



Maria de Belém Belo Tomás

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Otimização dos processos de controlo
laboratorial e análise de fatores que
influenciam a extração e qualidade do óleo
de bagaço de azeitona**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutor João Diogo, diretor fabril, Casa Alta –
Sociedade Produtora de óleos vegetais e azeites, Lda.

Coorientador: Doutor Manuel Nunes da Ponte, professor
catedrático, FCT-UNL



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março, 2018

Maria de Belém Belo Tomás

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Otimização dos processos de controlo
laboratorial e análise de fatores que
influenciam a extração e qualidade do óleo de
bagaço de azeitona**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutor João Diogo, diretor fabril, Casa Alta –
Sociedade Produtora de óleos vegetais e azeites, Lda.

Coorientador: Doutor Manuel Nunes da Ponte, professor
catedrático, FCT-UNL

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Departamento de Química

Março, 2018

Esta dissertação está escrita sob as regras do novo acordo ortográfico.

Otimização dos processos de controlo laboratorial e análise de fatores que influenciam a extração e qualidade do óleo de bagaço de azeitona

Copyright © Maria de Belém Belo Tomás, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Ao meu orientador, Dr. João Diogo, em primeiro quero agradecer por me ter deixado realizar este estágio na Casa Alta, dando-me sempre a possibilidade de ver as coisas de perto e aprender o mais possível. Obrigada pela sua exigência que me fez querer fazer sempre melhor. Agradeço-lhe pelos seus conselhos ao longo do trabalho.

Ao meu coorientador professor Manuel Nunes da Ponte, que me proporcionou esta oportunidade e por toda a confiança que depositou em mim. Admiro-o muito e espero um dia poder vir a ser uma profissional que o orgulhe. Agradeço-lhe toda a sua ajuda, conversas e disponibilidade.

À minha querida amiga Rita Paulo, por me ter ensinado tantas coisas, por toda a ajuda nas revisões do trabalho, e por não me deixar nunca desanimar nem desmotivar. Agradeço-te por todas as tuas sugestões. Foste fundamental para o desenvolvimento desta tese. Obrigada por me teres acolhido com simpatia, pelos pacotes de arroz e visitas à padaria. Também te agradeço por todas as corridas, sem ti o pão alentejano teria ganho.

À minha “colega de gabinete”, Carla Daniel, tenho a agradecer a sua amizade e apoio incondicional. Adoro o teu lado Daniel, que me faz rir, os meus dias foram sempre mais felizes contigo. Obrigada por toda a tua ajuda, por teres sempre um sítio para eu dormir e uma amiga para cantar. Dizes que eu te acolhi no Alentejo, mas tu também me acolheste a mim.

Aos trabalhadores da Casa Alta, por ajudarem com tudo o que foi necessário para a conclusão deste projeto e por acolherem esta “menina de Lisboa” da melhor forma possível.

Aos meus colegas de curso, que foram essenciais ao longo do meu percurso académico, com um especial agradecimento à Ana Cacheira pelo apoio que me deu nesta fase final.

À minha família por toda a motivação e apoio em todas as fases da minha vida, sem o os quais, não teria de certeza chegado aqui. Ensinarão-me a enfrentar as situações com sentido de humor, que é sem dúvida algo que torna a minha vida melhor.

Ao Alexandre Horácio, por me fazer sempre acreditar em mim e por me apoiar em todos os meus sonhos. Dizem sempre que sou corajosa, mas é só porque sei que se por acaso correr mal, vos tenho sempre à minha espera. Adoro-vos.

Resumo

Com o crescimento do mercado do azeite em Portugal, existe cada vez mais a necessidade de se aproveitarem os subprodutos da sua produção. A Casa Alta insere-se neste aproveitamento, extraindo óleo de bagaço de azeitona bruto, através do uso de hexano.

A melhoria das várias etapas do processo que levem a uma melhor eficiência, controlo e maior qualidade do produto é indispensável para o crescimento da empresa e desta indústria.

Nesse âmbito, foi proposta a realização deste trabalho, que se foca na otimização do tempo gasto em análises no laboratório e no estudo da influência das características do pellet (diâmetro e humidade) na extração do óleo e da influência que o tempo de armazenagem tem no aumento do teor de acidez do óleo de bagaço bruto, no sentido de diminuir os custos associados a este aumento.

Assim, após análise ao longo de 16 horas e 7 horas, respetivamente, foram propostos modelos para as curvas de secagem e extração de diferentes amostras de bagaço de azeitona. Também se determinaram tempos ótimos de armazenamento para o bagaço húmido e bagaço seco oleoso, estudando o aumento da acidez ao longo de 2 meses e meio para o bagaço húmido e 1 mês e meio para o bagaço seco oleoso.

