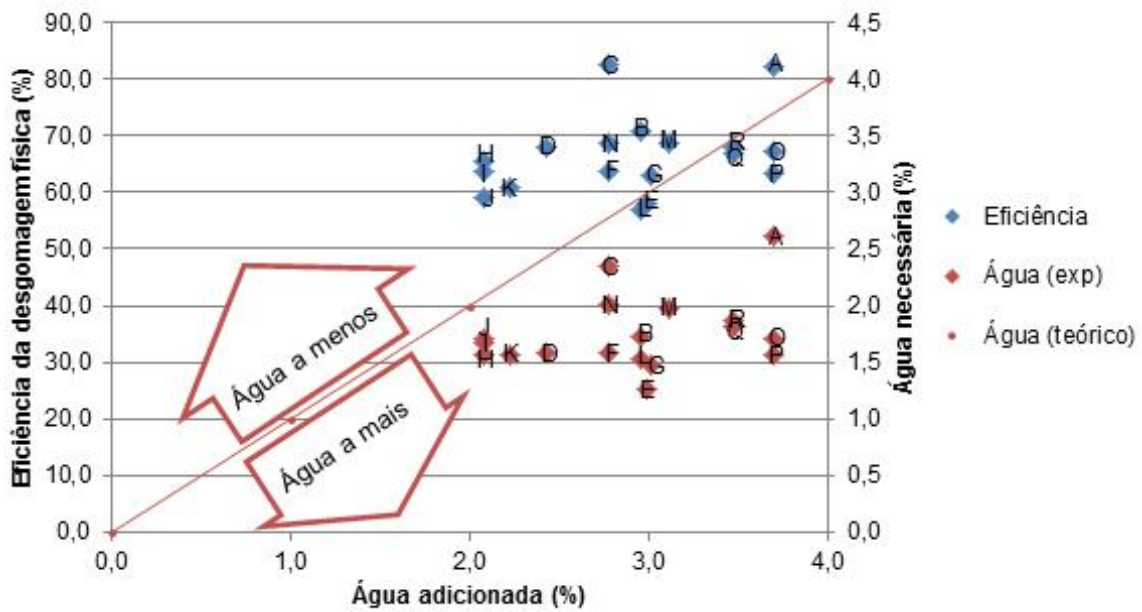


Figura 18 - Eficiência da desgomagem física em função da quantidade de água adicionada e relação entre esta e a quantidade de água necessária em teoria (as letras identificam o ensaio)

Dado que não existe variação significativa nas temperaturas de operação, não foi possível obter uma relação desta com a eficiência de desgomagem.

Verificou-se a existência de uma relação aproximadamente linear entre o teor de fósforo do óleo bruto e a eficiência de desgomagem.

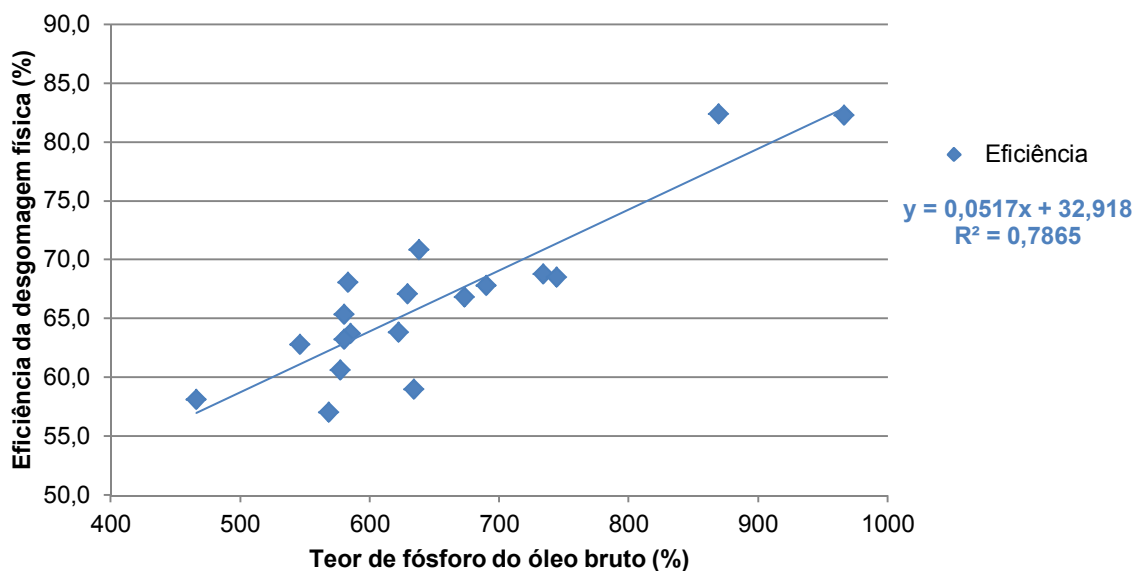


Figura 19 – Eficiência de desgomagem em função do teor em fósforo no óleo bruto

Contudo, a representação acima deveria ser uma recta horizontal, pois a eficiência não deveria ser menor para valores inferiores de fósforo no óleo bruto; independentemente do teor em fósforo existente, a percentagem de fosfatídeos hidratáveis no óleo proveniente de uma mesma semente e processado num curto espaço de tempo (como foi o caso) deveria manter-se. De acordo com a representação obtida deverá existir um ou mais factores limitantes, sendo certamente a elevada temperatura um desses factores. O facto de se adicionar água em quantidade superior à necessária ou um contacto insuficiente entre o óleo e a água (em tempo ou qualidade) também pode influenciar esta representação.

3.1.2) Medição do caudal de gomas e influência da quantidade de água adicionada

Como resultados directos desta experiência foi obtida a relação entre o caudal de gomas medido, que será função da água adicionada e do conteúdo em fosfatídeos, e a quantidade de água adicionada para a desgomagem para vários caudais de óleo. Não foram efectuadas análises de fósforo, no entanto, dado o curto espaço de tempo em que decorreu esta experiência (inferior a um turno), assume-se que o teor em fósforo do óleo bruto permaneceu constante, não influenciando os resultados apresentados em seguida.

Tabela 7 - Resultados da medição do caudal de gomas

Q óleo bruto (kg/h)	Q H₂O (kg/h)	H₂O (%)	Peso gomas (kg)	Tempo (s)	Q gomas (kg/h)	H₂O desg. (%)
14400	650	4,5	17,6	63,08	1004	0,36
14400	500	3,5	17,0	61,99	987	0,53
14400	400	2,8	16,6	62,76	952	0,46
14400	350	2,4	17,4	69,59	900	0,44
14400	300	2,1	16,6	69,93	855	0,43
13500	500	3,7	17,3	65,38	953	0,46
13500	420	3,1	16,6	65,90	907	0,46
13500	400	3,0	17,5	73,46	858	0,55
13500	300	2,2	17,2	75,06	825	0,37
12600	380	3,0	16,1	73,49	789	0,47
12600	350	2,8	16,3	76,32	769	0,43

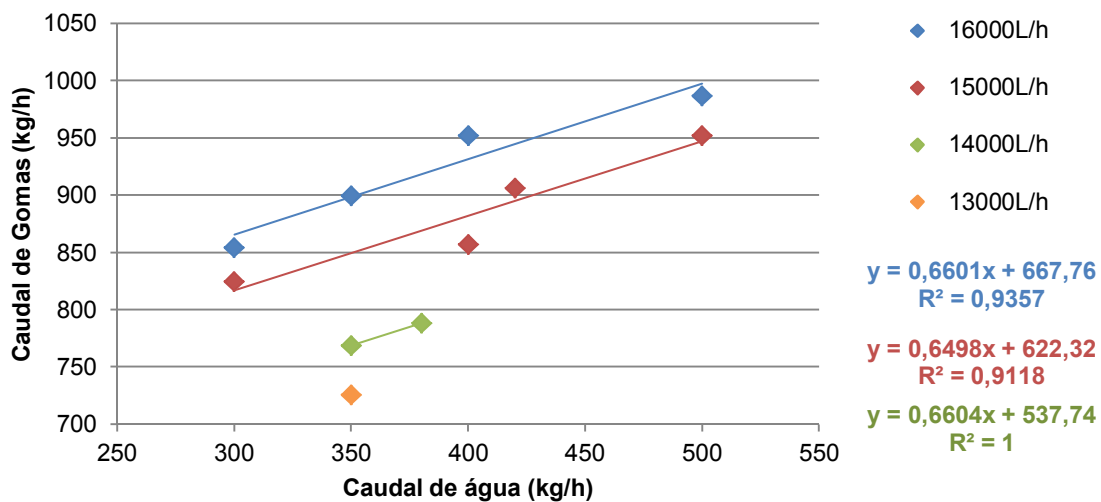


Figura 20 - Caudal de gomas medido em função do caudal de água da desgomagem para quatro caudais de óleo diferentes

Como seria de esperar o caudal de gomas aumenta de forma aproximadamente linear com o aumento da quantidade de água adicionada, o que fornece a indicação de que realmente a água é um dos principais constituintes da fase pesada da desgomagem.

Dado que foi efectuada uma análise de humidade ao óleo desgomado imediatamente à saída da centrífuga, foi possível efectuar um balanço de massa à água envolvida no processo, o que permitiu conhecer os caudais de gomas em base seca. Teoricamente as gomas secas são constituídas por 35% de óleo e 65% de fosfatídeos [4]. No balanço à água, admite-se que o óleo bruto é isento de humidade:

$$\text{Água adicionada} \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}}\right) = \text{Água nas gomas} \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}}\right) + \text{Água no óleo desgomado} \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}}\right) \quad (\text{eq. 4})$$

$$\text{Água no óleo desgomado} \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}}\right) = \text{Água no óleo desgomado} (\%) \times \text{Óleo desgomado} \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}}\right) \quad (\text{eq. 5})$$

Em que o caudal do óleo desgomado foi obtido por balanço global ao processo:

$$\text{Óleo bruto} \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}}\right) + \text{Água adicionada} \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}}\right) = \text{Gomas} \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}}\right) + \text{Óleo desgomado} \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}}\right) \quad (\text{eq. 6})$$

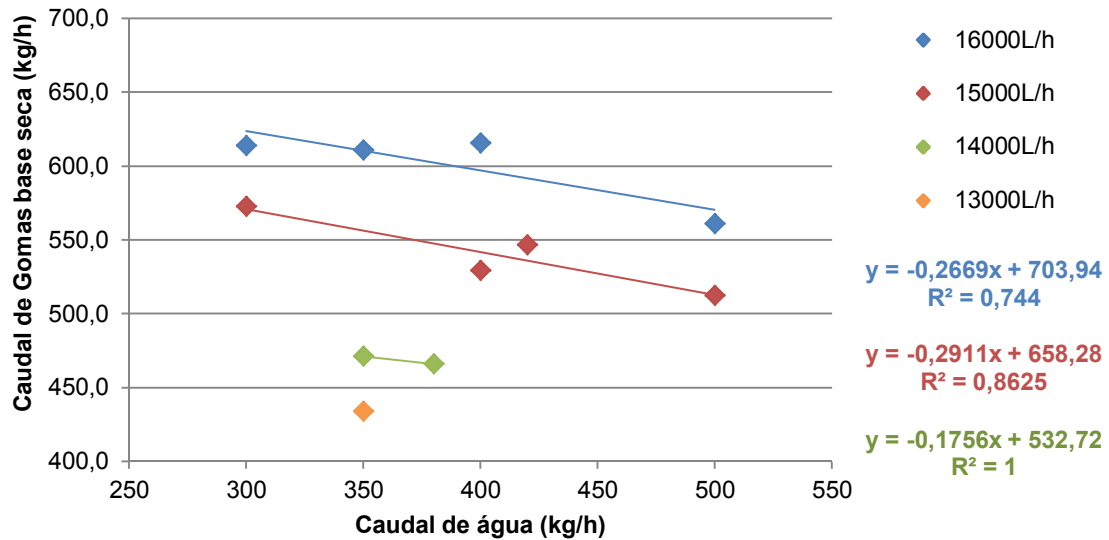


Figura 21 - Evolução do caudal e gomas em base seca em função do caudal de água para os quatro caudais de óleo processado

O caudal de gomas em base seca tende a ser menor para maior quantidade de água adicionada. Se fosse conhecido o teor de fósforo no óleo seria possível concluir se a adição de maior quantidade de água importaria maior ou menor perda de óleo e melhor ou pior desgomagem.

Uma vez que se conhecem os caudais de óleo bruto e desgomado, assim como a quantidade de água adicionada, as perdas totais foram obtidas pela razão entre o caudal de gomas em base seca e a quantidade inicial de óleo bruto à entrada do processo.

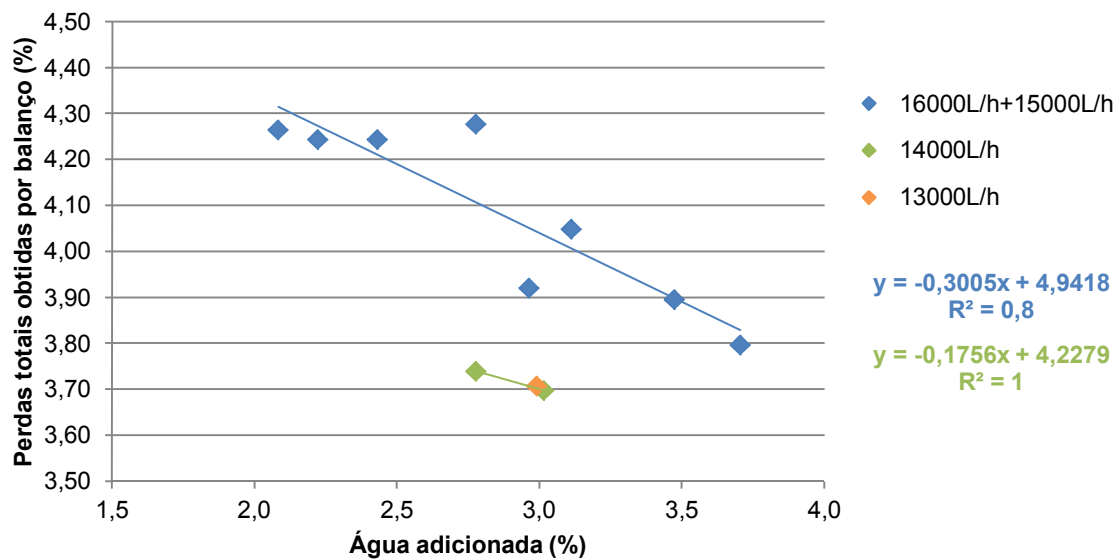


Figura 22 – Perdas totais associadas ao processo de desgomagem física (obtidas por balanço) em função da água adicionada para os vários caudais de óleo

Na figura 22 observa-se um decréscimo das perdas totais à medida que aumenta a percentagem de água adicionada. No entanto, como é desconhecida a quantidade de fosfatídeos removidos em cada um dos ensaios, não é possível assegurar que o decréscimo se deva um menor arraste de óleo, ou se a eficiência de desgomagem foi na realidade inferior.

Sabendo o caudal de água nas gomas foi possível obter a percentagem de humidade das mesmas, visto que é também conhecido o caudal total destas. Teoricamente, para um processo no qual as gomas sejam formadas com uma consistência adequada, o teor em humidade deverá ser próximo de 50% ^[4].

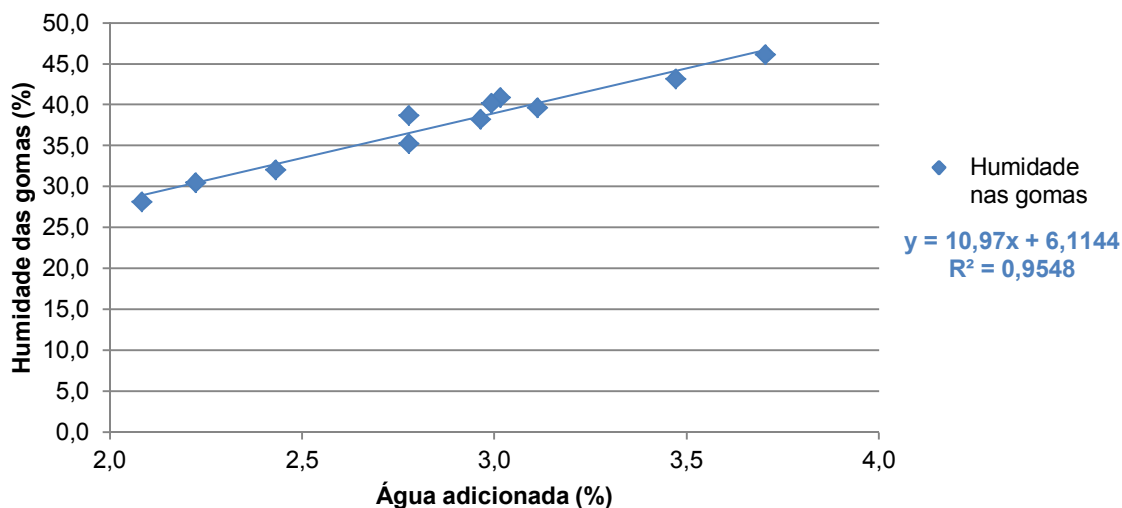


Figura 23 - Humidade nas gomas (obtida por balanço) em função da percentagem de água interveniente na desgomagem

Na maioria dos ensaios a humidade das gomas foi inferior ao valor teórico, o que efectivamente se reflectiu em dificuldades de escoamento das mesmas.

