

OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE DIACILGLICEROL A PARTIR DO TRIACILGLICEROL DO ÓLEO DE PALMA EM SISTEMA SEMI-BATELADA

BRONDANI, L. N.¹; CASTILHOS, F.¹

¹ Universidade Federal de Santa Maria, Engenharia Química
E-mail para contato: leonibrondani@gmail.com

RESUMO – O presente trabalho tem por finalidade otimizar as vazões de água e óleo de palma de um sistema de hidrólise de triacilglicerol (TAG), em regime semi-batelada através do algoritmo estocástico *Particle Swarm Optimization* (PSO), bem como compreender a influência das vazões de entradas para obtenção de maior concentração do produto desejado, diacilglicerol (DAG). O modelo semi-batelada foi desenvolvido, comparado no limite de vazões (batelada) com dados da literatura e submetido a condições estipuladas para compreensão do sistema. A resolução dinâmica utilizou o artifício de patamares de tempo otimizáveis com vazões constantes, e o método de Runge Kutta. Como estratégia de otimização, otimizou-se três casos: somente vazão de água, somente vazão de óleo e vazões de água e óleo. Os resultados indicam que a vazão de óleo exerce maior influência sobre o sistema, uma vez que a desativação enzimática se torna significativa já para baixas vazões de água. O sistema semi-batelada, quando otimizado, apresentou maiores concentrações finais de DAG em comparação ao batelada presente na literatura.

1. INTRODUÇÃO

A ingestão exacerbada de óleos e gorduras acarreta riscos para a saúde. Porém os mesmos são essenciais, em pequenas quantidades, na alimentação. Os óleos comestíveis, no entanto, apresentam uma predominância mássica de triacilgliceróis, TAG, que, após sofrerem hidrólise no processo digestivo, produzem um intermediário metabólico que conduz à reconstrução do TAG nas células epiteliais e aumenta o acúmulo de gordura corporal. Alguns autores sugerem que, diferentemente do TAG, o diacilglicerol, DAG, não produz esse intermediário, o que previne a re-sintetização do TAG.

Na busca por desenvolver um óleo comestível rico em DAG, destaca-se como matéria-prima o óleo de palma devido seu baixo custo de produção (LAM et al., 2009) e a sua alta produtividade por área plantada (O'BRIEN, 2003), além de ser o óleo comestível líder em produção mundial (LAM et al., 2009). Com isso, torna-se interessante a reação de hidrólise enzimática, uma vez que elimina rotas químicas e gastos elevados na purificação do alimento, do óleo de palma, reduzindo seu teor de TAG e maximizando o de DAG. Essa maximização depende de uma série de variáveis, como por exemplo, a quantidade de água no sistema e a fração de água presente na fase óleo, o que torna a operação em batelada alimentada atrativa devido à possibilidade de controle pela manipulação das vazões.

Este trabalho teve por objetivo simular um processo de hidrólise de TAG em semi-batelada de forma a compreender a influência das vazões de água e óleo de palma e otimizá-las através do algoritmo estocástico *Particle Swarm Optimization* (PSO).

2. METODOLOGIA

2.1. Balanços de Massa

Neste item serão mostrados os balanços de massa para a reação de hidrólise de TAG em um reator semi-batelada, admitindo alimentação contínua de água, F_1 , e óleo de palma, F_2 , com composição mássica de 94,73% TAG; 5,24% DAG, 0,03% de ácidos graxos livres (AGL) e isento de monoacilglicerol (MAG) e glicerol (GLI). Os valores da taxa reacional, r , e demais constantes estão descritas no modelo matemático para regime batelada disponível em VOLL (2011), o qual obteve um ajuste bastante satisfatório. O comportamento dinâmico desse processo pode ser descrito pelas Equações (1) à (8).