Esta dissertação permitiu poupar tempo de análise em todas as amostras estudadas, sendo que o tempo máximo de análise ganho foi cerca de 4 horas e meia. Verificou-se que a extração tem uma melhor eficiência com pellets de 7mm e 8% de humidade, comparativamente às outras amostras estudadas. Também se concluiu que se deve armazenar o bagaço húmido durante o menor período de tempo possível, sendo que o óleo produzido através deste ganha acidez mais rapidamente que aquele produzido a partir do bagaço seco oleoso armazenado.

Palavras chave: Óleo de bagaço de azeitona; Secagem; Extração; Diâmetro de pellet; Tempo de armazenagem; Acidez;

Abstract

In Portugal, the olive oil market is a fast growing one, and there's the increasing need to manage the sub-products of its production. In this context, Casa Alta, extracts raw olive pomace oil, using hexane.

The continuous improvement of the various process steps that lead to greater efficiency, control and quality of product is essential to the growth of the company and this industry.

Against this background, this project focuses on the optimization of the time spent on laboratory analysis and on the influence that certain characteristics inherent to the granulated material (such as pellet diameter and humidity) have on oil extraction, moreover the effect that storage time has on increasing the acidity of the extracted oil was also studied, with the aim to reduce the costs associated with its increment.

Hence, models were proposed for the drying and extraction curves of different pomace samples, after a 16 and 7 hour analysis, respectively.

Furthermore, optimum storage times were determined for humid and dried pomace, examining the increase in acidity over a period of 2 and a half months for the humid pomace and 1 month and a half for the dried pomace.

This dissertation allowed for saving analysis time for all the samples investigated, being that the maximum earned time was 4 hours and a half. It was confirmed that the extraction has a better efficiency with pellet diameter of 7 mm and about 8% of humidity, comparing with the other samples studied. It was also concluded that the humid pomace should be stored for the minimum time possible and that the oil that it produces has a higher increase in acidity than the one produced from stored dry pomace.

Keywords: Olive pomace oil; Drying; Extraction; Pellet diameter; Storage time; Acidity;

Índice

1.	Introdução	1
1.1	Enquadramento e Motivação.....	1
1.2	Cultura do Azeite	2
1.2.1	Principais países produtores e consumidores	2
1.2.2	Crescimento do consumo mundial	3
1.2.1	Crescimento do consumo em Portugal	3
1.3	Produção de azeite.....	6
1.3.1	Sistemas de extração de azeite	7
1.4	Resíduos da produção de azeite.....	8
1.4.1	Valorização do bagaço de azeitona	10
1.5	Composição química do bagaço de azeitona.....	11
1.6	Hidrólise.....	12
1.7	Transformação do bagaço de azeitona – Casa Alta.....	14
1.7.1	Descrição do processo.....	14
1.8	Extração.....	22
1.8.1	Preparação da amostra para extração – granulação	22
1.8.2	Processo de extração	25
1.8.3	Método de extração em laboratório – Método de Soxhlet	29
2	Materiais e métodos	31
2.1	Amostras	31
2.2	Solventes	33
2.2.1	n-Hexano	33
2.3	Material	33
2.3.1	Analisador de humidade de halogéneo HE 53	33
2.4	Procedimentos experimentais.....	34
2.4.1	Teor de humidade no bagaço de azeitona	34
2.4.2	Teor de gordura no bagaço de azeitona.....	35
2.4.3	Teor de acidez no óleo de bagaço de azeitona	37
3	Apresentação de resultados e discussão.....	41
3.1	Otimização do tempo de secagem	41
3.1.1	Teor de humidade do bagaço húmido	42
3.1.2	Teor de humidade do BSO, BE e BHMIX	45
3.2	Otimização do tempo de extração	49

3.2.1	Teor de gordura no BE	50
3.2.2	Teor de gordura no BSO	54
3.2.3	Teor de gordura no bagaço granulado	56
3.2.4	Efeito do teor de humidade na eficiência da extração	68
3.2.5	Efeito do diâmetro de pellet na eficiência da extração	69
3.3	Influência do tempo de armazenagem do BH e do BSO no teor de acidez do óleo de bagaço de azeitona	72
3.3.1	Evolução da acidez no BH	73
3.3.2	Evolução da acidez no BSO	74
3.3.3	Impacto económico do aumento da acidez	75
4	Conclusões	77
5	Trabalhos futuros	79
6	Bibliografia	81
7	Anexos	85