3.1.3) Determinação das perdas associadas ao processo

Nesta experiência foi novamente realizada a medição do caudal de gomas em função da quantidade de água adicionada.

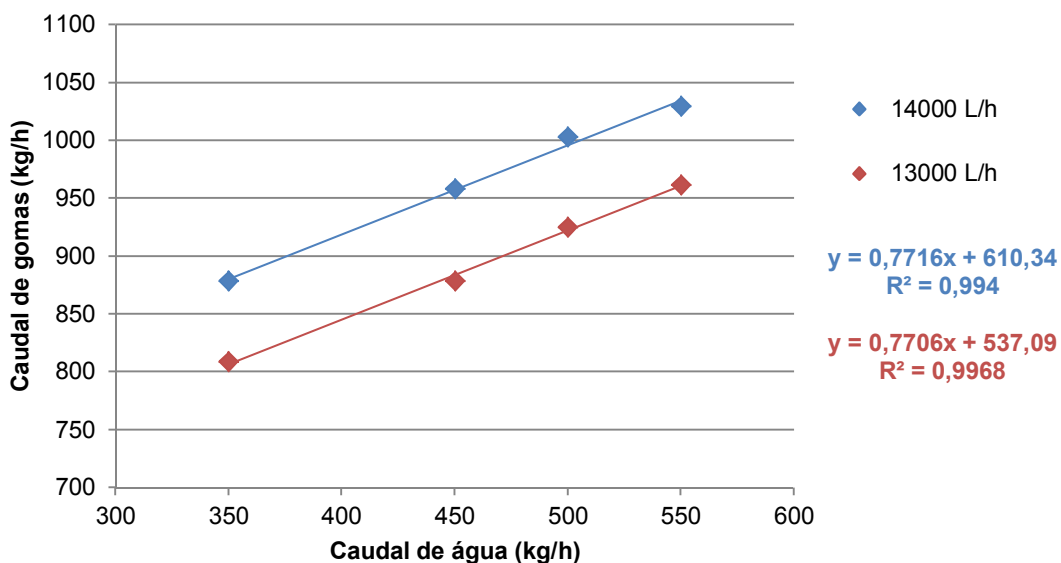


Figura 24 - Representação do caudal de gomas em função do caudal de água adicionado

Verifica-se, como esperado, um aumento do caudal de gomas de forma linear, relativamente ao aumento do caudal de água adicionado para a desgomagem. Observando a Figura 20 (experiência anterior), verifica-se que para caudais de óleo e água à entrada iguais, o caudal de gomas é inferior, o que resulta certamente da existência de um menor teor de fosfatídeos no óleo bruto na experiência anterior.

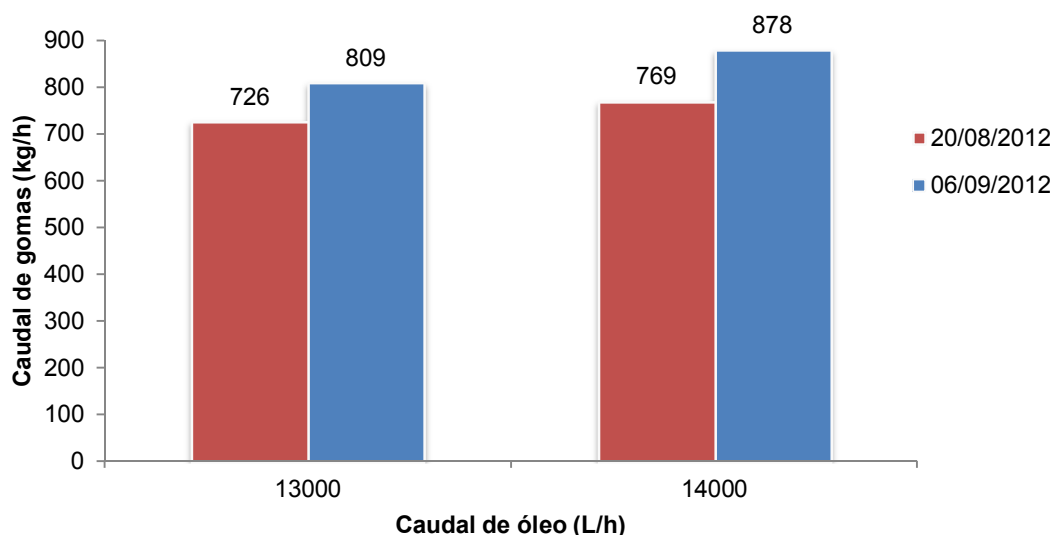


Figura 25 - Comparação do caudal de gomas obtido em experiências diferentes (a actual a azul) para os mesmos caudais de óleo e água (350 kg/h)

Nesta experiência o óleo bruto apresentou 1005 ppm de fósforo (3% de fosfatídeos). Nos diversos ensaios foi efectuada a medição do teor em fósforo, mas os valores obtidos não permitem concluir qual a influência da percentagem de água na eficiência de desgomagem.

Tabela 8 - Resultados de teor em fósforo, humidade do óleo desgomado e perdas

Q óleo bruto (kg/h)	Q H ₂ O (kg/h)	H ₂ O (%)	P (ppm)	Eficiência (%)	H ₂ O desg. (%)	Perda total (%)	Perda óleo (%)
13500	550	4,4	206	79,5	0,23	4,03	1,63
13500	500	4,0	190	81,1	0,22	4,20	1,76
13500	450	3,6	183	81,8	0,23	4,25	1,79
13500	350	2,8	179	82,2	0,31	4,49	2,01
12600	550	4,7	193	80,8	0,22	3,73	1,30
12600	500	4,3	189	81,2	0,21	3,83	1,39
12600	450	3,8	194	80,7	0,23	3,88	1,45
12600	350	3,0	212	78,9	0,22	4,13	1,75

As perdas teóricas associadas ao processo de desgomagem física estão directamente relacionadas com a quantidade de fosfatídeos hidratáveis, HP, que existem no óleo bruto. De acordo com a literatura [4] é aceitável assumir uma perda teórica de óleo de 30%, pelo que a expressão que permite obter as perdas teóricas na desgomagem, P_D^T , é:

$$P_D^T(\%) = \frac{1}{(1-0,3)} HP(\%) = 1,43 HP(\%) \quad (\text{eq.7})$$

Considerando que 90% dos fosfatídeos são hidratáveis, para um óleo bruto com 1005 ppm de fósforo a perda total teórica é de 3,88% e a perda de óleo é 1,16%.

As perdas verificadas na prática foram determinadas através da aplicação dos balanços referidos nas equações 4, 5 e 6, sendo o peso relativo dos fosfatídeos e do óleo possível determinar, dado que se conhece o teor em fósforo do óleo desgomado em cada ensaio.

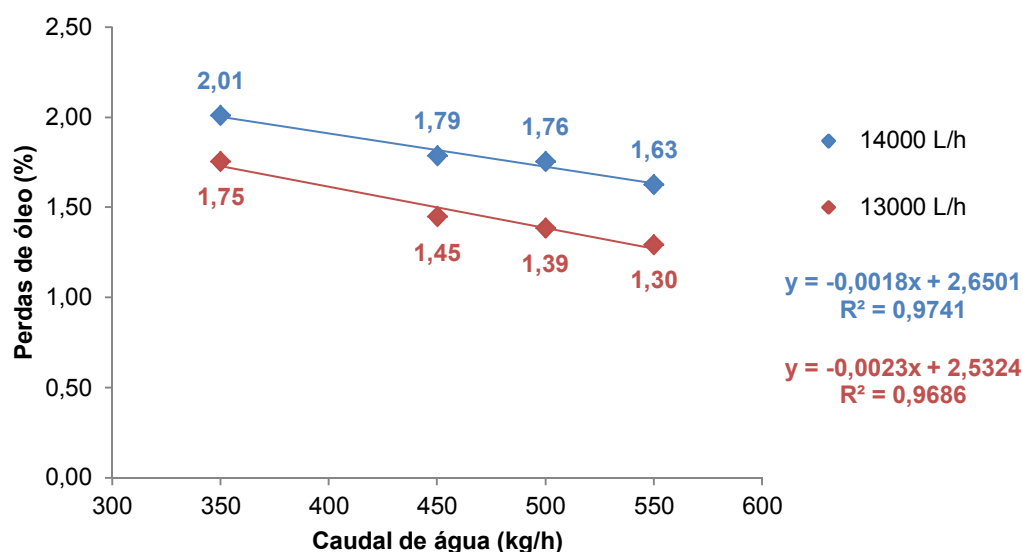


Figura 26 - Perdas de óleo em função do caudal de água

É de salientar que embora na teoria a utilização de caudais de água acima do necessário é prejudicial, tal não está a ser verificado na análise a esta unidade de desgomagem física, observando-se menores perdas para maiores caudais de água, sendo a percentagem de água correspondente já bastante superior à requerida teoricamente. Para o caudal de 14000L/h de óleo (13500kg/h), um caudal de 405 kg/h de água deveria ser suficiente para remover o total de fosfatídeos existentes (na hipótese mais extrema de que a totalidade dos fosfatídeos é hidratável)

e no caso do caudal de óleo de 13000 L/h, seria suficiente um caudal de água de 378 kg/h. Não se pode afirmar se foi atingido ou não o ponto óptimo de perdas, dada a capacidade do caudalímetro de água.

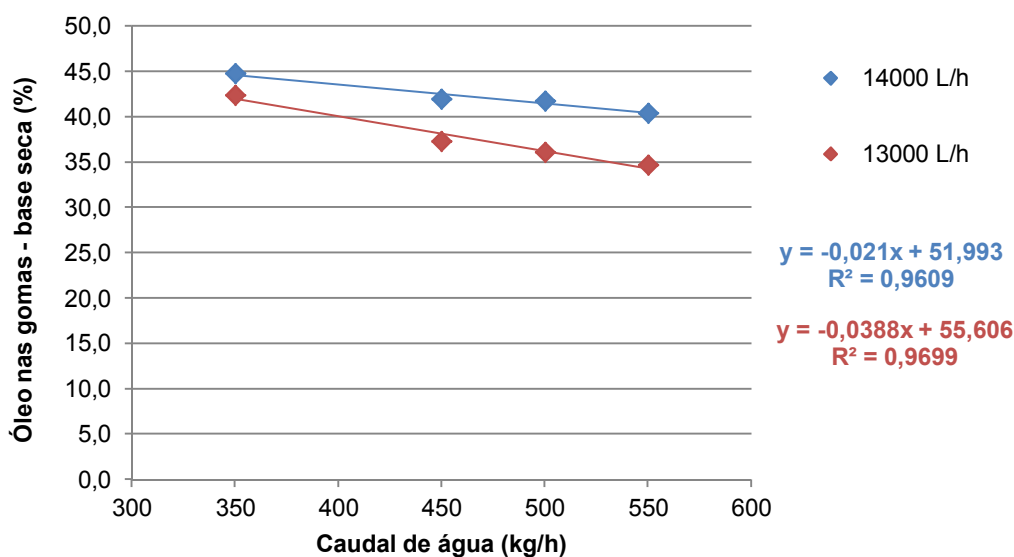


Figura 27 - Representatividade do óleo no caudal de gomas (base seca) em função do caudal de água de desgomagem

A Figura 27 confirma igualmente que é vantajoso a prática de caudais de água mais elevados, pois assim é reduzida a representatividade do óleo no caudal de gomas. Para um processo de desgomagem razoável, o óleo deverá representar 35% da quantidade de gomas obtida em base seca, o que não é verificado na maioria dos ensaios realizados.

3.1.4) Efeito da variação de parâmetros na desgomagem física de óleo de soja

Os resultados apresentados em seguida para avaliação do tipo de água, quantidade de água e tempo de mistura foram obtidos a partir da desgomagem física laboratorial da amostra de óleo de soja bruto retirada à saída do equipamento 22, correspondente ao ensaio D da experiência de monitorização da unidade de desgomagem física, cujo teor em fósforo era 583 ppm, como foi referido no capítulo 2. É de referir que o óleo correspondente a esta amostra foi desgomado na unidade fabril a cerca de 98°C com 2,4% de água. O óleo desgomado correspondente foi retirado no secador 506 para análise e apresentou uma acidez de 0,84% e 186 ppm de fósforo (a eficiência de desgomagem foi de 68,1%).

O teste de variação de temperatura foi realizado posteriormente com óleo de soja bruto retirado do equipamento 22, contendo 522 ppm de fósforo e cujo óleo desgomado na fábrica que lhe corresponde continha 162 ppm, o que se traduz numa eficiência de desgomagem de 69,0%.

Nas tabelas 9 e 10 são indicados os resultados desta experiência.

Tabela 9 - Resultados dos ensaios de variação de quantidade de água, tipo de água e tempo de mistura (realizados a 75°C) em laboratório

Ensaio	H ₂ O (%)	Tipo de Água	t _{mis.} (min)	P _{desg.} (ppm)	Eficiência (%)
1(controlo)	1,6	Destilada	7	151	74,1
2	1,6	Condensados	7	152	73,9
3	1,6	Equipamento 45	7	149	74,4
4	0,8	Destilada	7	570	2,2
5	2,0	Destilada	7	155	73,4
6	1,6	Destilada	30	547	6,2

Tabela 10 - Resultados dos ensaios de variação de temperatura de desgomagem

Ensaio	H ₂ O (%)	Temperatura	P _{desg.} (ppm)	Eficiência (%)
7 (controlo)	1,4	75	108	79,3
8	1,4	98	153	70,7



Figura 28 - Aspecto das gomas produzidas na desgomagem física em laboratório

O método de desgomagem física efectuado em laboratório apresenta algumas limitações que condicionaram a obtenção das eficiências de desgomagem ideais:

- Realização de agitação e não de mistura, o que poderá condicionar o grau de contacto entre o óleo e a água;
- Realização dos ensaios de agitação e centrifugação em contacto com o ar, o que pode promover a degradação do óleo (na literatura os ensaios são sempre que possível efectuados em recipientes fechados);
- As condições de centrifugação utilizadas (10 minutos, 2200 rpm) foram mais suaves do que as indicadas em diversos métodos experimentais sugeridos pela literatura, para evitar danos no equipamento e erros de reprodutibilidade das condições de operação ao longo dos ensaios.

O tipo de água utilizado para a desgomagem não apresentou influência na eficiência de desgomagem. Conclui-se que nem os contaminantes da água do 45, nem os compostos para tratamento existentes nos condensados são prejudiciais à desgomagem. É de referir que quer a água de condensados, quer a água do 45, provêm de vapor cuja água foi descalcificada, pelo que não se prevê a existência de concentrações significativas de cálcio e magnésio, que são iões bivalentes prejudiciais à desgomagem. Qualquer um dos 3 ensaios em que se estudou a influência do tipo de água originou uma fase pesada de consistência adequada, tendo os resultados quantitativos de análise ao teor em fósforo traduzido eficiências superiores à registada na fábrica.

A quantidade de água adicionada apresentou influência nos resultados. Nas condições testadas praticamente não ocorreu desgomagem para a adição de água correspondente a metade dos fosfatídeos existentes, o que está de acordo com a diminuta fase pesada observada. A adição de água em excesso não demonstrou influência significativa no resultado quantitativo da desgomagem, no entanto, embora a fase pesada fosse apenas um pouco menos consistente (traduzindo-se no processo fabril em pastas mais líquidas), existiam espumas na superfície da fase leve, o que pode indicar que parte da fase pesada não precipitou devidamente. A percentagem de excesso de água neste ensaio foi inferior à aplicada para este óleo na fábrica.