$$\frac{dM}{dt} = F_1 + F_2 \quad (1)$$

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{x_i \cdot F_2}{M \cdot M_i} - \frac{C_i}{M}(F_1 + F_2) - r_i \quad i = TAG, DAG, MAG, AGL, GLI \quad (2) \dots (6)$$

$$\frac{dC_{H_2O \text{ ins}}}{dt} = \frac{F_1}{M \cdot M_{H_2O \text{ ins}}} - r_{H_2O \text{ ins}} - \frac{C_{H_2O \text{ ins}}}{M}(F_1 + F_2) \quad (7)$$

$$\frac{dC_{H_2O}}{dt} = - r_{H_2O} - \frac{C_{H_2O}}{M}(F_1 + F_2) \quad (8)$$

Onde F_1 é a vazão mássica de água (g/h), F_2 é a vazão mássica de óleo de palma (g/h), C_i representa a concentração de "i" (mmol i/g substrato), x_i é a fração mássica de "i" na vazão de óleo, M é a massa do substrato/sistema (g), M_i é a massa molar de "i" (g/mmol), r_i é a taxa de reação de "i" (mmol i.t⁻¹. (g substrato)⁻¹), $H_2O \text{ ins}$ representa a quantidade de água insolúvel presente na fase aquosa e H_2O representa a quantidade de água na fase óleo.

2.2. Otimização e Estudo da Dinâmica do Sistema

Primeiramente, a implementação da rotina para solução do modelo foi realizada no modo batelada, para ser comparado com os resultados de VOLL (2011). Em seguida, para a compreensão da dinâmica do sistema, simularam-se diferentes combinações das vazões de entrada constantes, conforme Tabela 1, com condições iniciais de 15 g de óleo de palma, 1,36% enzimas (g enzima/g substrato), 10% H₂O (g H₂O/g óleo) para todos os sistemas, exceto Sist. 1, com 0% de água inicial. Para resolução, utilizou-se o método de Runge-Kutta presente nas rotinas RKQS e RKCK (Press et al, 1992). O modelo e a rotina de otimização dinâmica utilizada, PSO, foram programados em linguagem FORTRAN 90 no ambiente Microsoft Visual Studio 2008, conforme Schwaab et al (2008).

Tabela 1 - Condições das vazões de entrada para os diferentes casos simulados

Sistema	F_1 [g/h]	F_2 [g/h]	Sistema	F_1 [g/h]	F_2 [g/h]	Sistema	F_1 [g/h]	F_2 [g/h]
1	0,30	0,00	6	0,00	0,03	10	0,30	0,30
2	0,03	0,00	7	0,00	0,30	11	0,60	0,60
3	0,30	0,00	8	0,00	0,60	12	0,60	6,00
4	0,60	0,00	9	0,00	3,00	13	0,06	6,00
5	3,00	0,00						

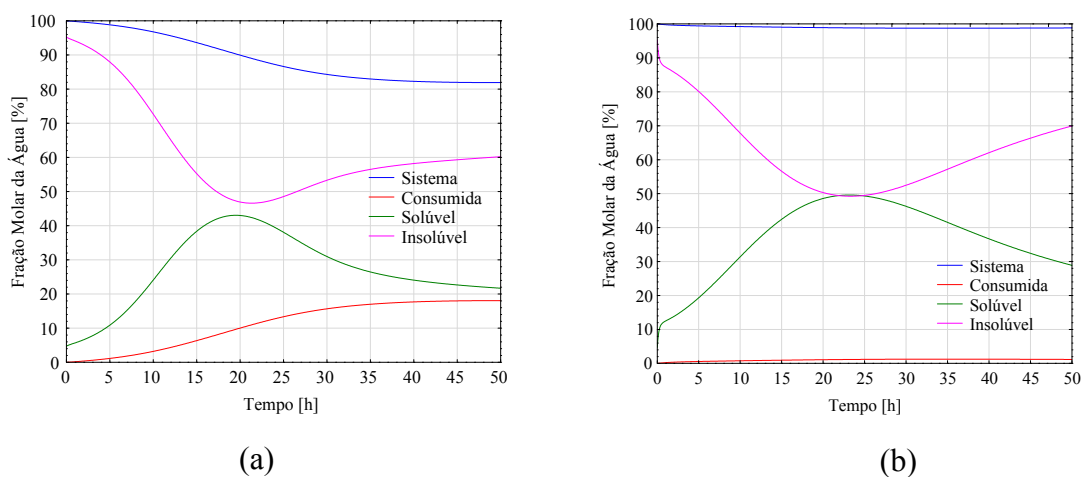
A otimização foi realizada para três casos do sistema batelada-alimentada: (1) somente vazão de óleo; (2) somente vazão de água e (3) vazões de água e óleo. Em ambos os casos foi utilizado o artifício de quatro patamares mutáveis com vazões constantes no intervalo de 0 e 50 h e como função objetivo a minimização do negativo da concentração final de DAG, em $t = 50$ h, $F.O. = -C_{DAG}|_{t=50h}$ [mmol/g.subs]. Sendo “i” = água ou óleo e $j = 1 \dots 4$, as variáveis otimizadas foram: t_{1i}, t_{2i}, t_{3i} (tempo final do patamar “i”); F_{ji} (vazão de “i” durante o patamar “j”); $P_{in}Água$ (% inicial de água, g H_2O /g óleo) e $M_{in}Óleo$ (massa inicial de óleo, g). Totalizando nove variáveis para os Casos 1 e 2 e dezesseis variáveis para o Caso 3. O programa foi executado cinco vezes para cada caso, mantendo-se os limites das variáveis, 2000 iterações e 1000 partículas.

