

Enriquecimento do Óleo de Girassol em Ácidos Oleico e Linoleico Utilizando Destilação Molecular: Análise de Efeitos dos Parâmetros

Enrichment of Sunflower Oil in Oleic and Linoleic Acids Using Molecular Distillation: Analysis of Parameter Effects

Tycianne Janynne de Oliveira Cabral,^{a,*} Afonso Avelino Dantas Neto,^b Tereza Neuma de Castro Dantas,^b Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura,^b Daniel Nobre Nunes da Silva,^b Ádller de Oliveira Guimarães^a

^aUniversidade Federal Rural do Semi-Árido, Departamento de Ciências Exatas e Naturais, Campus de Pau dos Ferros, CEP 59900-970, Pau dos Ferros-RN, Brasil.

^bUniversidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus Universitário, Ave. Senador Salgado Filho 3000, Natal-RN, CEP 59072-970, Brasil.

*E-mail: tycianne_janynne@hotmail.com

Recebido em: 4 de Abril de 2021

Aceito em: 29 de Julho de 2021

Publicado em: 3 de Fevereiro de 2022

Vegetable oils are characterized as important raw materials not imported from natural sources of interest to the pharmaceutical, food and cosmetic industries. The sunflower oil has in its composition important unsaturated fatty acids, such as oleic acid (C18:1) and linoleic acid (C18:2), responsible for several health benefits. The main objective of this work is to obtain fractions enriched in unsaturated compounds from refined sunflower oil. A transesterification was performed to transform the triglycerides into their corresponding fatty acid metal esters, which were submitted to the molecular distillation process, as it presents itself as an alternative for the separation and purification of these substances. The fractions of esters were analysed by gas chromatography. The experimental planning was used to evaluate the temperature variation of the evaporation and condensation system on the percentage of solid waste. The evaporator temperature was the variable with the greatest influence on the studied response. The best operating conditions for the evaporator temperature was 80-90 °C, obtaining 82.21% of unsaturated compounds. Thus, the present work must characterize and concentrate the unsaturated compounds by experimental analysis, obtaining the optimal conditions for operation in the molecular distillation.

Keywords: Sunflower oil; vegetables oils; molecular distillation; fatty acids

1. Introdução

Atualmente existe um grande interesse das indústrias alimentícias, cosméticas e farmacêuticas no isolamento de substâncias naturais. Nesse sentido, os óleos vegetais destacam-se como matérias-primas importantes no fornecimento de substâncias naturais de interesse industrial. Os óleos vegetais caracterizam-se como produtos oriundos de espécies vegetais e são constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos, além de possuírem pequenas quantidades de fosfolípidios, ácidos graxos livres e constituintes insaponificáveis.¹

Dentre os óleos vegetais mais utilizados industrialmente, o óleo de girassol destaca-se por ser um lipídio com elevada importância nutricional, sendo responsável pelas características de qualidade de muitos produtos alimentares. Os lipídeos são fonte de energia metabólica, de ácidos graxos essenciais (ácido linoleico e linolênico) e de vitaminas lipossolúveis (A, D, E e K).² O ácido graxo oleico está presente no óleo de girassol, e é um composto insaturado com cadeia longa (18 carbonos), mas, diferentemente de muitos ácidos de cadeia longa, é líquido à temperatura ambiente devido à dupla ligação (C9-C10) na cadeia alquílica.³ Esse ácido graxo é muito empregado em cremes e emulsões cosméticas por apresentar propriedades emolientes, além de possuir influência sobre redução da pressão arterial, hipotensão.⁴

Os ácidos graxos destilados podem ser destinados a vários mercados, como o alimentício; de tintas; de vernizes; de fertilizantes; de agroquímicos; de plásticos; de borrachas; de resinas; de tensoativos; de ésteres; de lubrificantes; de cosméticos; de biocombustíveis, entre outros. Esses compostos caracterizam-se como importante matéria-prima básica, por serem biodegradáveis, renováveis e sob contínua disponibilidade.⁵

Importantes ácidos graxos insaturados, como o ácido linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3), são conhecidos como ácidos graxos essenciais. Esses compostos, como não podem ser sintetizados pelo organismo humano, devem ser inseridos na dieta por oferecerem muitos benefícios à saúde, como manutenção da estrutura de membranas celulares e fontes para a síntese dos eicosanoides.⁵ Quanto à classificação dos ácidos graxos em famílias ômega, tem-

se que o ω -6 e o ω -3, que correspondem ao ácido linoleico e linolênico, respectivamente, referem-se à primeira dupla ligação no sexto átomo de carbono e no terceiro átomo de carbono da cadeia do ácido graxo a contar a partir do grupo CH_3 .⁶