Foi realizado um ensaio para estudo da influência do tempo de agitação. A mistura agitada durante 30 minutos (ensaio 7) resultou numa pior eficiência de desgomagem. De facto, após a centrifugação, verificou-se que a fase pesada não precipitou devidamente, apresentando menor consistência e ficando agregada às paredes do tubo. Teoricamente o aumento do tempo de contacto favorece a desgomagem (na literatura é sugerido 30 minutos para processos industriais), no entanto tal não é possível concluir a partir deste ensaio.

Relativamente a temperatura de desgomagem, os presentes ensaios levam a concluir que constitui um factor muito importante para o sucesso da desgomagem. Nas condições do ensaio a desgomagem a 98°C, temperatura praticada na unidade fabril, apresentou uma redução de 8,6% na eficiência de desgomagem, relativamente ao ensaio realizado a 75°C. Este resultado está de acordo com o esperado, dado que a temperaturas mais elevadas a solubilidade dos fosfatídeos no óleo é muito superior, pelo que na literatura é desaconselhada a prática de temperaturas desta

ordem. Dados os resultados, será pertinente analisar a introdução na unidade fabril de um equipamento para arrefecer o óleo a desgomar.

3.1.5) Desgomagem física de óleo de colza virgem para utilização em ensaios posteriores

Foram produzidos cerca de 2,3 litros de óleo desgomado para utilização nos ensaios laboratoriais de neutralização e desgomagem química.

As características do óleo de colza virgem e desgomado não diferem muito, o que não é inesperado, visto que o tempo de armazenamento terá transformado fosfatídeos hidratáveis em não hidratáveis, pelo que neste caso não será discutida a eficiência de desgomagem. A elevada acidez é também um indicador de alguma degradação do óleo.

Tabela 11 - Características do óleo de colza virgem e do óleo obtido a partir da sua desgomagem física

Análise	Óleo de colza virgem	Óleo de colza desgomado
Acidez (%)	2,59	2,53
Humidade (%)	0,12	0,11
Fósforo (ppm)	245	232

3.2) Desgomagem química e neutralização

3.2.1) Análise do funcionamento da unidade de neutralização e desgomagem

Para analisar o funcionamento da unidade de neutralização e desgomagem recorreu-se a um historial de 17 meses (Janeiro de 2011 a Maio de 2012). O comportamento dos óleos de soja e colza foi analisado em separado; para o óleo de girassol não são mostrados resultados, dado que este óleo foi processado durante tempo insuficiente para obtenção de resultados satisfatórios.

i. Relação entre as perdas do processo e a acidez do óleo

As perdas na neutralização são maioritariamente as perdas ocorridas na 1ª centrífuga:

$$\text{Perdas 1ª centrífuga (\%)} = \frac{\text{Quantidade de soapstock}}{\text{Quantidade de óleo desgomado}} \times \% \text{ matéria gorda no soapstock} \quad (\text{eq. 8})$$

Esta expressão teórica não é utilizada para determinação das perdas, pois não existe um método para contabilizar continuamente a corrente de soapstock. No entanto, permite perceber que as perdas são tanto maiores quanto maior a quantidade de soapstock que se forma.

Os sabões são formados pela reacção da soda caustica com os ácidos gordos livres (FFA) presentes no óleo. Sendo os FFA responsáveis pela acidez do óleo, então é razoável que exista uma correlação entre a acidez do óleo à entrada do processo e as perdas que são verificadas. Procurou-se apurar se a relação empírica habitualmente considerada na fábrica para estimar as perdas de óleo durante o processo se verifica, sendo esta:

$$\text{Perdas (\%)} = 2 \times \text{FFA (\%)} + 1 \quad (\text{eq. 9})$$

Para tal recorreu-se às folhas de balanço dos óleos (para os dados de acidez) e às folhas de controlo de *stocks* da unidade (para verificar as perdas). Todos os dias é registado um valor de acidez do óleo processado, que se baseia na média das 3 análises efectuadas (1 por turno).

Nas folhas de controlo de *stocks* são indicados dois tipos de rendimento do processo, que foram utilizados para calcular as perdas (dadas por 100-rendimento (%)):

- Rendimento: Baseado nos contadores de óleo à entrada e saída do processo;
- Rendimento de planeamento: Baseia-se no planeamento de produção, ou seja, considerando o balanço de existências e a eq. 9 (indicado nas figuras com o sufixo “plan”).

Excluindo situações de arranque da unidade ou outras anomalias que perturbavam o funcionamento normal do processo foram obtidas as seguintes correlações:

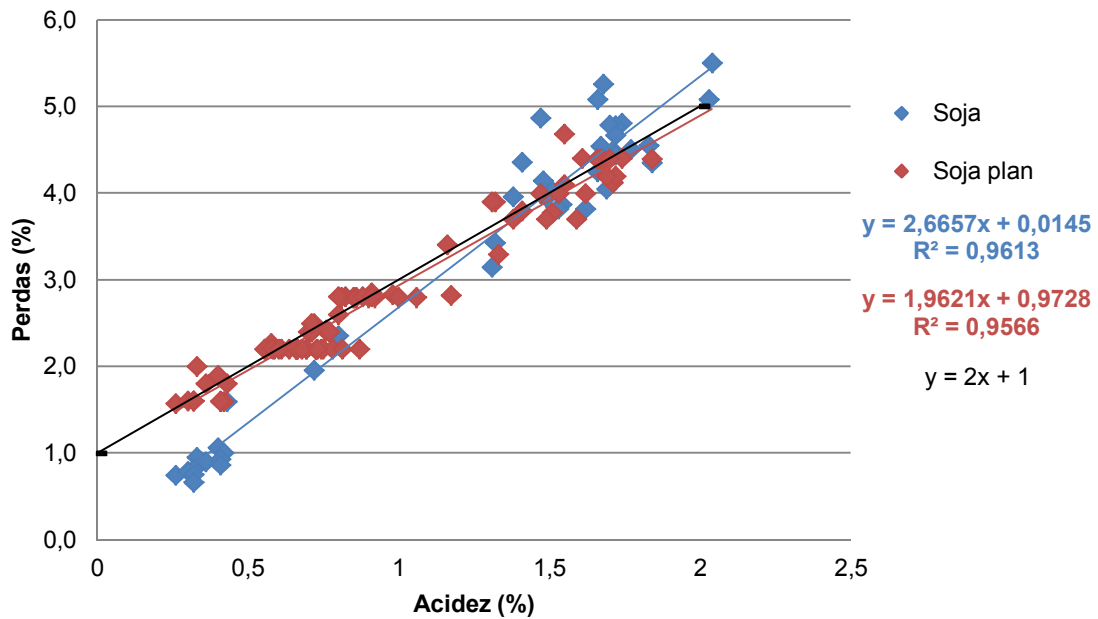


Figura 29 - Perdas na neutralização e desgomagem em função da acidez, para o óleo de soja

Para o óleo de soja verifica-se que a relação empírica seguida não se afasta muito da situação real, tendo em consideração os coeficientes das rectas obtidas e a razoável correlação existente entre os pontos. No entanto as perdas tendem a ser inferiores às dadas pela regra empírica para acidez baixa e superiores às da regra para acidez elevada.

É de salientar que os dados obtidos pelo planeamento são menos sensíveis às oscilações do processo.

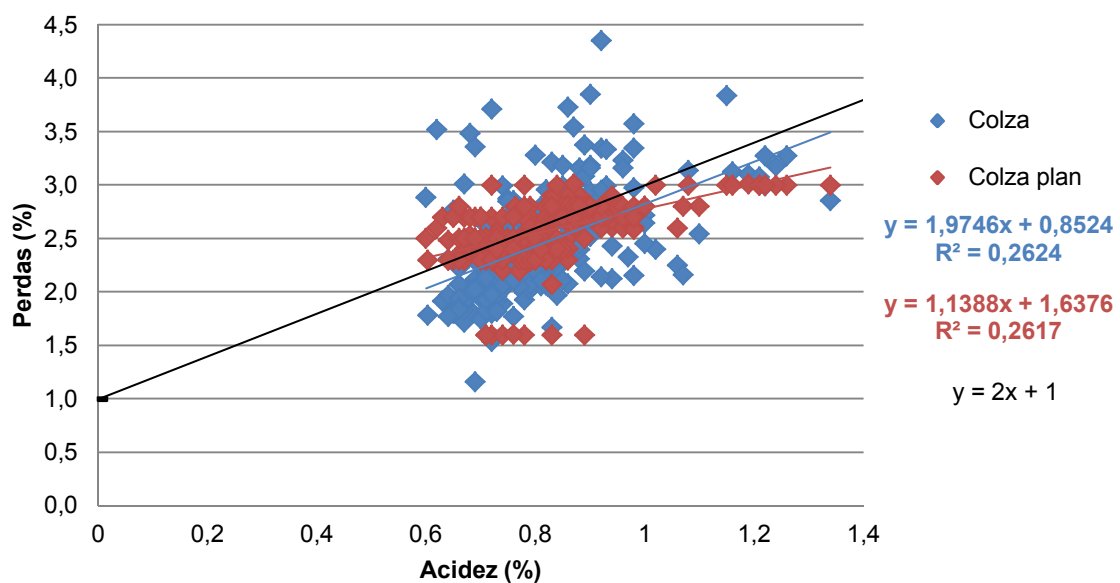


Figura 30 - Perdas na neutralização e desgomagem em função da acidez, para o óleo de colza

Relativamente ao óleo de colza verifica-se uma grande dispersão dos dados, quer para as perdas relativas aos dados dos contadores, quer para as perdas de planeamento, como se pode verificar pelas fracas correlações obtidas. Para um determinado valor de acidez do óleo as perdas podem variar significativamente, o que demonstra os problemas que se podem notar no processamento desta matéria-prima.

Outra metodologia possível para analisar as perdas no processo trata-se da avaliação das perdas de Wesson (método proposto em 1925), que podem ser obtidas nos boletins de análise mensais fornecidos pelo laboratório (referentes ao óleo desgomado fisicamente).

A utilização deste método de extracção líquido-líquido implica a determinação de um factor de perda, através da mistura de um solvente com afinidade para o óleo (por exemplo, éter de petróleo com hidróxido de potássio a 14%) e de etanol (com maior afinidade para a fase aquosa), de modo a facilitar a separação de fases, normalmente por decantação. Neste método a neutralização da acidez livre ocorre por via da adição do hidróxido de potássio e a desgomagem devido ao arraste promovido pela solução alcoólica do hidróxido, dado que estas soluções possuem a capacidade de solubilizar compostos orgânicos hidrofóbicos ^[19].

O óleo recuperado sofre uma evaporação sob vácuo, num evaporador rotativo, e é em seguida seco a 105 – 110°C, até ser atingida uma massa constante. A perda é avaliada por:

$$\text{factor de perda de Wesson, } W = \% \text{ perda total} = 100 - \% \text{ de óleo puro} \quad (\text{eq. 10})$$

Em que:

$$\% \text{ de óleo puro} = \frac{\text{massa de óleo obtida}}{\text{massa da amostra inicial de óleo}} \times 100 \quad (\text{eq. 11})$$

De acordo com este método, as perdas máximas são obtidas pelas expressões:

$$\text{Perda máxima (\%)} = 0,3 + 1,25W \quad \text{se } W < 3\% \quad (\text{eq. 12})$$

$$\text{Perda máxima (\%)} = 1,35W \quad \text{se } 3\% < W < 10\% \quad (\text{eq. 13})$$

A acidez média mensal correspondente é resultante de uma amostra composta constituída por 50 mL de óleo por cada turno.

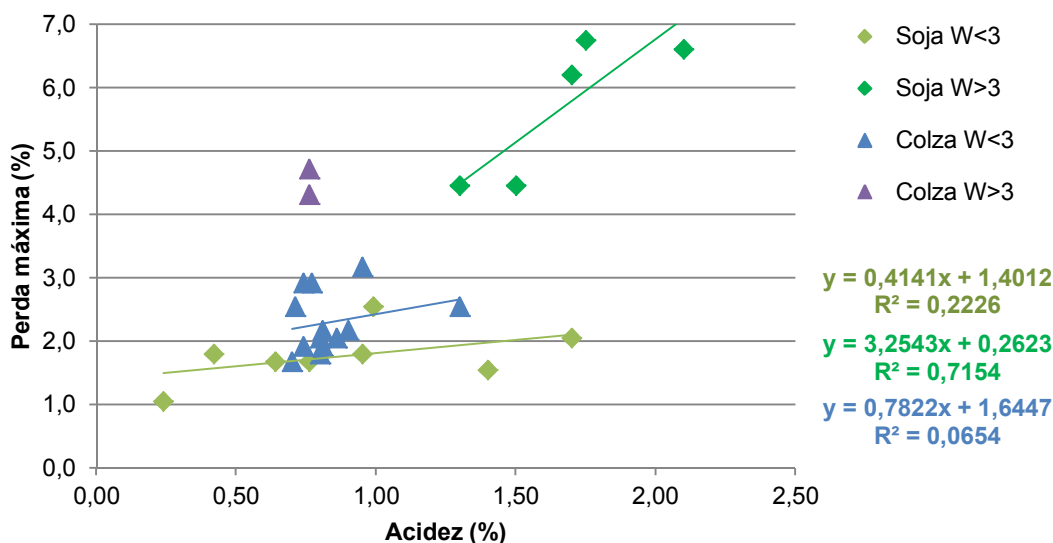


Figura 31 - Perdas na neutralização e desgomagem, obtidas pelo factor de Wesson, em função da acidez dos óleos de soja e colza

Observando os dados relativos ao óleo de colza, para $W < 3$ verifica-se a existência de duas zonas, embora se tenha observado que as diferentes tendências não correspondem a períodos seguidos no tempo. Não estão relacionadas com o lote de matéria-prima, pelo menos em termos de valores médios mensais, não aparentam estar relacionadas com variáveis de processo (matérias subsidiárias), nem com resultados de fósforo ou sabões. A única razão coerente trata-se desses meses coincidirem com maior tempo de paragens não programadas e em simultâneo com menor tempo mensal de funcionamento (e faz sentido apresentar influência, devido ao método de selecção da amostra para a determinação das perdas de Wesson).

Para comparar os valores das perdas obtidos pelas folhas de controlo de stocks (que são diários) com os valores obtidos pelas perdas de Wesson (que são mensais) foi necessário fazer a média ponderada dos valores de acidez diários (pois a medida de acidez utilizada no método de Wesson resulta de uma amostra composta, como referido), assim como uma média ponderada das perdas em cada dia (utilizando para tal o valor diário de consumo de óleo).

Os valores obtidos para os vários métodos podem ainda ser comparados com a perda teórica calculada para processos de refinação alcalina, cuja estimativa é efectuada a partir de parâmetros do óleo desgomado^[20].

$$\text{Perdas Teóricas (\%)} = \text{FFA (\%)} + \text{PL's(\%)} + \text{H}_2\text{O (\%)} + \text{Impurezas (\%)} + 0,3\% \quad (\text{eq. 14})$$

O resultado encontra-se representado nas figuras 32 e 33 (pontos a vermelho). Foram apenas considerados os dias em que foi realizada análise ao fósforo no óleo desgomado. Quanto ao termo das impurezas, visto que só existem resultados desta análise no relatório mensal, considerou-se em cada dia o valor do mês respectivo.