3. RESULTADOS

3.1. Influência da Água e Óleo no Sistema

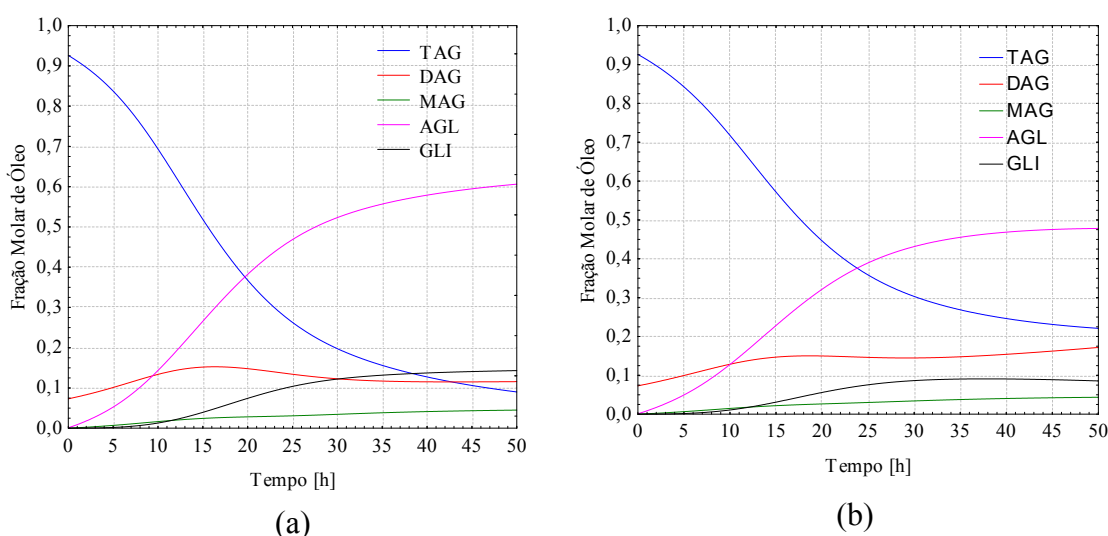
A Figura 1 mostra o perfil da fração molar de água dispersa em cada fase do meio reacional, de água reagida e de água total disponível no sistema. Pode ser observado nesta figura que devido à alimentação constante de água, a mesma se encontra em excesso no sistema, e quanto maior for a vazão F_1 , torna-se mais pronunciável a hipótese de desativação do sítio enzimático (VOLL, 2011) evidenciada pela baixa fração de água consumida e pela consequente baixa produção de DAG, que não está sendo mostrada na Figura. Uma vez que a água tem sua taxa reacional diminuída, a quantidade final dos produtos e subprodutos se tornará menor e a concentração de TAG é acrescida.

Figura 1 – Fração Molar de Água (a) Sistema 2; (b) Sistema 4.