Processos clássicos, como a destilação⁷, complexação com ureia⁸, baixa temperatura de cristalização⁹ ou extração líquido-líquido¹⁰ foram aplicados para fracionar numerosas amostras de lipídios de diferentes fontes. No entanto, as tecnologias mais recentes, como extração com fluido supercrítico e destilação molecular, têm sido muito utilizadas para a produção de materiais com qualidade alimentar e que ofereçam vantagens comparados aos métodos convencionais. Diante da necessidade de obtenção de compostos insaturados a partir de óleos vegetais, a destilação molecular apresenta-se como uma alternativa para separação e purificação dessas substâncias, utilizando alto vácuo e temperaturas reduzidas, possibilitando a destilação de produtos termicamente sensíveis.¹¹ Na destilação molecular nem o ponto de bolha nem a formação de bolhas são fatores determinantes; e é independente da condição termodinâmica da fase vapor.¹² O tempo de residência, ou seja, o tempo de permanência dos compostos no processo, também apresenta-se como uma variável de grande influência. O processo de destilação molecular apresenta, em média, tempos de residência cujos valores variam entre 1 e 10 s.¹³

O fluxo do líquido que está sendo destilado é extremamente comportado e, nesse caso, a convecção devido à ebulição não existe. O mecanismo de difusão encontra dificuldade pela viscosidade alta e pelos pesos moleculares elevados dos compostos. Para que haja uma maior eficiência no processo de destilação molecular é necessário que haja a renovação mecânica do filme superficial onde ocorre a evaporação, a qual pode ser realizada através da agitação vigorosa do líquido, pelo fluxo gravitacional ou pelo espalhamento mecânico do líquido.^{14,15} Por todas essas características, a destilação molecular foi utilizada por permitir trabalhar com compostos termicamente sensíveis, como os ésteres de ácidos graxos, provocando a separação e purificação, sem causar prejuízos as amostras. Diversos trabalhos da literatura descrevem a realização de estudos da destilação molecular, visando fracionar vários tipos de produtos sem degradar seus constituintes.¹⁶⁻²⁶

Nesse sentido, o presente estudo busca a aplicação da destilação molecular a fim de analisar as variáveis importantes do processo, como temperatura do evaporador e do condensador, avaliando a influência sobre o percentual de resíduo obtido. Buscou-se caracterizar as correntes de resíduo produzidas com a destilação molecular, quantificando os ácidos graxos insaturados presentes. Além disso, foi realizada uma simulação do processo para análise de alguns perfis de parâmetros importantes da destilação molecular.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

O óleo de girassol refinado foi obtido da indústria Mazola (Brasil) e armazenado na ausência de luz. Um kit com 37 ésteres metílicos de ácidos graxos foi utilizado (Pureza $\geq 95\%$) como padrão de referência na análise cromatográfica. O solvente utilizado para análise cromatográfica foi hexano em grau HPLC.

2.2. Transesterificação do óleo de girassol

O óleo de girassol é composto por moléculas de alta massa molar, sendo preciso temperaturas muito altas para promover a destilação molecular. Assim, faz-se necessário a quebra dessas moléculas em ésteres mais leves, pois esses compostos mais leves exigem menor temperatura de evaporação, evitando assim a degradação térmica dos compostos analisados. Esse processo deve ser realizado também pelo fato dos compostos presentes no óleo necessitarem ser transformados em ésteres metílicos para posterior análise por cromatografia gasosa.

O processo de transesterificação foi realizado com base no trabalho de Rashid *et al.*²⁷, os quais obtiveram um grau de conversão de 92,8%. Nesse procedimento, as reações foram realizadas na razão molar de 6:1 (metanol:óleo), com 1% de hidróxido de sódio, 60 °C, 600 RPM de agitação por 120 minutos. Esse processo de transesterificação do óleo de girassol pode ser realizado a 60 °C, o que está de acordo com outros estudos da literatura, como mostrado por Jeong *et al.*²⁸

Após a etapa de transesterificação, o álcool em excesso foi retirado através do processo de rotaevaporação. Por diferença de densidade, a mistura formada foi separada em duas fases. Utilizando-se um funil de decantação foi possível obter na parte superior os ésteres metílicos e na parte inferior a glicerina. Após o processo de decantação, foi necessário realizar uma lavagem com uma solução de HCl 0,1 N e água destilada, a 90 °C, a fim de retirar os resíduos como o catalisador básico e metanol, deixados pela etapa de transesterificação. Com a finalidade de eliminar os compostos voláteis como água e metanol, foi realizado um processo de secagem na estufa a 60 °C. Posteriormente, foi utilizado o sulfato de sódio anidro a fim de garantir a retirada da umidade dos ésteres metílicos.

2.3. Destilação molecular – Descrição do processo

Após o processo transesterificação, os ésteres metílicos foram introduzidos no destilador molecular para a obtenção das correntes de resíduo e destilado. Foi utilizado o aparelho de destilação molecular de filme descendente KDL-1 fabricado pela UIC Corporation – Alemanha, o qual é composto por quatro unidades integradas - unidade

evaporadora, unidade de aquecimento e resfriamento, unidade de alimentação e descarga e uma unidade de vácuo. O esquema simplificado do destilador molecular é mostrado na Figura 1.