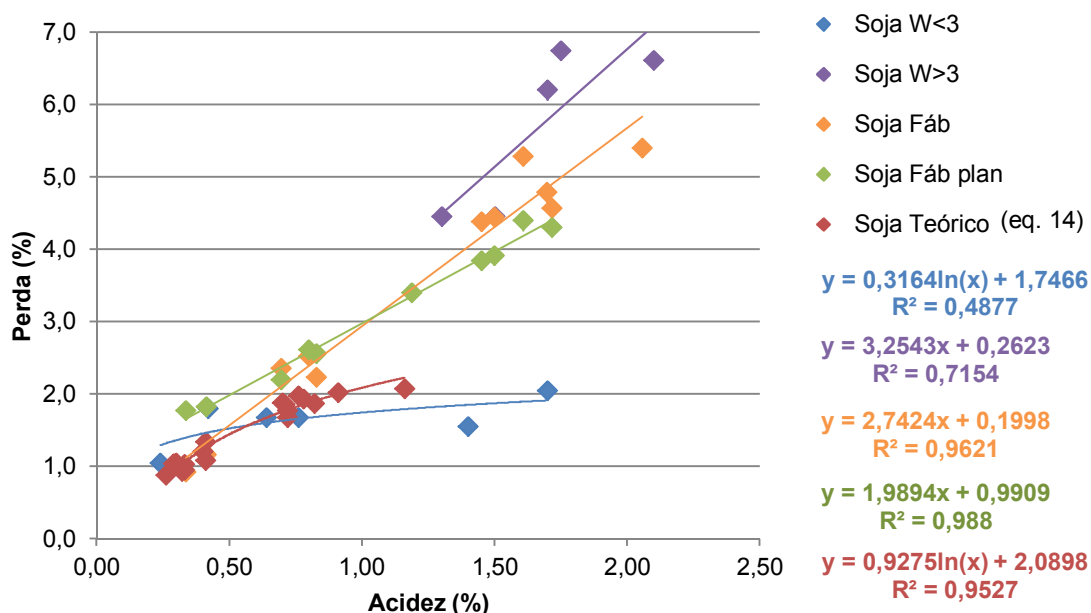


Figura 32 - Comparação das perdas mensais na neutralização e desgomagem pelas várias metodologias, em função da acidez (óleo de soja)

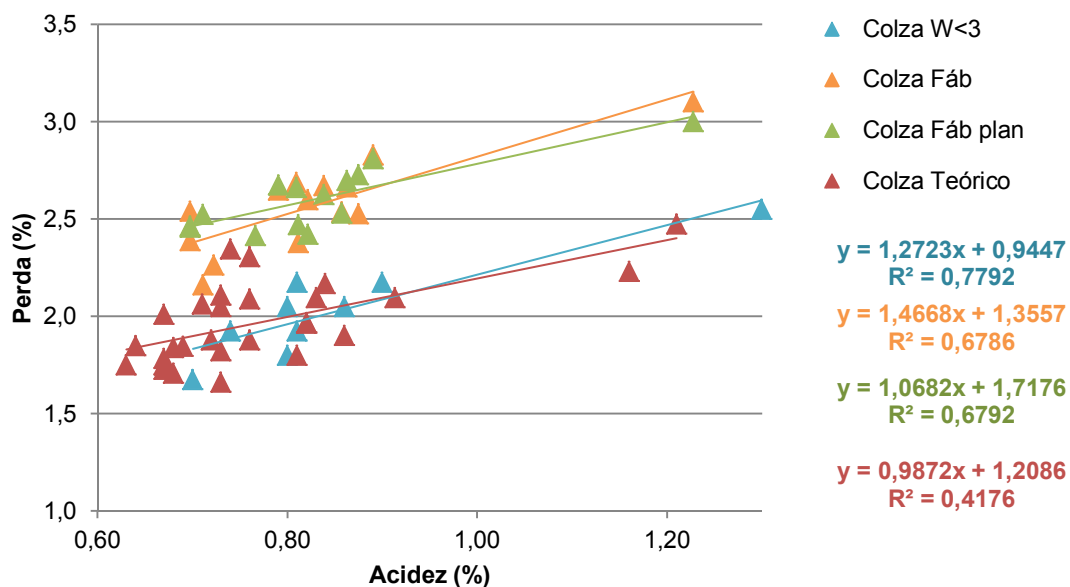


Figura 33 - Comparação das perdas mensais na neutralização e desgomagem pelas várias metodologias, em função da acidez (óleo de colza)

Transformando os resultados diários em médias mensais, verifica-se um amortecimento dos valores, o que origina rectas com melhor correlação.

ii. Funcionamento da etapa de desgomagem química

O teor em fósforo é um dos 25 parâmetros de qualidade do biodiesel avaliados pela norma EN14214. Actualmente é permitida uma concentração até 4 ppm no biodiesel; é por isso essencial que a desgomagem química seja eficiente.

Para esta análise recorreu-se às folhas de controlo de *stocks* para obter os valores de consumo específico de ácido (expressos em quilogramas de ácido por tonelada de óleo). Para obter os dados de fósforo no óleo recorreu-se às folhas de controlo diário do óleo desgomado e do óleo neutro seco efectuadas pelo laboratório. Dado que as medições do teor em fósforo são efectuadas por ICP, (um método dispendioso) e não existindo muitas vezes necessidade de análise, estas não são realizadas todos os dias e para todos os turnos.

A tendência esperada será a de uma melhor remoção de fósforo para maiores quantidades de ácido fosfórico, no entanto os pontos não demonstram qualquer tendência, o que se deve ao facto da adição de ácido fosfórico ser realizada em função do caudal de óleo, sendo “cega” ao teor em fósforo desse óleo.

Na literatura existem resultados laboratoriais que indicam o aumento da eficiência de remoção de fósforo com o aumento do consumo específico de ácido fosfórico até certo ponto ^[21], pois passa a existir uma quantidade de ácido fosfórico que não reage, devido aos fosfatídeos já se encontrarem totalmente condicionados. Tal reflectir-se-á em maior teor em fósforo, dado que por ICP não há distinção entre o fósforo proveniente dos fosfatídeos e o fósforo que compõe o ácido fosfórico não reagido.

Espera-se que a eficiência de remoção de fósforo aumente para maiores teores de fósforo no óleo desgomado, logo explorou-se essa representação, que poderá posteriormente ser útil para comparar com valores de futuras alterações no processo. Devido à dispersão observada nos valores, optou-se por efectuar a representação em função da gama de óleo desgomado (Figura 34). No caso da soja os 3 pontos correspondem a Fósforo <100 ppm, 100 ppm < Fósforo <200 ppm e Fósforo >200 ppm, enquanto no caso da colza a separação foi efectuada em 4 conjuntos; o primeiro para Fósforo <200 ppm, o segundo para 200 ppm < Fósforo <250 ppm, o terceiro para 250 ppm < Fósforo <300 ppm e o quarto para Fósforo >300 ppm. Pelos coeficientes obtidos estabeleceu-se uma relação idêntica à obtida sem o agrupamento de valores em gamas de fósforo e sem dispersão.

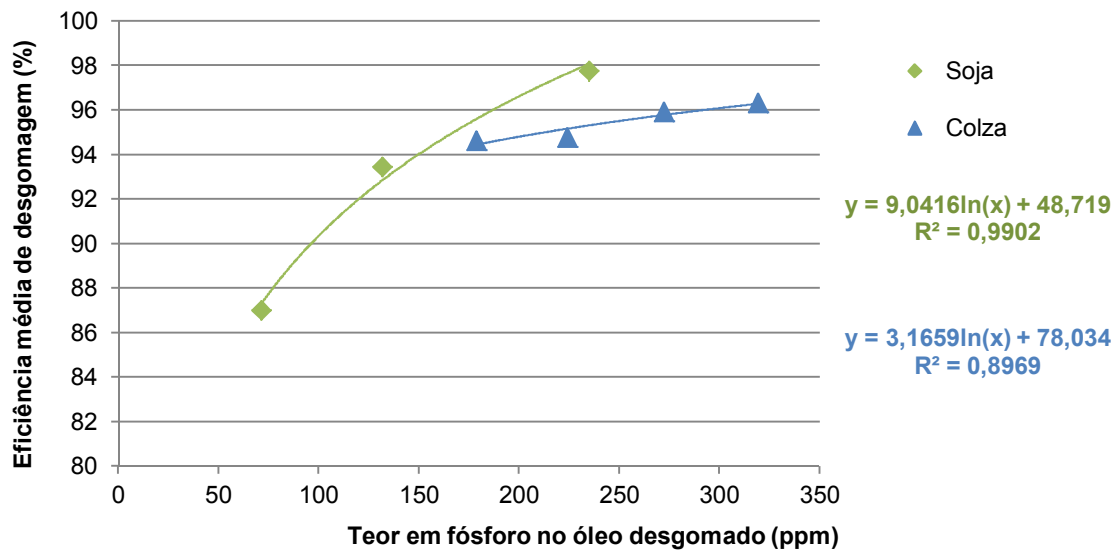


Figura 34 - Eficiência de desgomagem média em função do teor em fósforo no óleo desgomado

Prevê-se a existência de uma tendência mais elevada para a formação de emulsões, logo para a ocorrência de maiores perdas, para valores de fósforo no óleo à entrada mais elevados. É no entanto de salientar que quando se analisam as perdas globais da corrente é normal que se observe um aumento das perdas quando o teor em fósforo no óleo desgomado aumenta. Tal é perceptível no caso do óleo de soja, mas não é muito claro no caso do óleo de colza (Figura 35).

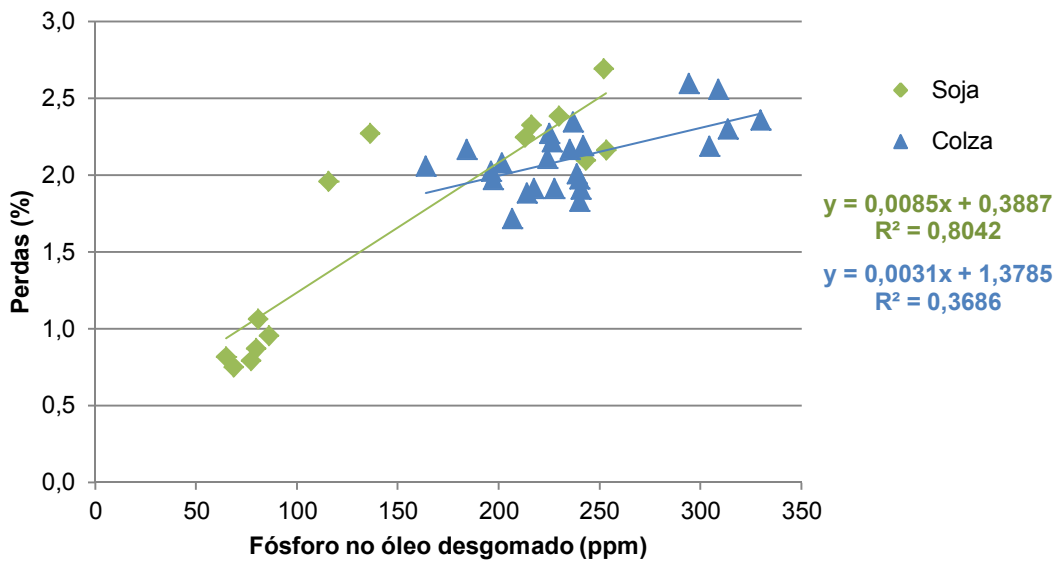


Figura 35 - Perdas do processo em função do teor em fósforo no óleo desgomado

No caso da soja, verifica-se que para os pontos de teor em fósforo inferior a 150 ppm o valor médio de acidez é de apenas 0,38%, enquanto para teores em fósforo superiores a 150 ppm a acidez média é de 0,78%. Por consequência, as perdas não podem ser dissociadas da acidez. Assim, procurou-se representar as perdas em função da acidez e do fósforo no óleo desgomado, utilizando o programa Table Curve 3D.

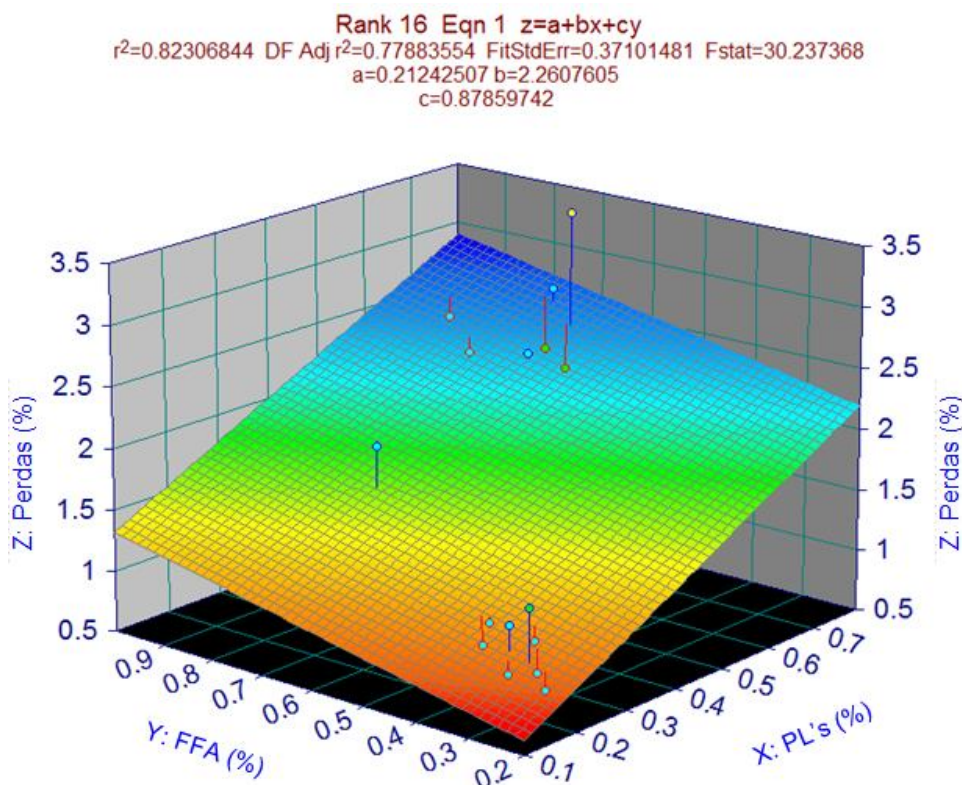


Figura 36 - Representação em 3D das perdas na neutralização e desgomagem em função da acidez e do teor em fósforo no óleo desgomado (óleo de soja)

A Figura 36 demonstra a ocorrência de maiores perdas para maior teor em fosfatídeos e acidez no óleo desgomado, o que é espetável. Neste caso observa-se uma maior contribuição dos fosfatídeos para as perdas globais, o que poderá estar relacionado com a existência de muitos valores para baixa acidez.

Rank 31 Eqn 1 $z=a+bx+cy$
 $r^2=0.69299302$ DF Adj $r^2=0.65112843$ FitStdErr=0.19565163 Fstat=25.958432
 $a=0.13568159$ $b=1.2849408$
 $c=1.5191463$

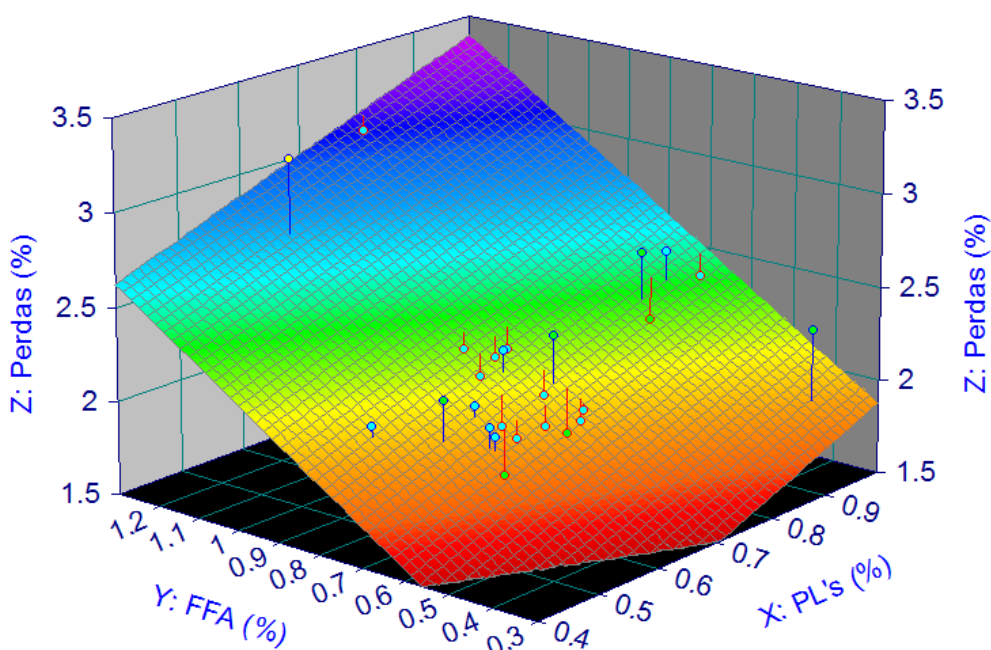


Figura 37 - Representação em 3D das perdas na neutralização e desgomagem em função da acidez e do teor em fósforo no óleo desgomado (óleo de colza)

Para o óleo de colza as perdas tendem a aumentar com o aumento quer da acidez, quer do teor em fósforo no óleo desgomado, à semelhança do que se verificou para o óleo de soja, possuindo a acidez uma relevância um pouco superior do que a dos fosfatídeos nas perdas.