Para vazões menores de óleo (Sist. 6), como a quantidade do reagente da hidrólise preferencial, TAG, é menor, acaba-se hidrolisando os outros acilgliceróis. Isso é notado porque a fração molar de glicerol tem um aumento significativo em conjunto com o decréscimo da fração molar de DAG para tempos acima de 15 h, conforme Figura 2 (a). Para vazões intermediárias de óleo (Sist. 7 e 8) a reação de hidrólise total é menor em comparação a vazão elevada (Sist. 9), ou seja, há um predomínio das hidrólises parciais, pois, através da Figura 2(b), observa-se que as frações de DAG e MAG aumentam, ao contrário da fração de GLI, que estabiliza e decai lentamente. Os Sist. 7 e 8 apresentaram resultados para fração molar de DAG próximos ou superiores aos disponíveis em VOLL (2011), evidenciando a influência da vazão de óleo e justificando o estudo da otimização dinâmica do sistema.

Figura 1 – Fração Molar do Óleo (a) Sist. 6; (b) Sist. 8.



Para vazões maiores de óleo, Sist. 9, observa-se uma menor solubilidade da água, pois há altas concentrações de TAG e baixas concentrações dos surfactantes MAG e DAG, fazendo com que a taxa da água reagida decresça e que a vazão somente dilua os produtos.

3.2. Otimização Dinâmica

Os resultados das concentrações finais de DAG (negativo da F.O), médias e variâncias das cinco execuções para os três casos, estão apresentados na Tabela 2, sendo os valores em negritos o valor máximo em cada caso. Os pequenos valores de variância, σ^2 , para ambos os casos ratificam que as execuções se encontram em suas regiões de mínimo.

Tabela 2 – Valores da Função Objetivo

	$C_{DAG} _{t=50h}$ [mmol/g.subs]						
	1ª Exec.	2ª Exec.	3ª Exec.	4ª Exec.	5ª Exec.	Média	Variância
Caso 1	0,4572624	0,4571452	0,4553036	0,4573644	0,4570056	0,4568162	5,86E-07
Caso 2	0,4559863	0,4565823	0,4555423	0,4564353	0,4568908	0,4562874	2,24E-07
Caso 3	0,4355259	0,4378049	0,4290013	0,4298026	0,4357947	0,4335859	1,24E-05

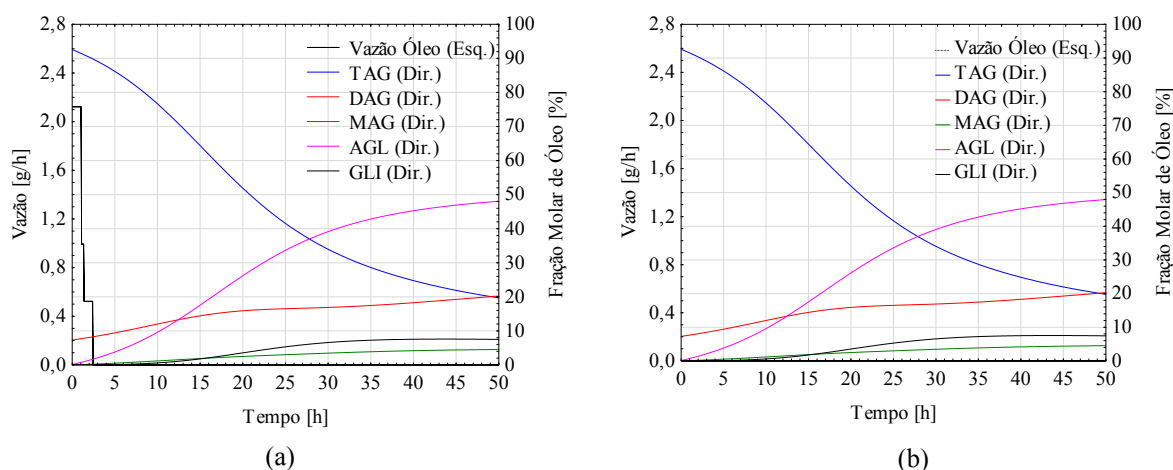
As variáveis otimizadas das execuções de menor F.O. para cada caso estão representadas na Tabela 3. As otimizações ratificam que o controle da vazão de óleo exerce maior influência na concentração final de DAG do que a vazão de água, uma vez que, quando otimizada, esta tende à zero. O Caso 1 propõe que óleo seja alimentado nas primeiras horas de reação, fazendo-o disponível ao sistema no período de maior taxa de solubilidade da água e maximizando a hidrólise principal. O Caso 2 indica um sistema batelada, pois a vazão de água foi zerada, apresentando um máximo de produção de DAG, no entanto com uma quantidade de água inicial abaixo dos demais casos e dos 5% apresentados em VOLL (2011), o que confirma a sensibilidade das enzimas à presença de água. O Caso 3 apresenta um perfil da alimentação de óleo durante um período maior, no entanto, resulta numa F.O. 4,46% maior ao do Caso 1, sugerindo a convergência em uma região de mínimo local, motivada pela complexidade do aumento de variáveis otimizáveis.