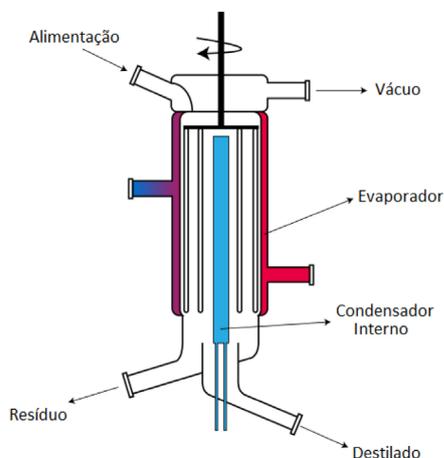


Figura 1. Representação de um destilador molecular de filme descendente

O evaporador consiste em um aparelho de vidro com uma jaqueta dupla e a sua superfície é aquecida individualmente por meio da transferência de calor. O condensador é um sistema de vidro, localizado no centro do destilador molecular e resfriado através de um fluido. A unidade de vácuo é composta por uma bomba difusora e uma bomba de palhetas rotativas. Uma armadilha resfriada é utilizada na frente das bombas de vácuo para evitar que os componentes leves sejam atraídos. As condições operacionais utilizadas estão mostradas na Tabela 1, as quais foram definidas através de testes preliminares.

Tabela 1. Condições de operação do destilador molecular KDL-1

Condições experimentais	Valores
Fluxo de alimentação	1 mL/min
Temperatura da alimentação	60 °C
Temperatura do evaporador	75 a 105 °C
Temperatura do condensador	7,95 a 22,05 °C
Agitação do sistema	423 RPM
Pressão do sistema	0,3~0,2 mbar
Superfície de evaporação	0,033 m ²
Superfície de condensação	0,02 m ²

Cada ensaio foi realizado a partir de 5 mL de óleo. No início do processo, o óleo é alimentado no topo do destilador, descendo imediatamente por ação da gravidade e se espalhando rapidamente pelos juncos. Como consequência, forma uma fina película na superfície de evaporação, permitindo um aquecimento mais eficiente. O ponto de ebulição dos componentes de evaporação é reduzido através da diminuição da pressão. Diferentes números de componentes voláteis evaporam para a fração

do destilado, dependendo das mudanças de temperatura e pressão no processo. Quanto mais componentes voláteis migram para o destilado, menos compostos voláteis vão para o resíduo. Após a destilação, o destilado pesado e os resíduos são transferidos para recipientes e armazenados a 4 °C até análise posterior.

2.3.1. Planejamento experimental – variáveis estudadas

Algumas variáveis afetam o processo da destilação molecular, dentre elas selecionou-se a Temperatura do Evaporador (TE) e Temperatura do Condensador (TC). As variáveis foram escolhidas para a realização de um planejamento do tipo composto central, com base no trabalho de Lucena.²⁹ A Tabela 2 apresenta a faixa de valores das variáveis independentes em estudo.

Tabela 2. Fatores e níveis empregados no planejamento experimental do tipo estrela

Níveis	Fatores	
	TE (°C)	TC (°C)
$-\alpha(-1,41)$	75	7,95
-1	80	10
0	90	15
1	100	20
$\alpha(1,41)$	105	22,05

*TE = Temperatura do evaporador; TC = Temperatura do condensador.

Foram mantidas constantes as demais variáveis do processo de destilação, como: temperatura de alimentação (60 °C), velocidade de agitação (423 RPM), vazão de alimentação (1 mL/min) e pressão do sistema ($\sim 2 \times 10^{-1}$ mbar). Essas variáveis foram fixadas com base em testes preliminares realizados no equipamento. A resposta analisada foi a porcentagem de resíduo obtida pela destilação molecular do óleo de girassol e calculada através da Equação (1). Essa resposta foi escolhida, já que estudos preliminares mostraram que ocorria a concentração de compostos insaturados na corrente de resíduo.

$$\%Resíduo = \frac{Massa_{Resíduo}}{Massa_{destilado} + Massa_{resíduo}} \times 100 \quad (1)$$

Para o tratamento do planejamento experimental foi utilizado o software STATISTICA 8. A análise dos efeitos significativos sobre a resposta desejada foi apresentada em uma tabela mostrando os efeitos significativos para um nível de confiança de 95%.

2.4. Análise cromatográfica

As análises qualitativas e quantitativas do óleo de girassol foram realizadas usando um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa (Shimadzu, modelo QP 2020), equipado com um autoinjeter AOC-20i (Shimadzu) e uma coluna capilar J&W (30 m x 0,25 mm id, 0,25 µm) de sílica

fundida (5% - fenil - 95% - dimetilpolisiloxano). O gás de arraste utilizado foi o hélio, em uma vazão de 2,79 mL min⁻¹. A temperatura do injetor foi de 220 °C, e a temperatura do detector (ou interface) foi de 250 °C. As amostras foram diluídas em hexano. O volume de injeção foi de 0,1 µL com uma taxa de partição do volume injetado de 1:100 e uma pressão de coluna de 1,54 kgf cm⁻². O espectrômetro de massa possuía detector de captura de íons operando em modo de impacto eletrônico, com energia de impacto de 70 eV, faixa de varredura de 0,50, e fragmentos detectados na faixa de 40-500 Da.