Índice de figuras

Figura 1.1 – Produção e consumo mundial de azeite (1990-2015)	3
Figura 1.2 - Evolução da produção de azeite nos principais países produtores	4
Figura 1.3 - Evolução da área de olival para azeite por região agrária (1999-2013) (ha)	4
Figura 1.4 - Evolução das exportações de azeite nos principais países exportadores	5
Figura 1.5 - Evolução da produção e do consumo nacional de azeite	5
Figura 1.6 - Fluxograma da produção de azeite	6
Figura 1.7 - Esquema dos diferentes sistemas de extração de azeite	7
Figura 1.8 - Etapas de extração de azeite consoante o tipo de lagar.....	8
Figura 1.9 - Ciclo do olival	11
Figura 1.10 - Esquema da hidrólise.....	12
Figura 1.11 - Esquema da hidrólise enzimática	13
Figura 1.12 - Hidrólise da trioleína	13
Figura 1.13 - Esquema geral das etapas da transformação de bagaço.....	14
Figura 1.14 - Charcas 1 e 2	15
Figura 1.15 - Secador 2	16
Figura 1.16 - Esquema de uma extratora em contracorrente.....	17
Figura 1.17 - Esquema do processo de extração	17
Figura 1.18 - Ilustração de um DT e etapas da dessolventização.....	18
Figura 1.19 - Válvula eclusa, da esquerda para a direita, ilustração de um corte lateral, equipamento visto por fora	19
Figura 1.20 - Esquema dos equipamentos da secção de destilação.....	20
Figura 1.21 - Imagem descritiva dos equipamentos presentes na secção de absorção e dessorção	21
Figura 1.22- Da esquerda para a direita. Uma pré moagem antes da granulação forma partículas mais compactas; Partículas mais pequenas permitem uma melhor penetração do vapor até ao seu centro VS partículas grandes	24
Figura 1.23 - Partículas grandes formam pellets mais quebradiças e com mais tendência para formarem fraturas.	25
Figura 1.24 – Matéria gorda residual (%) VS temperatura de extração (°C)	27
Figura 1.25 - Tempo de extração (min) VS temperatura de extração (°C), diferentes % de matéria gorda residual	28
Figura 1.26 - Matéria gorda residual (%) VS velocidade de percolação (m ³ /h/m ²).....	29

Figura 1.27 - Legenda de esquemática de uma extração com Soxhlet: 1. Pérolas de vidro (reguladores de ebulição); 2. Balão de destilação; 3. Extrator de Soxhlet; 4. Câmara do cartuxo; 5. Condensador de Allihn; 6. Entrada de água; 7. Saída de água;.....	30
Figura 2.1 - Mapa indicativo dos pontos de amostragem.....	31
Figura 2.2 - Vários pontos de amostragem. Da esquerda para a direita - BH, BHMIX, BSO, GRAN, BE e ÓLEOBAG.....	32
Figura 2.3 – Analisador de humidade de halogéneo HE53	33

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Composição do bagaço dependendo dos sistemas de extração de azeite.....	8
Tabela 1.2 - Volume de água ruças produzido por sistema de extração de azeite	9
Tabela 2.1 - Identificação das amostras de bagaço e valores típicos de humidade e gordura.....	32
Tabela 2.2 - Procedimentos aplicados a cada uma das amostras de bagaço	34
Tabela 3.1 - Valores do RMSD em relação ao ajuste para curva de secagem do bagaço húmido	42
Tabela 3.2 – Valores experimentais e do modelo para o teor de humidade retirada do bagaço húmido.....	44
Tabela 3.3 - Valores da raiz do erro médio quadrático para a curva de ajuste do teor de humidade retirada do bagaço húmido em relação aos pontos experimentais.	45
Tabela 3.4 - Teor de humidade ao longo do tempo para o bagaço extratado.....	46
Tabela 3.5 - Teor de humidade ao longo do tempo para o bagaço seco oleoso	46
Tabela 3.6 - Teor de humidade ao longo do tempo para o BHMIX.....	47
Tabela 3.7 - Teor de humidade retirada para o bagaço extratado	48
Tabela 3.8 - Teor de humidade retirada ao longo do tempo para o bagaço seco oleoso	48
Tabela 3.9 - Teor de humidade retirada ao longo do tempo para o BHMIX	49
Tabela 3.10 - Teor de gordura do BE.7.....	51
Tabela 3.11 - Teor de gordura e teor de gordura retirada para o bagaço extratado, h=12	53
Tabela 3.12 - Valores de RMSD para o BE, h=12	53
Tabela 3.13 - Teor de gordura e Gordura retirada para o BSO, h=8.....	55
Tabela 3.14 - Valores de RMSD em relação ao ajuste do teor de gordura retirada para BSO, h=8	55
Tabela 3.15 - Dados experimentais do teor de gordura e gordura retirada para GRAN.7.7	57
Tabela 3.16 - Valores de RMSD relativos ao ajuste para o modelo que descreve o teor de gordura retirada do GRAN.7.7	57
Tabela 3.17 - Teor de gordura e gordura retirada para o GRAN.7.8	58
Tabela 3.18 - Valores de RMSD para a curva do teor de gordura retirada para o GRAN.7.8	59
Tabela 3.19 - Teor de gordura e gordura retirada do GRAN.7.9	60
Tabela 3.20 - Valores de RMSD relativos ao ajuste do teor de gordura retirada para o GRAN.7.9	61
Tabela 3.21 - Teor de gordura e gordura retirada do GRAN.5.6	62
Tabela 3.22 - Valores de RMSD para a curva de ajuste aos dados do teor de gordura retirada para o GRAN.5.6	63
Tabela 3.23 - Teor de gordura calculada e eficiência de extração para o GRAN.5.8	64
Tabela 3.24 - Valores de RMSD para a curva de ajuste à eficiência de extração calculada para o GRAN.5.8	65
Tabela 3.25 - Valores do teor de gordura e eficiência da extração para o GRAN.4.8	66
Tabela 3.26 - Valores de RMSD relativos ao ajuste para a eficiência de extração do GRAN.4.8	67
Tabela 3.27 - Diferença relativa entre as curvas da eficiência de extração para GRAN.7, GRAN.5 e BSO; Humidade média de 8 %.....	71
Tabela 3.28 - Comparação do defeito de moagem das amostras com teor de humidade médio de 8.....	71
Tabela 4.1 - Resultados principais da otimização do tempo de secagem.....	77