Tabela 3 – Variáveis Otimizadas

	Caso 1 4ªEx.	Caso 2 2ªEx.	Caso 3 5ªEx.	
	$i = \text{Óleo}$	$i = \text{Água}$	$i = \text{Óleo}$	$i = \text{Água}$
- F.O. [mmol/g.subs]	0,4573644	0,4568908	0,4378049	
t_{1i} [h]	1,0630	49,9985	14,0034	49,9783
t_{2i} [h]	1,3426	49,9991	16,1475	49,9977
t_{3i} [h]	2,4148	49,9991	29,6796	49,9984
F_{1i} [g “i”/h]	2,1220	0,0000	2,7111	0,0000
F_{2i} [g “i”/h]	0,9928	1,9482	1,4116	1,0354
F_{3i} [g “i”/h]	0,5225	1,5501	0,5417	2,1585
F_{4i} [g “i”/h]	0,0001	0,6010	0,0227	2,0768
$M_{in\text{Óleo}}$ [g]	23,1743	19,6926	27,8226	
$P_{in\text{Água}}$ [%]	3,2957	2,9267	7,3805	

A proximidade das soluções encontradas nos Casos 1 e 2 pode ser observada também no perfil de óleo no sistema, conforme Figuras 3 (a) e (b).

Figura 3 – Fração Molar Óleo (a) Caso 1 4ªEx.; (b) Caso 2 2ªEx.



Embora o Caso 2 represente um sistema batelada, o resultado da otimização indica a utilização de concentrações iniciais distintas e resultados melhores aos disponíveis em VOLL (2011), o que confirma a suspeita do sistema ser passível de otimização levantada anteriormente.

4. CONCLUSÃO

Durante o estudo do sistema, observou-se que para a hidrólise do TAG à DAG, a variação da vazão de óleo no sistema semi-batelada apresenta maior influência ao sistema do que a vazão de água, uma vez que, embora a presença de água seja essencial à reação, o excesso daquela acarreta na desativação da enzima e consequente diminuição de formação do produto desejado.

Três casos de otimização dinâmica foram estudados e indicaram dois tipos de operação: batelada, Caso 2, e semi-batelada, Casos 1 e 3. Mesmo que o sistema batelada já tenha sido apresentado em VOLL (2011), os resultados da minimização para o Caso 2 indicaram uma batelada com massa de óleo de palma inicial maior, menor quantidade de água inicial e uma maior concentração final de DAG. O Caso 1 apresentou os melhores resultados entre os três casos, uma vez que obteve a menor média do valor da função objetivo e também resultado superior ao do sistema batelada presente na literatura para fração molar de DAG no óleo.

5. REFERÊNCIAS

- LAM, M.K.; TAN, K.T.; LEE, K.T.; MOHAMED, A.R. Malaysian palm oil: Surviving the food versus fuel dispute for a sustainable future. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, p. 1456-1464, 2009.
- O'BRIEN, R.D. *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*, Second Edition. CRC Press, 2003. 616 p.
- W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling & B.P. Flannery (1992): *Numerical recipes in Fortran: The art of scientific computing*. Second Edition. Cambridge University Press.
- SCHWAAB, M. ; BISCAIA JR, E.C. ; MONTEIRO, J.L.F. ; PINTO, J.C. . Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization. *Chemical Engineering Science*, v. 63, p. 1542-1552, 2008.
- VOLL, F. A. P. Produção e separação de diacilglicerol a partir do triacilglicerol do óleo de palma. 2011. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2011.