Foi pesado 0,05 g da amostra no recipiente de análise, numa proporção 5:20 (amostra e solvente). O solvente utilizado para diluição das amostras foi o hexano com 97% de pureza. Os ácidos graxos foram identificados por comparação do espectro de massas com os padrões existentes na biblioteca do software (Mass Spectral Database NIST/EPA/NIH) e com o padrão de ésteres metílicos de ácidos graxos (Sigma-Aldrich). A programação do forno para a realização das análises de teor de ésteres está apresentada na Tabela 3.

Tabela 3. Condições de programação de temperatura do forno para análise de teor de éster

Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura (°C)	Tempo de aquecimento (min)
-	40	3
3	180	3
3	240	20

A quantificação dos constituintes foi realizada pela normalização da área (%). As concentrações dos compostos foram calculadas a partir das áreas dos picos dos cromatogramas e organizadas em ordem de eluição.

3. Resultados e Discussão

3.1. Estudo da influência das temperaturas do evaporador e do condensador na quantidade de resíduo produzido

No planejamento de experimentos, o principal objetivo é estabelecer a relação entre uma ou mais variáveis resposta e um conjunto de fatores de interesse. No planejamento do tipo fatorial comum 2^k, cada fator estudado varre apenas dois níveis, inferior (-) e superior (+), acrescidos do nível central (0), o qual permite a estimativa dos erros contidos nos experimentos. O modelo utilizado no presente estudo foi o planejamento composto central, o qual é ideal para experimentação sequencial e permite que uma quantidade razoável de informações seja utilizada para o teste da falta de ajuste. No planejamento composto central, cada fator estudado varre cinco níveis distintos, ao invés de três níveis. Os novos níveis, axial superior (+α = +1,4142) e axial inferior (-α = -1,4142), incrementam quatro corridas

a mais no planejamento completo, caracterizando uma configuração em formato de estrela.³⁰ Através desse tipo de planejamento é possível obter um modelo quadrático com as variáveis independentes em estudo.

Foram realizados onze experimentos, sendo três pontos centrais. Os resultados do planejamento experimental fatorial do tipo composto central para a variável resposta percentual de resíduo (%R) obtido em cada experimento é mostrado na Tabela 4. À temperatura de 75 °C, tem-se início o processo de destilação do material em quantidades significativas. A temperatura do evaporador foi limitada a 105 °C para evitar a degradação térmica do óleo de girassol.

Tabela 4. Percentual de resíduo obtidos pelo planejamento experimental

Ensaio	TE	TC	%R
1	80	10	86,02
2	80	20	85,16
3	100	10	25,45
4	100	20	42,27
5	75	15	85,05
6	105	15	17,06
7	90	7,95	60,04
8	90	22,05	78,18
9PC	90	15	64,26
10PC	90	15	65,19
11PC	90	15	71,96

Desvio padrão amostral da triplicata no ponto central = ± 3,43. TE = Temperatura do evaporador; TC = Temperatura do condensador

É possível observar pelos dados apresentados na Tabela 4 que a menor porcentagem de resíduo foi obtida no experimento 6, no qual se aplicou a maior temperatura estudada (105 °C). Nota-se que o fator temperatura do evaporador apresenta grande influência sobre as frações obtidas, já que para os experimentos 3, 4 e 6 foram obtidas as menores frações de resíduo. Enquanto a variação da temperatura do evaporador, do nível inferior para o nível superior, mostrou uma diminuição significativa de aproximadamente 68% na fração de resíduo, o aumento da temperatura do condensador, do nível inferior para o nível superior, mostrou um aumento de apenas 18,14%. Dessa forma, nota-se que a temperatura do condensador não exerce grande influência sobre o percentual de resíduo obtido, em comparação com a temperatura do evaporador.

Nota-se, ainda, uma boa reprodutibilidade dos experimentos, já que o desvio padrão amostral, o qual é calculado através da triplicata dos pontos centrais, apresentou um valor 3,43 em relação a variável resposta percentagem de resíduo (%R).

Foi possível obter os valores dos efeitos de cada variável estudada como mostrado na Tabela 5. Esses efeitos foram calculados considerando o comportamento linear, quadrático e as interações entre as variáveis estudadas para a resposta percentagem de resíduo.

Tabela 5. Estimativas dos efeitos principais e suas interações

Parâmetros	Efeito	Desvio padrão	P
Média	67,13	2,42	0,001
TE(L)	-49,90	2,97	0,003
TE(Q)	-16,26	3,53	0,044
TC(L)	10,40	2,97	0,07
TC(Q)	1,79	3,53	0,66
TE(L)xTC(L)	8,84	4,20	0,17

TE = Temperatura do evaporador; TC = Temperatura do condensador; L-Linear; Q-Quadrático; p = probabilidade de significância.