A relação entre a eficiência de desgomagem e o teor em fósforo do óleo desgomado e neutro dá informação sobre o desempenho actual da desgomagem, podendo ser útil na implementação de melhorias nos equipamentos ou na adição de matérias subsidiárias. A eficiência tende a ser superior para maior teor em fósforo no óleo desgomado, como esperado.

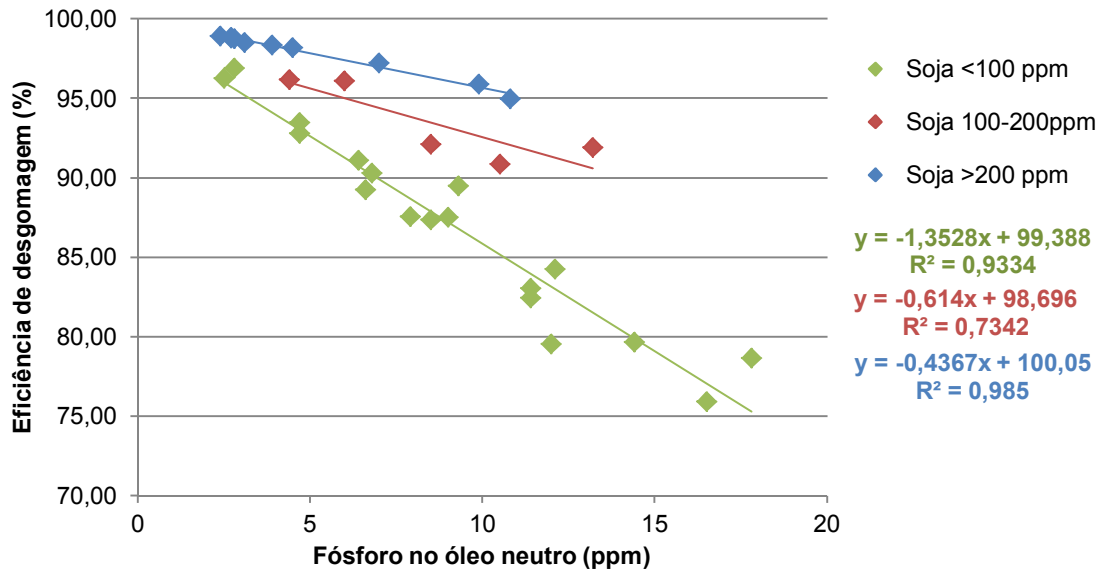


Figura 38 - Eficiência da desgomagem química em função do teor em fósforo no óleo neutro para várias gamas de fósforo no óleo desgomado (soja)

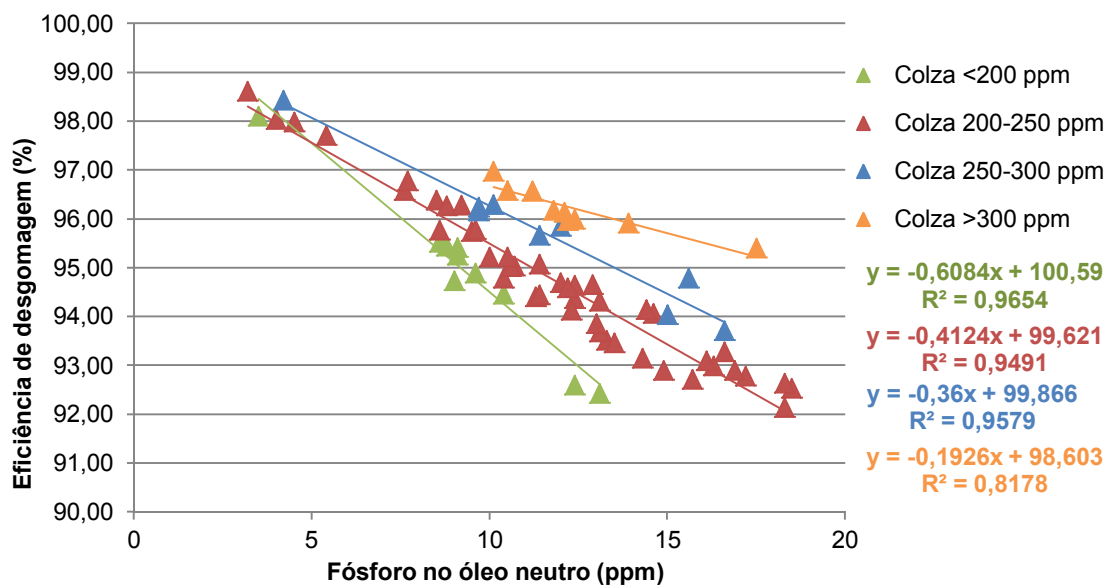


Figura 39 - Eficiência da desgomagem química em função do teor em fósforo no óleo neutro para várias gamas de fósforo no óleo desgomado (colza)

A temperatura a que ocorre a fase de desgomagem química é de grande importância, assim como o tempo de permanência permitido para que as reacções ocorram. A temperatura praticada na unidade fabril é adequada e o tempo de residência está também de acordo com a gama encontrada na literatura para processos semelhantes (3 a 7 minutos), pelo que as actuais condições de desgomagem não estarão a prejudicar o processo. A questão do tempo de residência será analisada nos ensaios laboratoriais.

iii. Funcionamento da etapa de neutralização

Habitualmente, e em funcionamento contínuo da unidade, não ocorrem problemas com a neutralização do óleo, o que se deve ao facto da adição de soda cáustica ser realizada em função da acidez do óleo. Conforme referido anteriormente, a percentagem de excesso praticada encontra-se na gama prevista na literatura (15 a 30%), tendo em consideração a gama de acidez dos óleos processados.

iv. Funcionamento da etapa de aglomeração

A água de aglomeração deverá ser adicionada numa quantidade equivalente ao total de fosfatídeos. A adição de água em excesso é prejudicial, pois fomenta as perdas na separação. O consumo específico de água habitualmente praticado na fábrica é adequado, pelo que este factor não estará a prejudicar o processo. Relativamente ao tempo de aglomeração e tipo de agitação durante esta etapa, são também praticadas as condições sugeridas na literatura como ideais (30 minutos, agitação lenta).

v. Sabões

Os sabões que são resultado da neutralização dos ácidos gordos livres são prejudiciais ao processamento do óleo, dado que promovem as emulsões. Estes são reduzidos durante a etapa de lavagem, sendo analisado o teor em sabões no final do processo, pelo que foi avaliada a influência do consumo específico de ácido cítrico e o teor em sabões.

Foi observado um elevado grau de dispersão nos valores. Por um lado, seria de esperar que existisse uma diminuição no teor em sabões do óleo neutro seco com o aumento do consumo específico de ácido cítrico; por outro lado, há que ter em consideração que o teor em sabões é influenciado por outros parâmetros do processo, nomeadamente a quantidade de soda cáustica adicionada. É prática comum ajustar este parâmetro durante a laboração, em função dos sabões que se observam, visto que a soda cáustica é utilizada para neutralizar a acidez livre do óleo, que é um parâmetro de entrada variável. Como tal, analisou-se também a relação entre a acidez do óleo desgomado e o teor em sabões no final, o que também não apresentou qualquer tendência satisfatória, o que se justifica pelas oscilações na adição de soda cáustica.

Dado que não existe uma medida dos sabões que efectivamente são formados, mas apenas os sabões existentes no óleo após a etapa de lavagem, foi analisada a evolução do consumo de ácido cítrico com a acidez. Não foi possível estabelecer qualquer relação, devido à elevada dispersão. Seria esperada a obtenção de uma evolução crescente do consumo de ácido

cítrico com o aumento da acidez, dado que para maior acidez livre seriam originadas maiores quantidades de sabão, logo maior seria o consumo necessário de ácido cítrico.

Neste tipo de processos é muito importante ter em consideração que os equipamentos se vão sujando com o tempo, nomeadamente permutadores de calor e centrífugas, o que promoverá variações na qualidade de remoção de sabões. No entanto, foi efectuada essa análise, sabendo os dias em que foram efectuadas operações de limpeza, mas não foi possível retirar conclusões.

No Anexo II constam algumas figuras decorrentes desta análise de funcionamento da unidade de neutralização e desgomagem que não são colocadas no corpo de texto devido a questões de confidencialidade ou elevado grau de dispersão dos dados.

3.2.2) Ensaios laboratoriais de neutralização e desgomagem

No Anexo I encontram-se os resultados detalhados destas experiências, que incluem as análises de acidez, humidade, teor em fósforo, teor em sabões e humidade.

Para a realização destes ensaios foram adoptados determinados valores base para tempos de residência e velocidades de agitação, considerados como o ponto de partida mais adequado para todas as alterações de variáveis realizadas e ao qual correspondem os tempos de residência e velocidade de agitação indicados no procedimento experimental. O ponto base é indicado nas figuras com um contorno a vermelho.

i. Ensaios de variação de velocidade na adição de ácido fosfórico

Para que ocorra uma boa desgomagem química, é muito importante que ocorra uma boa dispersão do ácido fosfórico no óleo, o que é influenciado pela velocidade de mistura.

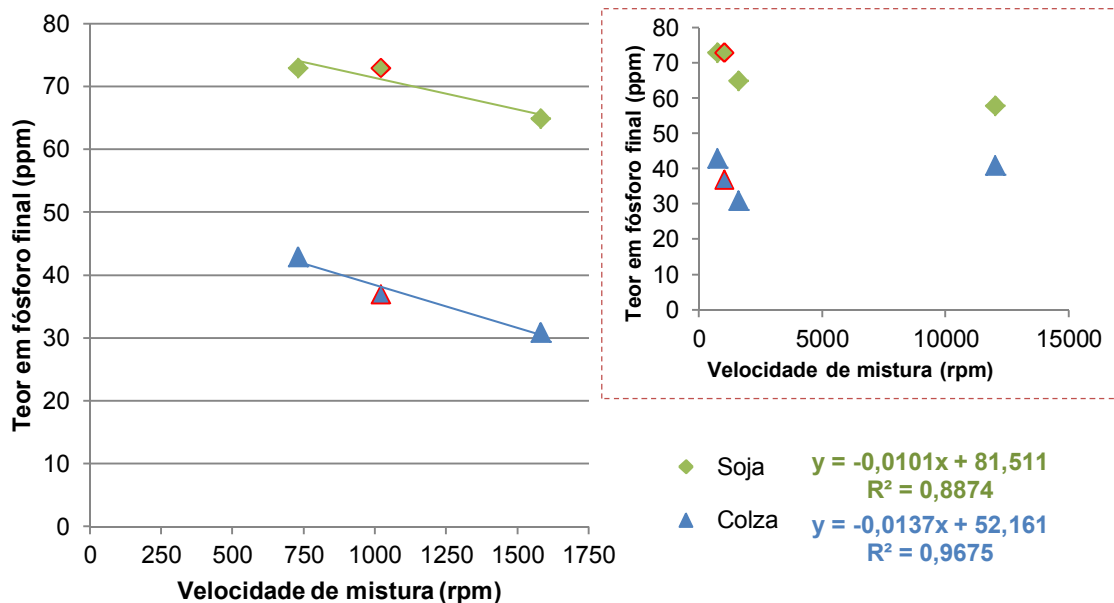


Figura 40 - Variação do teor em fósforo no final do ensaio em função da velocidade na mistura de ácido fosfórico. À esquerda, os ensaios de agitação magnética, à direita, com o ensaio realizado com varinha mágica.

No caso do óleo de soja verifica-se que ocorre uma melhor desgomagem com o aumento da velocidade de mistura. Para o óleo de colza ocorre a mesma situação para a mistura com a placa, no entanto, no ensaio em que se utilizou agitação mecânica a desgomagem não foi mais eficiente do que nos restantes pontos. Estas observações levam a concluir que a velocidade de mistura óptima poderá estar compreendida na gama que não foi possível estudar (entre as 1580 e 12000 rpm).

ii. Ensaio de variação de tempo de residência após adição de ácido fosfórico

Após a adição de ácido fosfórico é promovido um tempo de residência num depósito sem agitação que permite intensificar a reacção entre o ácido e os fosfatídeos (descrita na Figura 2). A variação do tempo de residência nestes ensaios foi efectuada por conservação do óleo em repouso após a mistura do ácido fosfórico (entre 5 e 30 minutos).

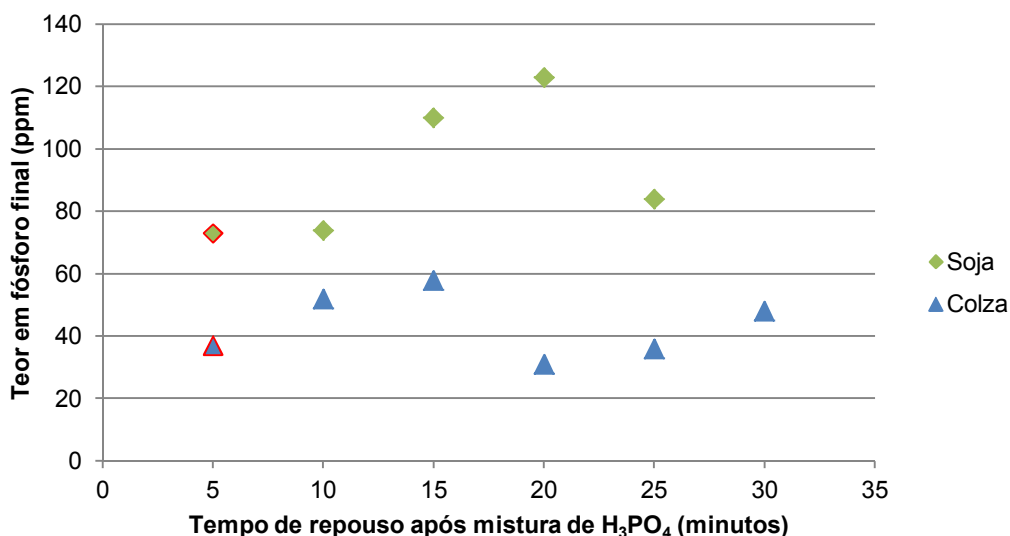


Figura 41 - Teor em fósforo no final dos ensaios em função do tempo de repouso após a adição de ácido fosfórico

Os resultados obtidos não permitem afirmar que existe benefício num aumento do tempo de residência após a adição do ácido fosfórico. Como foi referido anteriormente, a maioria dos processos industriais semelhantes ao existente prevê um tempo de residência de cerca de 5 minutos, que é considerado suficiente para promover a extensão da reacção. Na literatura ^[22] foram realizados estudos de evolução de eliminação de fosfatídeos em função do tempo após adição de ácido fosfórico para óleo de girassol e verificou-se que a maior parte dos fosfatídeos são eliminados após 5 minutos.

iii. Ensaios de variação de velocidade na adição de soda cáustica e água de aglomeração

Este ponto de mistura é de elevada relevância no processo, visto que é onde ocorre a adição de soda cáustica para neutralização do óleo e de água para promover a aglomeração dos fosfatídeos. No entanto, é necessário ter em consideração que devido à neutralização dos ácidos gordos livres são formados sabões, que promovem a formação de emulsões e podem ainda ocorrer reacções paralelas, nomeadamente a saponificação dos triglicéridos. Dada a potencial formação de emulsões, é assim relevante avaliar se é vantajoso promover um aumento de velocidade de mistura e até que ponto esse aumento é benéfico.