Analisando a estimativa dos efeitos, é possível observar que os termos quadrático e linear da temperatura do evaporador mostraram-se significativos para 95% de confiança. Nota-se um efeito negativo, ou seja, aumentando o valor dessa variável ocorre uma diminuição na fração de resíduo obtida. Esse resultado pode ser justificado pelo fato de que o aumento da temperatura no evaporador pode acarretar em uma maior taxa de evaporação dos constituintes presentes no óleo. Vale ressaltar que apenas os efeitos significativos estão destacados em negrito, os quais foram classificados de acordo com o nível de significância adotado de 5%.

Nota-se que a temperatura do condensador não mostrou influência significativa para esse nível de confiança. O mesmo foi observado para a interação entre as variáveis estudadas.

Os coeficientes obtidos pela regressão linear também foram obtidos para a elaboração do modelo matemático para a resposta estudada. Todos os coeficientes obtidos foram inseridos na Equação (2), mas apenas aqueles referentes as variáveis com influência significativa estão destacadas em negrito. Essa expressão está em função das variáveis codificadas.

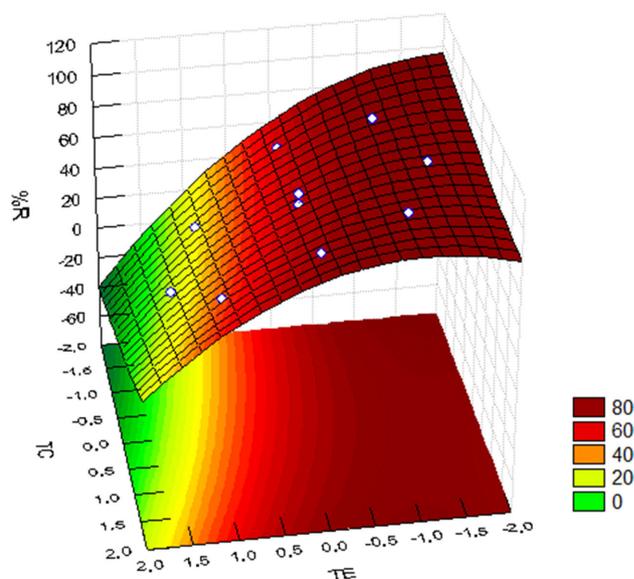
$$Y = 67,14 - 24,95TE - 8,13TE^2 + 5,20TC + 0,89TC^2 + 4,42TETC \quad (2)$$

Para validação do modelo, isto é, para verificar se o modelo tem significância estatística e é preditivo, foi realizada a análise de variância (ANOVA). O ajuste foi verificado através do valor do coeficiente de determinação (R^2) e dos valores de F_{tabelado} e $F_{\text{calculado}}$. A superfície de

reposta também foi analisada a fim de identificar os efeitos das variáveis sobre as respostas de interesse, bem como as condições ótimas de operação. Assim, através do presente planejamento experimental é possível realizar o estudo dos diferentes fatores simultaneamente.³¹

Através dos valores calculados e tabelados, verifica-se que o modelo é significativo e preditivo. Com isso, é possível afirmar que os dados experimentais são bem representados pelo modelo. O coeficiente de determinação obtido foi de 0,990, o que também evidencia um bom ajuste do modelo.

A Figura 2 mostra a superfície de resposta obtida no estudo. A variação da temperatura do condensador do nível superior para o nível inferior mostrou uma pequena influência sobre a resposta estudada. Nesse sentido, observa-se que não há necessidade de se aplicar as mínimas condições de temperatura no condensador, uma vez que se trabalhando com o valor de 10 °C já é possível obter bons resultados na destilação molecular.

**Figura 2.** Superfície de resposta do percentual de resíduo obtido por destilação molecular do óleo de girassol

Dessa forma, diante do planejamento experimental realizado, foram estimadas as melhores condições de operação do destilador molecular. Na temperatura do evaporador de 100 °C e temperatura do condensador

Tabela 6. Análise da variância para a resposta porcentagem de resíduo na destilação molecular do óleo de girassol

Fonte de variação	SQ	G.L	MQ	Fcalculado	Ftabelado
Regressão	5416,22	2	2708,12	61,34	4,46
Resíduo	353,16	8	44,14		
Falta de ajuste	18,67	3	6,22	0,35	19,16
Erro puro	35,329	2	17,66		
Total	5769,38	10			

SQ= Soma quadrática total; G.L. = grau de liberdade; MQ = Média quadrática total. Todos os valores de F tabelado para o nível de confiança de 95%

Tabela 7. Percentual de compostos insaturados (ácido oleico e linoleico) nas correntes de resíduo e destilado para diferentes temperaturas do evaporador

Temperatura (°C)	Percentual de compostos insaturados na corrente de resíduo (%)	Percentual de compostos insaturados na corrente de destilado (%)
80	82,02	70,93
90	82,21	75,89
100	76,90	79,91
105	68,99	72,80

de 10 °C, por exemplo, observou-se um percentual de destilado de 74,55% e um percentual de resíduo de 25,45%, proporcionando uma boa separação dos ésteres metílicos de cadeia curta e média dos ésteres metílicos de cadeia longa. No entanto, na faixa de temperatura do evaporador de 80-90 °C é possível observar altos percentuais de resíduos, o que é desejável nesse processo, uma vez que ocorre a concentração de importantes ácidos graxos insaturados, como o ácido oleico e linoleico, nessas correntes resultantes da destilação molecular, mostrando maior interesse a nível industrial.