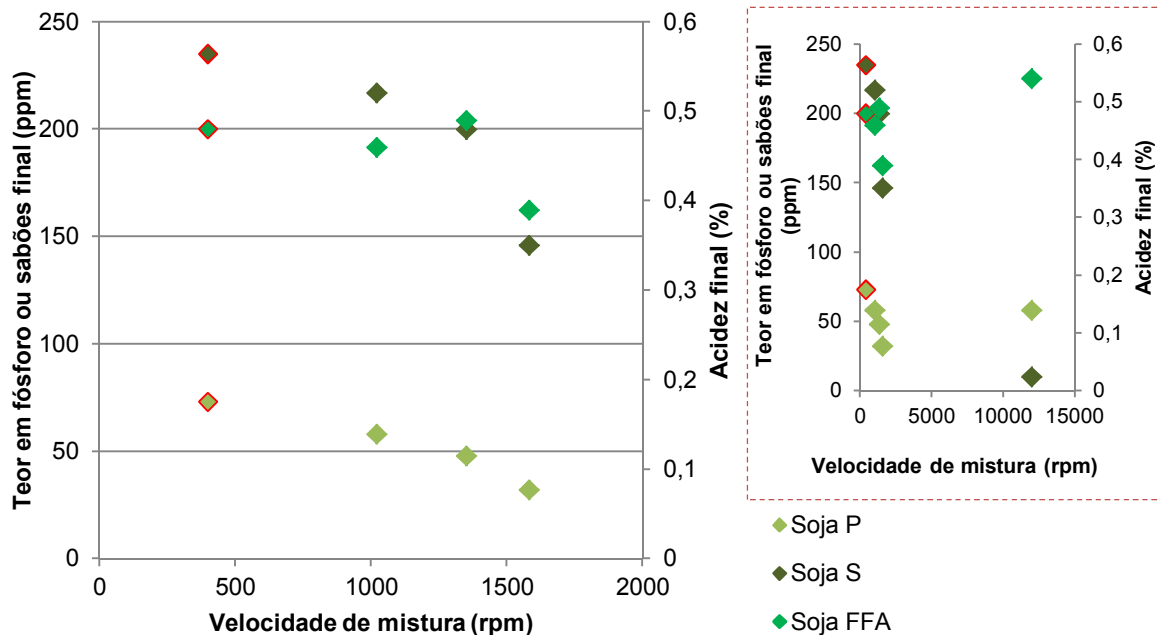


Figura 42 - Teor em fósforo (P), sabões (S) e acidez (FFA) final do óleo em função da velocidade de mistura na adição da solução de soda cáustica e água de aglomeração (óleo de soja)

Nos ensaios com óleo de soja efectuados com agitador magnético verificou-se uma melhoria da desgomagem, neutralização e teor em sabões, com o aumento da velocidade de agitação. No ensaio com agitação mecânica o desempenho não seguiu a tendência dos pontos anteriores, sendo o grau de neutralização inferior (o menor teor em sabões pode estar relacionado precisamente com o menor grau de neutralização, dado que a neutralização promove a formação de sabões).

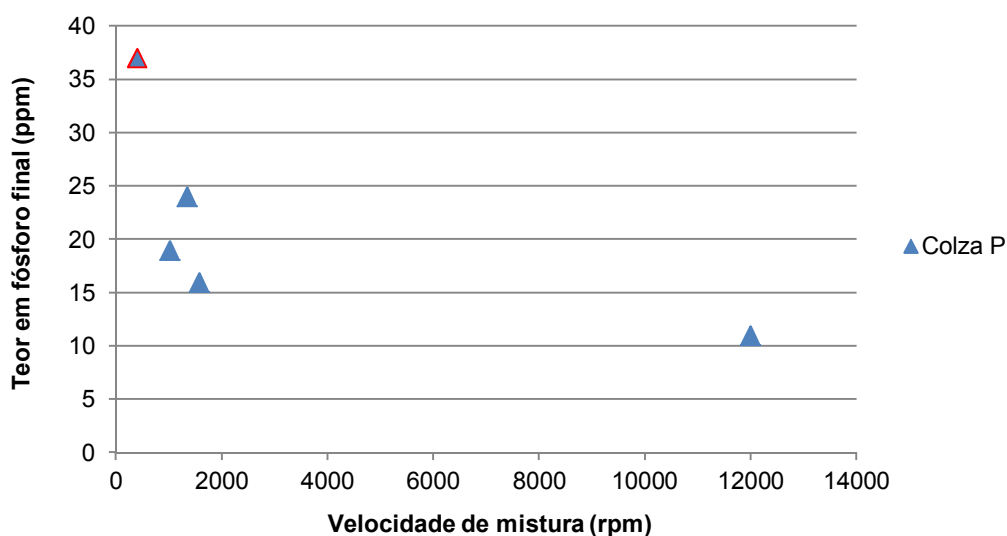


Figura 43 - Teor em fósforo (P) final do óleo em função da velocidade de mistura na adição da solução de soda cáustica e água de aglomeração (óleo de colza)

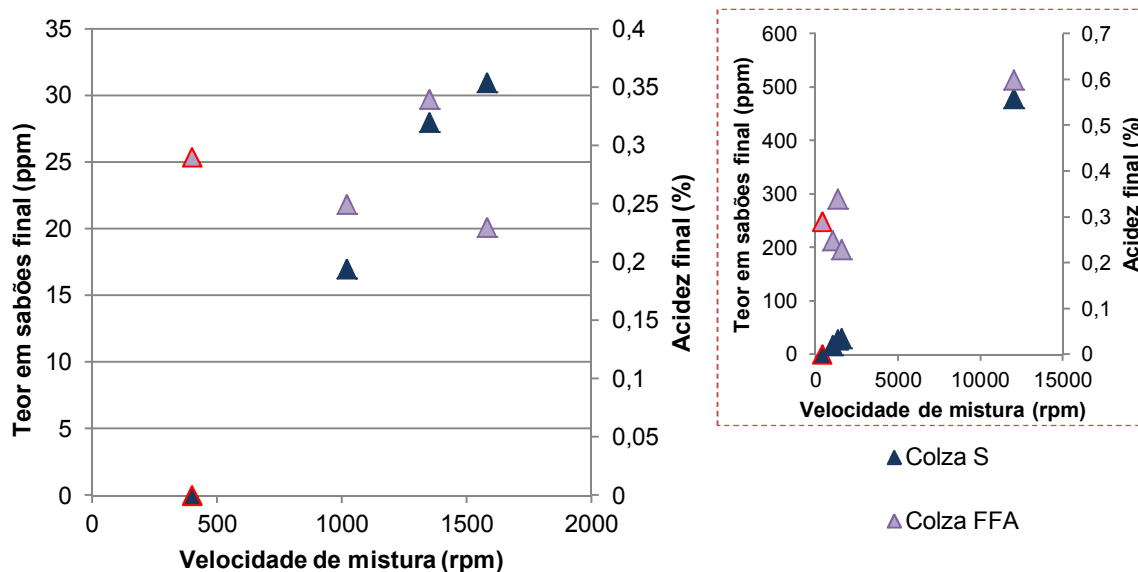


Figura 44 - Teor em sabões (S) e acidez (FFA) final do óleo em função da velocidade de mistura na adição da solução de soda cáustica e água de aglomeração (óleo de colza)

Para o óleo de colza o aumento da velocidade de agitação favoreceu a desgomagem. Relativamente à neutralização esta também tende a ser favorecida com o aumento de agitação, contudo, no ensaio com agitação mecânica ocorreu uma menor neutralização e um teor de sabões invulgarmente elevado (tendo em consideração os restantes ensaios efectuados com óleo de colza), o que demonstra que a velocidade foi demasiado elevada, promovendo a saponificação de triglicéridos e não a neutralização de ácidos gordos livres como se pretendia.

O ponto óptimo de velocidade para ambos os óleos situa-se assim após a maior velocidade de agitação da placa, mas para uma velocidade menor do que a atingida com a agitação mecânica.

iv. Ensaios de variação de tempo de residência na aglomeração

Após a adição da água de aglomeração, o óleo deverá passar por um processo de aglomeração que é atingido por maturação da mistura num recipiente com agitação durante um determinado tempo de residência, facilitando assim a separação efectuada posteriormente.

No ensaio laboratorial a aglomeração foi simulada por agitação lenta na placa (100 rpm). Os aglomerados foram migrando ao longo do tempo desde a base do copo de mistura até à superfície, onde se acumularam (Figura 45).



Figura 45 - Etapa de aglomeração (óleo de soja), na qual se observa a acumulação de aglomerados na superfície do óleo. Este apresenta já nesta etapa uma tonalidade mais clara do que o óleo desgomado inicial (recipiente da direita)

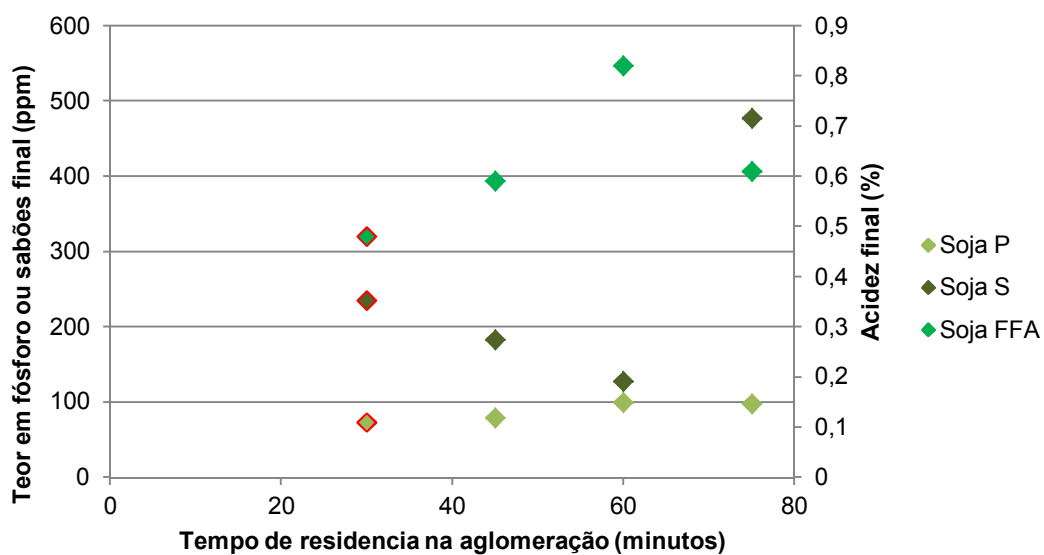


Figura 46 - Teor em fósforo, sabões e acidez final do óleo em função do tempo de aglomeração da mistura (óleo de soja)

Para o óleo de soja e as condições utilizadas em laboratório, o aumento do tempo de aglomeração da mistura não promoveu melhoria no desempenho do processo. O aumento da

acidez foi concordante com a diminuição do teor em sabões, o que é indicação de que quanto menor a neutralização, menor formação de sabões. Quanto ao óleo de colza, os resultados foram inconclusivos, visto que não foi visível variação significativa do teor de fósforo e acidez.

v. Ensaios de variação de velocidade na adição da solução de lavagem

Os ensaios relativos à variação da velocidade na adição da solução de lavagem foram efectuados para o óleo de soja apenas, visto que se observaram elevados teores de sabão, suspeitando-se assim de ineficiências no processo de lavagem.

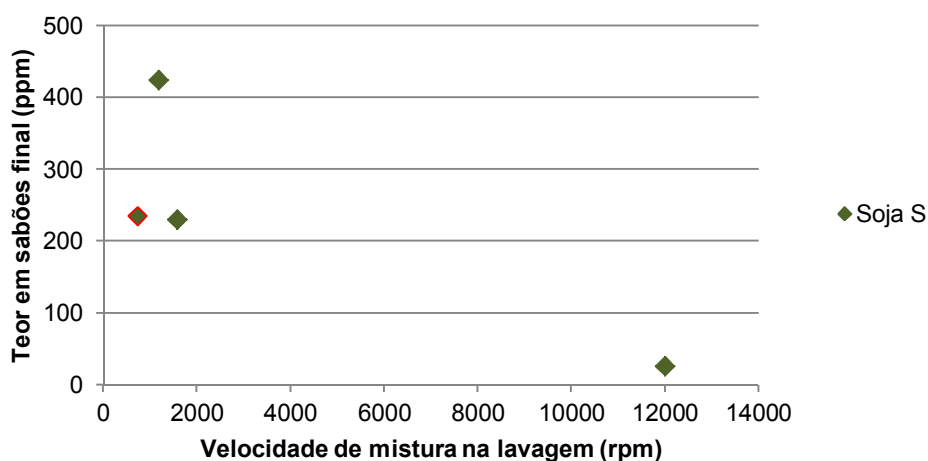


Figura 47 - Teor em sabões do óleo em função da velocidade de mistura na lavagem (óleo de soja)

Na gama de velocidades de mistura praticadas na placa de agitação os resultados são inconclusivos. No ensaio com agitação mecânica o teor em sabões foi menor, o que leva a assumir uma melhor eficiência da lavagem, no entanto, após a centrifugação que se seguiu à lavagem foi obtida como fase pesada uma pasta (Figura 48) e não uma solução aquosa contendo sabões, o que é indicação de formação de uma emulsão, o que faz com que seja uma opção indesejável, porque as perdas de óleo associadas serão certamente muito elevadas.

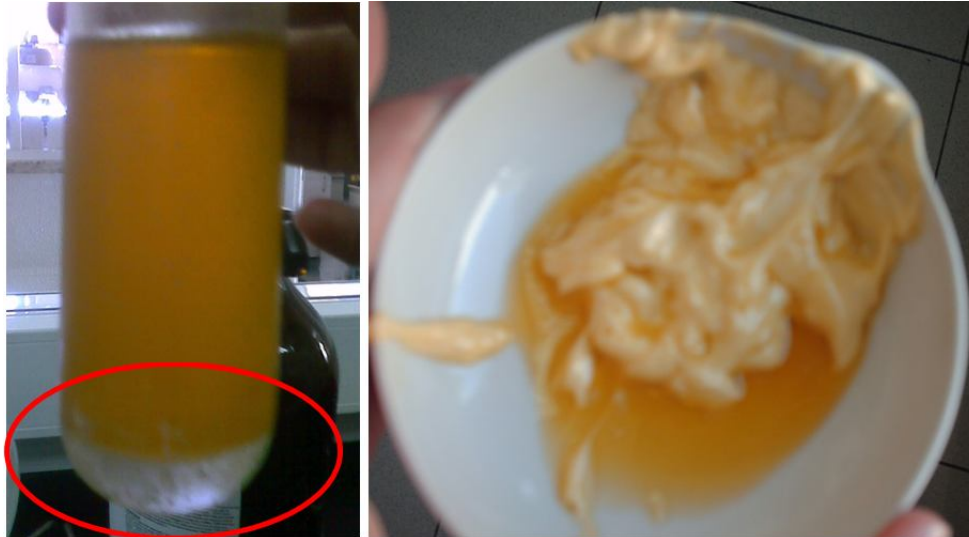


Figura 48 - Aspecto típico da fase pesada após a segunda centrifugação, uma fase aquosa (esquerda) e aspecto decorrente da formação de uma emulsão durante a etapa de lavagem (direita)

vi. Ensaio de verificação de desgomagem durante a etapa de lavagem

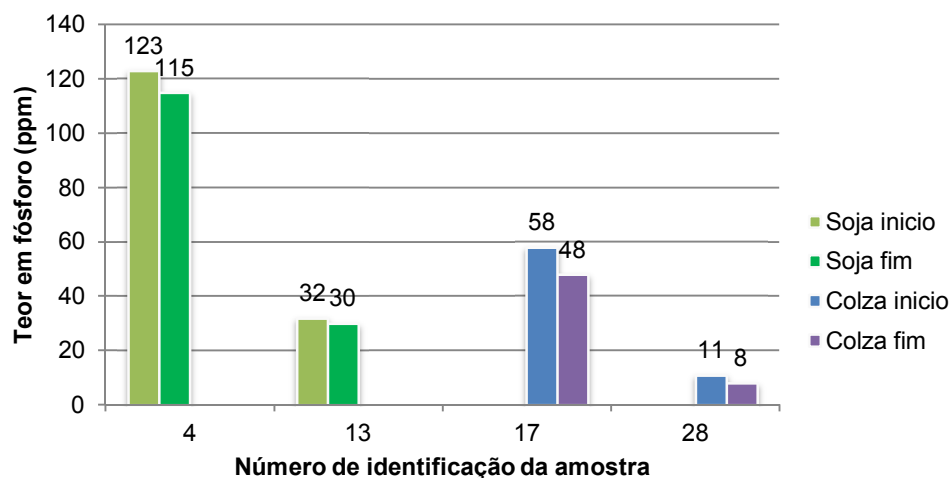


Figura 49 - Diminuição do teor em fósforo verificada nas amostras de óleo resultantes dos ensaios de neutralização e desgomagem, após uma etapa de lavagem complementar

Os resultados relativos ao teor em fósforo das amostras antes e após a lavagem reflectem que durante essa etapa poderá ainda ocorrer uma ligeira desgomagem, que é mais notória para teores de fósforo iniciais mais elevados. Em vários dos ensaios realizados antes deste ensaio de lavagem foram detectadas, após a segunda centrifugação, partículas sólidas no fundo dos tubos da centrífuga ou no seio da fase pesada aquosa, o que revela também a possibilidade do ácido

cítrico adicionado durante a lavagem apresentar algum benefício para os valores finais de fósforo no óleo.

vii. Observações finais relativamente aos ensaios de neutralização e desgomagem no laboratório

Nos ensaios não foram atingidos os valores típicos de acidez e fósforo do óleo neutro (menos do que 0,07% de acidez e menos do que 10 ppm de fósforo), pelo que as condições adoptadas não possibilitaram uma reprodução adequada do processo fabril. Este resultado poderá ter várias causas, das quais se salientam:

- Impossibilidade de reproduzir as eficiências de mistura obtidas industrialmente com os equipamentos disponíveis;
- O procedimento de aglomeração que foi possível efectuar terá sido certamente bastante ineficaz comparativamente ao que é efectuado industrialmente, no qual ocorre uma homogeneização superior do óleo, que é conseguida com um equipamento de características muito complexas (agitadores nos vários níveis do equipamento e chicanas de diferentes configurações dispostas ao longo do mesmo).
- Centrifugação de qualidade inferior e arrefecimento do óleo durante essa operação, o que poderá ter diminuído a eficácia da mesma.