Uma segunda etapa de experimentos foi realizada para avaliar a influência da temperatura do evaporador e, juntamente com o estudo mostrado anteriormente, propor condições ótimas de operação da destilação molecular na concentração de compostos insaturados presentes no óleo de girassol.

3.2. Caracterização dos constituintes presentes no óleo de girassol

Segundo o trabalho de Sandro *et al.*³², a concentração dos ácidos graxos linoleico e oleico no óleo de girassol refinado é 44,5% e 18,2 %, respectivamente. As concentrações desses componentes foram semelhantes as obtidas para o óleo de girassol refinado utilizado neste trabalho.

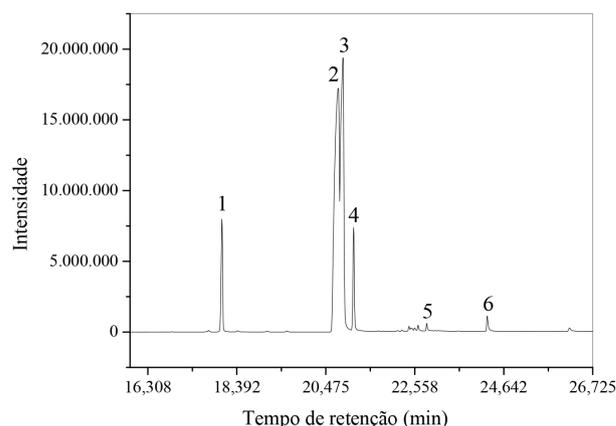
As correntes de destilado e resíduo, resultantes da destilação molecular, foram estudadas variando-se a temperatura do evaporador (80 a 105 °C) e mantendo-se a temperatura do condensador constante, uma vez que esta variável não mostrou influência significativa sobre o percentual de resíduo, em comparação a temperatura do evaporador. As demais variáveis foram mantidas constantes, como mostrado na Tabela 1.

Foi possível determinar os picos dos ésteres metílicos dos ácidos graxos presentes no óleo de girassol utilizando-se um padrão de referência. Os compostos presentes nas amostras, compreendem, principalmente, os ésteres metílicos dos ácidos palmítico, esteárico, oleico e linoleico, ou seja, compostos que possuem 16 e 18 carbonos na cadeia de hidrocarbonetos. Dessa forma, por meio das áreas dos picos nos cromatogramas correspondentes a cada componente, observou-se a melhor temperatura para a concentração dos compostos insaturados. A Tabela 7 mostra os percentuais de compostos insaturados (éster metílico do ácido oleico

e linoleico) nas correntes de resíduo e destilado, para as diferentes temperaturas do evaporador estudadas. Esses foram os constituintes escolhidos para serem mostrados nessa tabela, uma vez que o ácido graxo linoleico e oleico são compostos importantes e agregam valor ao óleo de girassol.³³ Esses compostos foram obtidos pela normalização das áreas nas análises por cromatografia à gás.

Como mostrado na Tabela 7, na temperatura do evaporador de 90 °C foi obtido a maior separação dos ésteres e consequente concentração dos compostos insaturados na corrente de resíduo. Nessa temperatura grande quantidade dos componentes mais voláteis como o éster metílico do ácido mirístico e do ácido palmítico foram evaporados e condensados na corrente de destilado.

A Figura 3 mostra o cromatograma da corrente de resíduo referente à temperatura do evaporador de 90 °C. Essa corrente foi escolhida, pois foi obtida a uma temperatura que proporcionou altos percentuais de compostos insaturados. Os picos presentes na amostra estão identificados na Tabela 8.