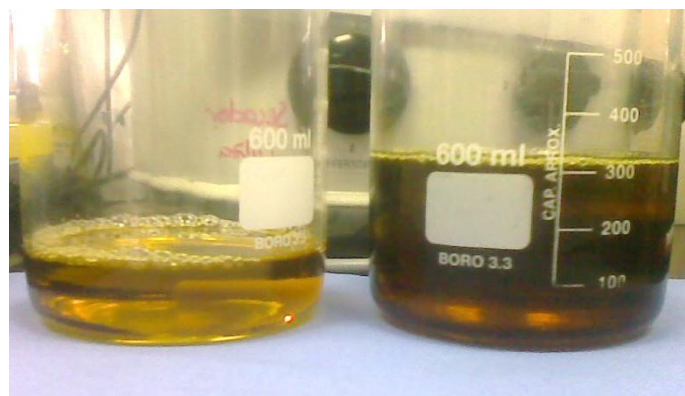


Figura 50 - Diferença de coloração entre o óleo de colza neutro (à esquerda) e o óleo desgomado utilizado (à direita)

3.2.3) Paralelismo entre a eficiência dos misturadores da fábrica e a eficiência de mistura praticada em laboratório

Após o conhecimento dos resultados relativos à eficiência de mistura na adição de ácido fosfórico e na adição da solução de soda cáustica e água de aglomeração, é necessário fazer uma estimativa que permita estabelecer a ligação com a eficiência na instalação fabril. O método mais expedito consiste na comparação da potência imposta à mistura por unidade de volume da mesma.

i. Misturas praticadas em laboratório

Em laboratório foi utilizado um copo de precipitação, um agitador magnético e uma varinha mágica, sendo a frequência de rotação dos dois tipos de agitação estimadas com um tacómetro, pelo que a potência poderá ser estimada através de correlações empíricas, utilizando números adimensionais. É assim necessário determinar o Número de Potência do agitador, Po , cujo valor aproximado pode ser obtido na literatura, conhecendo as características do agitador e o regime de escoamento, através do Número de Reynolds do agitador, Re . Este é função da frequência do agitador, N , do seu diâmetro, D_a , e das propriedades do fluido (eq. 15 ^[23]). O número de potência permite o cálculo da potência, Pot , utilizada na agitação (eq. 16 ^[23]).

$$Re = \frac{ND_a^2\rho}{\mu} \quad (\text{eq. 15})$$

$$Pot = Po \cdot N^3 D_a^5 \rho \quad (\text{eq. 16})$$

Tabela 12 - Propriedades do óleo e características do equipamento de mistura de laboratório

Dados	
Densidade do óleo (kg/m ³)	900
Viscosidade do óleo (Pa.s)	1,06x10 ⁻²
Diâmetro do agitador magnético (m)	0,030
Diâmetro do agitador da varinha (m)	0,032
Volume do copo de precipitação (m ³)	7,30x10 ⁻⁴

Na tabela seguinte são apresentados os principais resultados obtidos para o cálculo da potência por unidade de volume, para cada velocidade de agitação imposta pela placa e para a varinha mágica. Os números de potência foram obtidos no gráfico de Número de Potência em função do Número de Reynolds, que se encontra no Anexo III, admitindo-se para a agitação na placa uma configuração de agitador de tipo pás simples e misturador sem chicanas (curva 14) e para a agitação com varinha mágica uma hélice de 3 pás com chicanas, devido à varinha possuir um pé anti-salpicos (curva 2). O valor encontrado para a hélice foi ainda corrido por um factor de 2/3, dado que a lâmina da varinha mágica possui apenas 2 pás.

Tabela 13 - Resultados do cálculo da potência por unidade de volume para as misturas realizadas em laboratório

Velocidade	1	2	3	4	5	6	Varinha
N (Hz)	1,7	6,7	12,2	17,0	22,5	26,3	200,0
Re	127	509	930	1299	1719	2012	17389
Po	3,0	6,0	5,0	4,5	4,2	4,0	0,3
Pot (W)	$3,04 \times 10^{-4}$	0,04	0,20	0,48	1,05	1,60	64,42
Pot/V (W/m³)	0,4	53	270	662	1433	2188	88249

ii. Mistura de ácido fosfórico na fábrica

Para o misturador de ácido fosfórico (Anexo III) foi seguido um raciocínio análogo ao da mistura em laboratório, no entanto, devido à existência de n agitadores, o misturador foi tratado como um conjunto de n misturadores. A potência por unidade de volume foi determinada como o somatório da potência em cada zona de mistura a dividir pelo volume total do misturador. Foi determinado que este misturador impõe ao fluido uma potência por unidade de volume de 16,1 kW/m³. Este valor encontra-se entre o desenvolvido pela velocidade 6 da placa e o obtido com a varinha mágica, o que segue a ideia fomentada pela experiência de não ser necessária uma mistura tão eficiente como a promovida pela varinha mágica, tal como verificado na experiência laboratorial.

iii. Mistura da solução de soda cáustica e água de aglomeração na fábrica

Esta mistura é realizada através de um misturador estático, pelo que o raciocínio até aqui seguido não é aplicável. No entanto, sabe-se que a potência dissipada no fluido encontra-se relacionada com o caudal volumétrico e a perda de carga imposta pelo enchimento do misturador.

$$Pot \leq Qv \Delta P \quad (\text{eq. 17})$$

Dado que na documentação do equipamento existem dados para a perda de carga do enchimento do misturador em função do caudal volumétrico, basta aplica-los na expressão anterior (Anexo III). Determina-se assim que a potência por unidade de volume para esta mistura estática é menor ou igual a $21,4 \text{ kW/m}^3$, valor que se situa na zona não testada laboratorialmente. Este resultado dá indicação de que um aumento muito elevado do grau de mistura poderá acarretar um aumento do grau de emulsão e não melhorar o processo.

4) Proposta de implementação de um permutador de calor na desgomagem física

4.1) Características do equipamento e benefícios da sua implementação

Dos ensaios laboratoriais de desgomagem física, verificou-se que ocorria uma melhoria na desgomagem quando se reduzia a temperatura de 98 para 75°C. Assumindo este resultado, obtém-se uma melhoria de 8,6% na desgomagem física.

De forma a realizar o arrefecimento do óleo bruto antes do processo de desgomagem física, será pertinente, como primeira hipótese, avaliar a colocação de um permutador de calor de placas, sendo o arrefecimento efectuado com água da torre de refrigeração.

Considerando um caudal de óleo de 13500 kg/h, cuja capacidade calorífica é 2,059 kJ/kg.°C o calor que é necessário transferir para o arrefecimento de 98 para 75°C é determinado por:

$$Q = Q_M C_p \Delta T \quad (\text{eq. 18})$$

Determina-se a necessidade de transferir 177,6 kW nesta operação.

Encontram-se disponíveis algumas placas, que foram retiradas de um permutador da UPB e que são adequados para esta aplicação. Dado que o fornecedor possui uma ferramenta de simulação de dimensionamento, esta foi utilizada para estimar o número de placas necessárias. Os resultados são apresentados como folha de especificação do equipamento no Anexo IV. Como resultado da simulação foi estimada uma perda de carga de 0,158 bar para o óleo. Este parâmetro é relevante, dado que é necessário assegurar que a bomba responsável por encaminhar o óleo para a etapa de desgomagem não terá o seu funcionamento prejudicado com a implementação do permutador. Para isso, foi analisada a curva da bomba de carretos (deslocamento positivo) e verificou-se que a perda de carga que poderá ser imposta pela introdução do permutador de calor não terá efeito significativo no seu caudal (Anexo IV).

Embora o permutador de calor de placas apresente como vantagem o facto de ser um equipamento compacto, é necessário ter em consideração que o óleo bruto possui uma quantidade significativa de sólidos em suspensão, que promoverão problemas de “fouling”. Uma segunda hipótese a analisar será o arrefecimento da corrente por utilização de equipamentos de

permuta de calor de tipo caixa e tubos, à semelhança da hipótese anterior, por aproveitamento de equipamentos existentes em armazém. Este tipo de permutador de calor ocupará mais espaço, no entanto será uma opção que permite maior facilidade de limpeza (o óleo, que é o fluido com maior probabilidade de causar “fouling” passaria nos tubos) e o potencial de ocorrência de falhas será menor, dado que este tipo de permutador suporta melhor o processamento de fluidos contendo sólidos dissolvidos; além disso, o permutador de placas proposto poderá apresentar problemas de estanquicidade por ser um permutador recondicionado. Os resultados do dimensionamento dos 3 permutadores de calor de caixa e tubos necessários ao cumprimento da tarefa de arrefecimento encontram-se no anexo IV.

Embora o investimento seja certamente reduzido, é necessário quantificar o benefício da sua implementação. Para isso, embora os caudais praticados possam variar, foi necessário ter em consideração as perdas associadas ao processo para caudais de óleo e água habitualmente praticados no processo de desgomagem física, obtidos experimentalmente (Tabela 8). Um maior grau de eliminação de fosfatídeos terá várias consequências, algumas vantajosas e outras prejudiciais (Tabela 14).

Tabela 14 - Vantagens e desvantagens da implementação do permutador de calor

Vantagens	Desvantagens
<u>Melhor eficiência de desgomagem física</u> , pois consegue-se remover maior quantidade de fosfatídeos, que são vendidos nas farinhas.	<u>Maiores perdas de óleo desgomado</u> , que será vendido ao preço da farinha, devido ao arraste por parte de maior quantidade de fosfatídeos removidos.
<u>Menor gasto de matérias-subsidiárias na neutralização</u> , embora só seja quantificável após implementação da alteração.	<u>Maior gasto de circulação de água</u> para arrefecimento do óleo e <u>vapor para aquecimento do óleo antes da etapa de secagem</u> .
<u>Menores perdas de óleo neutro</u> na neutralização e desgomagem química, pois se existem menos fosfatídeos para remover nesta etapa, também existe menor arraste.	<u>Redução da quantidade e desvalorização do “soapstock”</u> na neutralização, cujo preço depende da percentagem de gordura, que será inferior à actual.

Partindo das perdas actuais do processo de desgomagem física do óleo de soja, foram determinadas as novas perdas associadas à desgomagem física (de fosfatídeos e óleo). Sabendo os preços de venda das farinhas e do óleo desgomado, foram determinados os custos associados à perda de óleo desgomado e as receitas em farinhas, provenientes de uma maior quantidade de fosfatídeos removidos nas gomas.

Ainda na desgomagem física, é necessário estimar os custos associados à circulação de água de refrigeração para alimentar o permutador de calor. Para isso foi necessário estimar a água de make-up correspondente e o acréscimo no custo energético dos ventiladores e bombas para circular a água.

É ainda necessário ter em consideração as repercussões desta alteração em fases seguintes do processo, dado que este se encontra energeticamente integrado em alguns pontos. Após a centrifuga o óleo passa por um economizador, no qual ocorre o aquecimento da corrente por aproveitamento da carga térmica da corrente de óleo desgomado seco. Estando o óleo que sai da centrifuga a uma temperatura inferior, não se conseguirá aquece-lo tanto para a secagem (atingirá uma temperatura de 102°C, em vez dos actuais 110°C), o que exigirá um maior consumo de vapor no equipamento AQ6 para que se atinja a temperatura de 114°C requerida à entrada do secador 506. A potência consumida em vapor no AQ6 é de 7,75 kW/°C, pelo que para um aquecimento de 12°C será exigida uma potência 93 kW, em vez dos actuais 31kW, necessários para o aumento de 4°C. A diferença entre estes dois valores de potência (62kW) permite estimar o acréscimo no consumo de vapor com a implementação da alteração. Considerando o preço do vapor, a sua entalpia de vaporização a 4 bar (2133,39 kJ/kg) e o tempo de laboração, estima-se a despesa adicional em vapor referida na Tabela 26. É de salientar que actualmente, o óleo desgomado seco após a passagem pelo economizador, ainda é arrefecido até 60°C. Com a introdução da potência de arrefecimento antes da centrifuga, o economizador terá uma corrente fria com maior capacidade e por sua vez poderá fazer com que o arrefecimento final seja desnecessário. A Iberol ganharia assim uma maior potência instalada de arrefecimento sem a necessidade de a utilizar em contínuo. Ganharia flexibilidade de manutenção e capacidade de arrefecimento caso se queira arrefecer o óleo até 40°C (temperatura indicada para carregamentos e armazenagem perlongada, evitando a degradação do óleo).

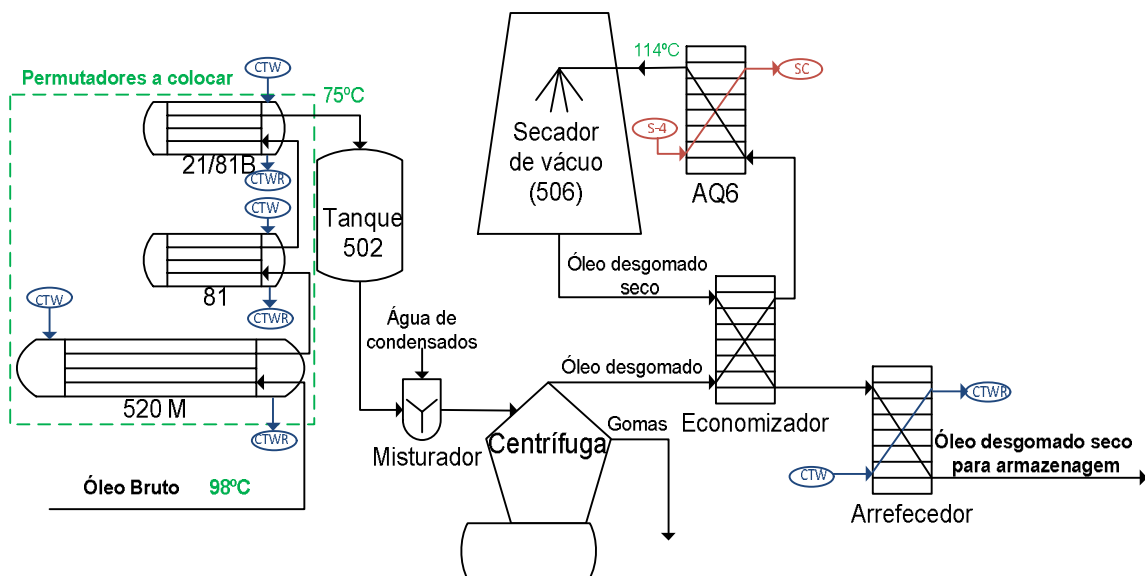


Figura 51 - Diagrama do processo de desgomagem física, demonstrando as etapas de permuta de calor relevantes para esta análise

Como na neutralização e desgomagem química o óleo desgomado já possui menos fosfatídeos, as perdas de óleo neutro associadas são inferiores. As perdas actuais totais são determinadas a partir da Figura 36; a essas perdas são descontadas as parcelas correspondentes aos fosfatídeos e à acidez livre removida durante o processo, obtendo-se a percentagem de perda correspondente apenas ao óleo neutro. Com essa percentagem é possível determinar a quantidade perdida e o aumento de receitas associado, tendo em consideração o preço de venda do óleo neutro.

Finalmente foi necessário estimar o prejuízo associado ao “soapstock”, pois é produzida menor quantidade e o valor associado é inferior, pois as actuais perdas de óleo conferem maior teor em gordura a este subproduto.

Alguns cálculos são desenvolvidos no Anexo V, sendo em seguida apresentados os resultados de maior relevância, assim como a poupança anual devida à implementação do equipamento (Tabelas 15 e 16). Considera-se um tempo de laboração de 230 dias por ano.

Tabela 15 - Comparação entre a situação actual e o que seria obtido com a introdução do permutador de calor, relativamente à eficiência de desgomagem física, perdas dos processos e saldo de óleo

Parâmetros	Actualmente	Com o permutador
Eficiência da desgomagem física (%)	81,0	89,6
Perda total na desgomagem física (%)	4,03	4,54
Perda de óleo na desgomagem física (%)	1,63	1,84
Perda total na neutralização (%)	2,24	1,66
Perda de óleo na neutralização (%)	0,90	0,57
Acréscimo em óleo desgomado perdido (ton/ano)	---	145
Decréscimo em óleo neutro perdido (ton/ano)	---	271
Saldo final em poupança de óleo (ton/ano)	---	126

Tabela 16 - Parcelas correspondentes a receitas e despesas (diferencial) associadas à implementação do equipamento e receita anual gerada

Receitas (€/ano)	Fosfatídeos na farinha	7.580,54
	Óleo neutro	283.152,03
	Total	290.722,57
Despesas (€/ano)	Óleo desgomado	91.630,73
	Circulação de água	9.262,59
	Consumo de vapor	19.057,98
	“Soapstock”	50.678,11
	Total	170.629,42
Receita resultante da implementação do equipamento (€/ano)		120.093,15

Considerando os resultados obtidos, confirma-se que a implementação do arrefecimento do óleo na desgomagem física constitui um benefício.

4.2) Estimativa do investimento

Embora a introdução do equipamento seja benéfica para o processo é necessário efectuar uma estimativa do investimento necessário à sua implementação, de forma a perceber pela análise económica a esse mesmo investimento se é economicamente viável, devendo-se avançar com a implementação, ou se pelo contrário, se deverá abandonar este investimento.

Para a estimativa do investimento relativo ao permutador de calor de placas, dado que as placas já existem, é necessário adquirir um corpo para o permutador, assim como juntas para as placas, em nitrilo, um material adequado para a aplicação a que se destina o equipamento.

Foi necessário analisar na unidade fabril o local mais favorável para a implementação do equipamento, de forma a ser realizada uma estimativa do comprimento de tubagens, cotovelos, flanges, válvulas de borboleta (no caso de tubagens de água), válvulas de macho-esférico (no caso de tubagens de óleo) e uma válvula de segurança. Considerou-se material em aço-carbono de 2 polegadas.

Finalmente, como não se trata de um projecto “chave-na-mão”, é necessário considerar como parcela do investimento os custos associados à mão-de-obra requerida para a implementação do equipamento.

Na tabela seguinte são apresentados os resultados finais para cada parcela do investimento.

Tabela 17 - Estimativa do investimento necessário para a implementação do permutador de placas

Parcelas do investimento	Preço (€)
Corpo do permutador	2000,00
Juntas para as placas	996,30
Tubagens	101,40
Cotovelos	11,12
Flanges	31,20
Válvulas	636,08
Mão-de-obra	576,00
Investimento total	4.352,10

Relativamente aos permutadores de calor de caixa e tubos, será necessário um investimento superior em válvulas, cotovelos, flanges e mão-de-obra. Não existe contudo a parcela referente ao corpo do permutador nem juntas, o que resulta num investimento total um pouco inferior ao estimado para o permutador de placas.

Tabela 18 - Estimativa do investimento necessário para a implementação dos permutadores de caixa e tubos

Parcelas do investimento	Preço (€)
Tubagens	101,40
Cotovelos	33,36
Flanges	93,60
Válvulas	2522,84
Mão-de-obra	960,00
Investimento total	3.711,20

4.3) Análise Económica

Esta análise económica é muito simplificada e serve apenas para uma avaliação preliminar da viabilidade de implementação da solução e não para escolha de fornecedores, visto que tal não se aplica nesta situação.

Como o projecto não é “chave-na-mão” foi necessário considerar uma taxa de previsão para imprevistos de 10% (para um projecto “chave-na-mão” seria 5%). Assumiu-se uma taxa de actualização dos cash-flows de 1%, um empréstimo durante 3 anos e um tempo de vida útil do equipamento de 8 anos. Os restantes valores assumidos são indicados no Anexo V.

Tabela 19 - Resultados da análise económica (permutador de placas)

Análise económica (permutador de placas)	
Poupança anual com a implementação do equipamento (€)	120.093,15
Custo do Investimento (€)	4.352,10
VAL (€)	843.124,64
TIR (%)	1919
Tempo de “payback” (meses)	1

Tabela 20 - Resultados da análise económica (permutador de caixa e tubos)

Análise económica (permutador de caixa e tubos)	
Poupança anual com a implementação do equipamento (€)	120.093,15
Custo do Investimento (€)	3.711,20
VAL (€)	843.689,20
TIR (%)	2249
Tempo de “payback” (meses)	1

De acordo com os resultados preliminares desta análise económica, estes investimentos aparentam ser viáveis, com um tempo de “payback” de 1 mês.

O Valor Actual Líquido e a Taxa Interna de Rentabilidade são bastante favoráveis, o que se compreende, dado que os investimentos não são muito elevados. Como tal, quer por razões técnicas, quer razões económicas, a melhor solução será a implementação dos permutadores de caixa e tubos.

5) Conclusões, recomendações e trabalho futuro

Neste trabalho foram estudados dois pré-tratamentos de óleos vegetais para a produção de biodiesel que são praticados na Iberol: a etapa de desgomagem física e o processo de neutralização e desgomagem química.

Foram analisados os diferentes tipos de processos semelhantes, assim como as reacções químicas envolvidas, o que constituiu o ponto de partida para o desenvolvimento de experiências em laboratório e na unidade fabril, associadas ao estudo do desempenho actual dos processos, para identificar situações a melhorar e, se possível, propor soluções para tal.

Na etapa de desgomagem física, conclui-se que as temperaturas actualmente praticadas são prejudiciais à eficiência do processo, determinando-se com o auxílio de ensaios laboratoriais que o arrefecimento do óleo até 75°C, a temperatura sugerida na literatura, pode implicar uma melhoria de 8,6% na eficiência do processo. Esta melhoria, que implica em primeira análise apenas a implementação de três permutadores de calor de caixa e tubos, cujo investimento estimado foi de 3.711 euros, traduz-se num aumento anual da receita de 120.093 euros, sendo o tempo de “payback” de 1 mês de laboração, implicando uma solução economicamente viável; pois embora as perdas de óleo desgomado aumentem com esta melhoria, consegue-se um benefício muito superior na neutralização e desgomagem, devido à redução das perdas de óleo neutro. Para a situação estudada determinou-se uma redução de 0,59% de perdas do processo, sendo que 0,33% correspondem a óleo neutro. Esta conclusão vem a confirmar o que muitas vezes é assinalado pelos autores de estudos sobre este tipo de processos; quanto melhor for o desempenho da desgomagem física, isto é, quanto mais fosfatídeos forem removidos nesta etapa melhor será o funcionamento da neutralização e desgomagem (menor grau de emulsão, menos perdas, menor gasto de matérias subsidiárias, o que reduz os problemas de operação que são reportados na unidade de neutralização e desgomagem). Revela-se assim fundamental que se avalie em primeiro lugar o que se pode melhorar na desgomagem física, que é um processo mais simples, e só depois procurar melhorar o processo de neutralização e desgomagem, partindo de uma matéria-prima mais purificada e por isso com características mais favoráveis.

Ainda em relação ao processo de desgomagem física existem algumas questões que deverão no futuro ser avaliadas em maior detalhe. Uma dessas questões é o tipo de água a utilizar como agente de desgomagem. Existe já o conhecimento de que a água proveniente do equipamento 45 é mais barata do que a água de condensados e o facto é que laboratorialmente esta questão foi analisada e não existe qualquer evidência de que a utilização da água do 45 prejudicasse de alguma forma o desempenho do processo.

Outro aspecto a analisar na desgomagem física consiste na introdução de um tanque que permita um maior tempo de contacto entre o óleo e a água, entre o misturador e a centrífuga. A experiência laboratorial não revelou grandes conclusões, mas o facto é que este tempo de residência que não se pratica na unidade é sugerido na literatura, embora não seja estritamente necessário, se o misturador for “suficientemente eficiente”. Não se conseguiu perceber neste estudo se o equipamento de mistura existente se enquadra nesse grau de eficiência. O que se sabe dos ensaios efectuados na unidade fabril é que as perdas do processo são superiores às perdas previstas teoricamente e a eficiência de desgomagem é inferior ao que se suporia, tendo em consideração o teor em fosfatídeos hidratáveis habitualmente existente nas oleaginosas. Tais observações poderão estar relacionadas com a eficiência dos equipamentos e como tal, avaliar se há ou não a necessidade de promover um maior tempo de residência terá de envolver experiências na instalação fabril, não sendo suficiente a realização de ensaios laboratoriais ou as indicações da literatura.

O processo de neutralização e desgomagem química apresenta uma complexidade muito superior ao processo de desgomagem física, dado que existem muitos parâmetros do processo que se influenciam uns aos outros, sendo por isso mais difícil impor perturbações e daí conseguir obter conclusões. No entanto, é um processo muito mais monitorizado, o que permitiu a realização da análise do seu funcionamento presente neste trabalho. Esta análise veio confirmar o que empiricamente já se tinha percebido; no processamento de óleo de soja esta unidade é relativamente bem comportada, mas quando a matéria-prima é óleo de colza ocorrem os mais variados problemas de processo, o que é bem visível na dispersão das perdas do processo em função da acidez do óleo. Averiguou-se inclusivamente se existia alguma variação nas sementes de colza que pudesse provocar estes problemas, mas nada se concluiu.

Este processo de neutralização e desgomagem foi implementado “chave-na-mão”, sendo os seus parâmetros actuais de funcionamento resultado do “know-how” dos licenciadores e da experiência de quem opera o processo, pelo que neste trabalho procurou-se fazer a ligação com os vários processos semelhantes descritos na literatura, para a procura de pontos a melhorar. Conclui-se que as hipóteses de optimização serão mais vocacionadas para a melhoria de eficiência dos equipamentos, nomeadamente misturadores, o que se compreende pelo facto de a refinação química de óleos vegetais não ser uma temática recente. Esta conclusão é apoiada pelos ensaios à escala laboratorial, pois embora não se tenha conseguido uma reprodução fiel do processo, evidenciou-se que o grau de mistura é efectivamente um dos principais factores que influência o desempenho do processo.

Os pontos de mistura a verificar neste processo serão:

- Mistura de ácido fosfórico ao óleo: embora o equipamento seja especialmente vocacionado para esta aplicação, é importante verificar outras tecnologias existentes no mercado e que possam beneficiar o processo;

- Mistura da solução de soda cáustica e água de aglomeração ao óleo: este ponto de mistura deverá certamente ser melhorado, embora seja necessário ter em consideração que é onde se inicia a aglomeração e que o potencial de formação de emulsões é considerável;
- Mistura da solução de lavagem ao óleo: existem vários processos que utilizam para esta aplicação misturadores dinâmicos, pelo que essa hipótese deverá ser analisada; neste ponto existe também um potencial de formação de emulsões elevado, como se verificou nos ensaios laboratoriais e que deve ser tido em consideração.

Deverá por isso no futuro ser analisado o potencial de implementação de novos equipamentos que promovam uma melhor mistura, que originará menos perdas no processo e, até porque a competitividade do mundo actual assim o exige, procurar com isso a redução do consumo de matérias subsidiárias do processo.

6) Referências bibliográficas

- [1] <http://lipidlibrary.aocs.org/processing/process.html> (consultado em Junho de 2012)
- [2] Dijkstra, A.; “Desgomado, refinación, lavado y secado de aceites y grasas”, Libro de Oro de A&G - 10º Aniversario - Tomo II, Presentado en la Conferencia Mundial sobre Procesamiento de Aceites y Grasas de la AOCS - Budapest - Hungría 1992
- [3] Diez, R.; “Superdesgomado de aceites crudos” Libro de Oro de A&G - 10º Aniversario - Tomo II, Presentado durante el desarrollo de las VI Jornadas Técnicas sobre Procesamiento de Grasas y Aceites Vegetales (Noviembre de 1994)
- [4] Dorsa, R.; “Tecnologia de Óleos Vegetais” 1ª edição, Editora Ideal, Campinas, 2004
- [5] Al-Kahtoni, H. A. M.; Hanna, M. A.; Handel, A. P.; “Effect of water quality on degumming and stability of soybean oil”; JAOCS, vol. 61, no 1 (January 1984)
- [6] Logan, A., “Degumming and Centrifuge Selection, Optimization and Maintenance”, Apresentação da Alfa Laval
- [7] “Bailey’s Industrial Oil and Fat Products”, Volume 2: “Edible Oils”; Editado por Shahidi, Fereidoon, 2005, John Wiley & Sons (p.84)
- [8] Brochura da Alfa Laval “Multiple choice for fats and oils refining”, retirada de <http://local.alfalaval.com/> em Junho de 2012
- [9] Kovari, K., “Recent Developments, new trends in seed crushing and oil refining”, Oleagineux Corps Gras Lipides, Vol 11, No 6, Novembre-Décembre 2004
- [10] Givon, V.; Tirtiaux, A.; “Revisión de los distintos métodos para la eliminación de gomas y ceras” Libro de Oro de A&G - 10º Aniversario - Tomo II
- [11] Dijkstra, A.; Van Opstal, M.; US Patent 4698185: “Process for producing degummed vegetable oils and gums of high phosphatidic acid content”, October 6th, 1989
- [12] <http://www.florin-ag.ch/> (consultado em 28.08.2012 às 9h15)
- [13] Brochura “Pretreatment of Oils and Fats for Biodiesel Production with GEA Westfalia Separator” retirada de www.westfalia-separator.com em Junho de 2012
- [14] Bloch, S.; “Distintas alternativas para refinación y el descerrado del aceite de girassol” Libro de Oro de A&G - 10º Aniversario - Tomo II
- [15] Brochura “Processing Lines from GEA Westfalia Separator for the Edible Oil Industry” retirada de www.westfalia-separator.com em Junho de 2012

- [16] Eshratbadi, P; Sarrafzadeh, M. H.; Fatemi, H.; Ghavami, M., Gholipour-Zanjani, N.; "Enhanced Degumming of Soyabean Oil and its Influences on Degummed Oil and Lecithin"; Iranian Journal of Chemical Engineering, Vol. 5, No. 1 (Winter), 2008
- [17] Moustafa, A.; "Production of top quality soybean oil"; Grasas e Aceites, Vol. 46, Fasc 6, 1995, p.366-368
- [18] Bloch, S.; "Reducción del consumo de agua de lavado en la refinación alcalina de aceites vegetales" Libro de Oro de A&G - 10º Aniversario - Tomo II
- [19] Hartman, L.; White, M. D. L.; "Wesson loss as a measure of the degree of refining" JAOCS, Vol 29, no. 5, 1952
- [20] Dorsa, R.; Eickhoff, K.; "Basics of alkali refining of vegetable oils", apresentação da GEA Westfalia Separator Food Tec GmbH
- [21] Rohdenburg, H.; Csernitzky, K.; Chikany, B.; Peredi, J.; Borodi, A.; Ruzics, A.; US 5239096 "Degumming process for plant oils" August 24th, 1993
- [22] Pan, L.; Campana, A.; Tom, M.; "A Kinetic Study of Phospholipid Extraction by Degumming Process in Sunflower Seed Oil"; JAOCS, vol. 77, no. 12, 2000
- [23] Alves, S.; Alves, A.; Folhas da disciplina de Dimensionamento de Equipamento (2ª Parte), 2009-2010, Secção de Folhas da AEIST
- [24] Walas, S. M., Fair, R. J., Penney, W. R., Couper, J. R., "Chemical Process Equipment – Selection and Design", 2nd Edition, 2005
- [25] Moço, T.; "Estudo e Integração de Processos de uma fábrica de Extração de Óleos Vegetais e Produção de Farinha", Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química; Instituto Superior Técnico, Setembro de 2009

7) Anexos

Por questões de confidencialidade, esta secção será omitida.