**Figura 3.** Cromatograma da corrente de resíduo à 90 °C**Tabela 8.** Identificação dos componentes da corrente de resíduo

Pico	Componente
1	Éster metílico do ácido palmítico
2	Éster metílico do ácido linoleico
3	Éster metílico do ácido oleico
4	Éster metílico do ácido esteárico
5	Éster metílico do ácido docosanóico
6	Éster metílico do ácido Tetracosanóico

Tabela 9. Composição e tempo de retenção dos componentes do resíduo para a temperatura de 90 °C

Componente	Composição (%)	Tempo de retenção (min)
Éster metílico do ácido palmítico	7,08	18,04
Éster metílico do ácido linoleico	46,79	20,77
Éster metílico do ácido oleico	35,42	20,88
Éster metílico do ácido esteárico	8,02	21,13
Éster metílico do ácido behênico	2,04	24,26
Outros	0,65	-
Total	100	

O cromatograma mostrado na Figura 3 mostra a grande intensidade dos picos dos ésteres metílicos do ácido linoleico e oleico (picos 2 e 3, respectivamente) em relação aos demais componentes presentes na amostra. A Tabela 9 mostra a composição dos ésteres metílicos e seus respectivos tempos de retenção na corrente de resíduo para a temperatura de 90 °C. É possível notar o baixo percentual do ácido palmítico e ácido esteárico, enquanto que os componentes insaturados alcançam 82,21% da composição total de ácidos graxos presentes.

No entanto, como na temperatura do evaporador de 80 °C já se observou altos percentuais desses compostos, tem-se que essa faixa (80-90 °C) mostra-se como a melhor condição que se deve operar para a obtenção e purificação desses compostos. Devido à presença predominante de ácidos graxos insaturados, o óleo de girassol obtido pelas correntes de resíduo nesse estudo é menos estável do que outros óleos que tenham maior predominância de ácidos graxos saturados.

As análises cromatográficas mostram que à 100 e 105 °C houve uma diminuição do percentual de insaturados e também no percentual de resíduo, o que pode ser justificado pela evaporação dos ésteres de ácidos graxos oleico e linoleico do óleo original e posterior condensação na corrente de destilado. Vale ressaltar que a 105 °C, ocorreu uma diminuição no percentual de insaturados tanto na corrente de resíduo como na de destilado, podendo ser explicado através da degradação térmica desses compostos.

4. Conclusões

A destilação molecular foi a metodologia escolhida para concentração de compostos insaturados do óleo de girassol. Foi possível observar que para temperaturas do evaporador nos níveis superiores, foram obtidos os menores percentuais de resíduo. Essa variável mostrou-se como a mais significativa sobre a resposta do percentual de resíduo obtido. A temperatura do condensador, no entanto, mostrou uma pequena influência sobre a resposta observada.

Através do estudo da influência da temperatura do evaporador sobre a concentração de compostos insaturados, obteve-se que a faixa de temperatura de 80-90 °C mostrou-

se como a melhor condição estudada, concentrando em até 82,21% de componentes insaturados na corrente de resíduo.

Os objetivos propostos neste trabalho foram atingidos, uma vez que foi possível caracterizar, experimentalmente, o óleo e as correntes produzidas pelo processo, bem como concentrar os compostos insaturados em uma das correntes. Além disso, foi possível simular o comportamento do óleo no processo de destilação molecular.

Agradecimentos

Os autores agradecem às Universidade Federal Rural do Semi-Árido e Universidade Federal do Rio Grande do Norte pela infraestrutura, e o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Referências Bibliográficas

1. Cmolik, W. S.; Holasova, M.; Pokorny, J.; Reblova, Z.; Schwarz, W.; Minor Lipophilic Substances in Rapessed Oil. *Fat Science Technology* **1995**, *97*, 534. [\[Link\]](#)
2. Turatti, J.; Gomes, R.; Athié, I.; *Lipídeos: aspectos funcionais e novas tendências*, 1a ed., Itai: Campinas, 2002. [\[Link\]](#)
3. Jensen, R. G.; Bitman, J. Carlson, S. E.; Couch, S. C.; Hamosh, M.; Newburg, D. S.; *Handbook of Milk Composition*, 1a ed., Academic Press: San Diego, 1995. [\[Link\]](#)
4. Medeiros, E. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013. [\[Link\]](#)
5. Sant'ana, L. S.; Mecanismos bioquímicos envolvidos na digestão, absorção e metabolismos dos ácidos graxos ômega. *Revista Brasileira de Promoção a Saúde* **2004**, *17*, 211. [\[Link\]](#)
6. Galúcio, C. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, 2011. [\[Link\]](#)
7. Xu, X.; Skands, A.; Adler-Nissen, J.; Purification of specific structured lipids by distillation: effects on acyl migration. *Journal of American Oil Chemists' Society* **2011**, *78*, 715. [\[Crossref\]](#)
8. Ratnayake, W. M. N.; Olsson B.; Matthews, D.; Ackman, R. G.; Preparation of omega-3 PUFA concentrates from fish oils via urea complexation. *European Journal of Lipid Science and Technology* **1988**, *90*, 381. [\[Crossref\]](#)

9. Yokochi, T.; Usita, M.; Kamisaka, Y.; Nakahara, T.; Suzuki, O.; Increase in the c-linolenic acid content by solvent winterization of fungal oil extracted from *Mortierella* genus. *Journal of American Oil Chemists' Society* **1990**, *67*, 846. [[Crossref](#)]
10. Manirakiza, P.; Covaci, A.; Schepens, P.; Comparative study on total lipid determination using Soxhlet, Roese-Gottlieb, Bligh & Dyer, and modified Bligh & Dyer extraction methods. *Journal of Food Composition and Analysis* **2001**, *14*, 93. [[Crossref](#)]
11. Martins, P. F.; Batistella, C. B.; Maciel Filho, R.; Wolf Maciel, M. R.; Comparison of two different strategies for tocopherols enrichment using a molecular distillation process. *Industrial and Engineering Chemical Research* **2006**, *45*, 753. [[Crossref](#)]
12. Greenberg, D. B.; A Theoretical and Experimental Study of the Centrifugal Molecular Still. *AIChE Journal* **1972**, *18*, 269. [[Crossref](#)]
13. Lutisan, J.; Cvenegros, J.; Mean Free Path of Molecules on Molecular Distillation. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal* **1995**, *56*, 39. [[Crossref](#)]
14. Perry, R. H., Chilton, C. H.; *Manual de Engenharia Química*, 5a. ed., Guanabara Dois: Rio de Janeiro, 1980.
15. Batistella, C. B.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, 1996. [[Link](#)]
16. Batistella, C. B.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, 1999. [[Link](#)]
17. Xu, X.; Jacobsen, C.; Nielsen, N.S.; Heinrich, M.T.; Zhou, D.; Purification and deodorization of structured lipids by short path distillation. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2002**, *104*, 745. [[Crossref](#)]
18. Nieuwoudt, I.; Crause, C.; Rand, M.; Oligomer Fractionation with Supercritical Fluids. *Journal of Supercritical fluids* **2002**, *24*, 47. [[Crossref](#)]
19. Campos, R. J.; Litwinenko, J. W.; Marangoni, A. G.; Fractionation of Milk Fat by Short-Path Distillation. *Journal of Dairy Science* **2003**, *86*, 735. [[Crossref](#)]
20. Hirota, Y.; Nagao, T.; Watanabe, Y.; Suenaga, M.; Nakai, S.; Kitano, M.; Sugihara, A.; Shimada, Y.; Purification of Steryl Esters from Soybean Oil Deodorizer Distillate. *Journal of American Oil Chemists' Society* **2003**, *80*, 341. [[Crossref](#)]
21. Martins, P. F.; Batistella, C. B.; Maciel Filho, R.; Wolf Maciel, M. R.; Comparison of two different strategies for tocopherols enrichment using a molecular distillation process. *Industrial and Engineering Chemical Research* **2006**, *45*, 753. [[Crossref](#)]
22. Guo, X.; Wang, S.; Guo, Z.; Liu, G.; Luo, Z.; Cen, K.; Pyrolysis characteristics of bio-oil fractions separated by molecular distillation. *Applied Energy* **2010**, *87*, 2892. [[Crossref](#)]
23. Pinto, L. F. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campina, 2010. [[Link](#)]
24. Vázquez, L.; Akoh, C. C.; Fractionation of Short and Medium Chain Fatty Acid Ethyl Esters from a Blend of Oils via Ethanolysis and Short-Path Distillation. *Journal of American Oil Chemists' Society* **2010**, *87*, 917. [[Crossref](#)]
25. Solaesa, A. G.; Sanz, M. T.; Falkeborg, M.; Beltran, S.; Guo, Z.; Production and concentration of monoacylglycerols rich in omega-3 polyunsaturated fatty acids by enzymatic glycerolysis and molecular distillation. *Food Chemistry* **2016**, *190*, 960. [[Crossref](#)]
26. Torres, C. F.; Torrelo, G.; Senoráns, F. J.; Reglero, G.; Supercritical fluid fractionation of fatty acid ethyl esters from butteroil. *Journal of Dairy Science* **2009**, *92*, 1840. [[Crossref](#)]
27. Rashid, U.; Anwar, F.; Moser, B.R.; Ashraj, S. Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis. *Biomass and Bioenergy* **2008**, *32*, 1202. [[Crossref](#)]
28. Jeong, G.-T.; Park, D.-H.; Kang, C.-H.; Lee, W.-T.; Sunwoo, C.-S.; Yoon, C.-H.; Proceedings of the Twenty-Fifth Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals Held (Biotechnology for Fuels and Chemicals (The Twenty-Fifth Symposium), Totowa, Estados Unidos, 2003. [[Crossref](#)]
29. Lucena, I. L.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013. [[Link](#)]
30. Calado, V.; Montgomery, D. C.; *Planejamento de Experimentos usando o Statistica*, 1a ed., E-Paper: Rio de Janeiro, 2003.
31. Lima, D. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, 2008. [[Link](#)]
32. Sandro, F.; Juliana, L.; Luiz, F.; Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. *Química Nova* **2007**, *30*, 2016. [[Crossref](#)]
33. Moraes, F.P.; Colla, L. M.; Alimentos Funcionais e Nutracêuticos: Definições, Legislação e Benefícios à Saúde. *Revista Eletrônica de Farmácia* **2006**, *3*, 109. [[Crossref](#)]