Tabela 4.2 - Conclusões da otimização da extração.....	78
Tabela 7.1 – Massas da média de 3 tomas de bagaço húmido ao longo do tempo de secagem..	87
Tabela 7.2 - Dados iniciais para cálculo da humidade do bagaço extratado.....	88
Tabela 7.3 - Massa das amostras de bagaço extratado ao longo do tempo de secagem.....	88
Tabela 7.4 - Dados iniciais para cálculo da humidade do BHMIX.....	88
Tabela 7.5 - Massa das amostras de BHMIX ao longo do tempo de secagem.....	89
Tabela 7.6 - Dados iniciais para cálculo da humidade do bagaço seco oleoso	89
Tabela 7.7 - Massa das amostras de bagaço seco oleoso ao longo do tempo de secagem	89
Tabela 7.8 - Cálculo do teor de gordura do BE.7.A.....	91
Tabela 7.9 - Cálculo do teor de gordura do BE.7.B	91
Tabela 7.10 - Cálculo do teor de gordura do BE.7.C	92
Tabela 7.11 - Valores de RMSD para o modleo que descreve o teor de gordura do BE.7	92
Tabela 7.12 - Cálculo do teor de gordura do BE.12.A.....	93
Tabela 7.13 - Cálculo do teor de gordura do BE.12.B	93
Tabela 7.14 - Valores de RMSD para o modelo do teor de gordura do BE.12.....	94
Tabela 7.15 - Cálculo do teor de gordura do BSO.8.A	95
Tabela 7.16 - Cálculo do teor de gordura do BSO.8.B	95
Tabela 7.17 – Cálculo do teor de gordura do BSO.8.C.....	96
Tabela 7.18 - Valores de RMSD para o teor de gordura do BSO.8	96
Tabela 7.19 – Cálculo do teor de gordura do GRAN.7.7.A	97
Tabela 7.20 - Cálculo do teor de gordura do GRAN.7.7.B.....	98
Tabela 7.21 - Valores de RMSD para o modelo do teor de gordura do GRAN.7.7.....	98
Tabela 7.22 - Cálculo do teor de gordura do GRAN.7.8.A.....	99
Tabela 7.23 - Cálculo do teor de gordura do GRAN.7.8.B	100
Tabela 7.24 - Cálculo do teor de gordura do GRAN.7.8.C.....	100
Tabela 7.25 - Valores do RMSD para o modelo do teor de gordura do GRAN.7.8	101
Tabela 7.26 - Cálculo do teor de gordura do GRAN.7.9.A.....	102
Tabela 7.27 - Cálculo do teor de gordura do GRAN.7.9.B.....	103
Tabela 7.28 - Cálculo do teor de gordura do GRAN.7.9.C.....	103
Tabela 7.29 - Valores de RMSD para o GRAN.7.9.....	104
Tabela 7.30 - Cálculo do teor de gordura do GRAN.5.6.A.....	105
Tabela 7.31 - Cálculo do teor de gordura do GRAN.5.6.B	106
Tabela 7.32 - Cálculo do teor de gordura do GRAN.5.6.C.....	106
Tabela 7.33 - Valores de RMSD para o modelo do teor de gordura do GRAN.5.6.....	107
Tabela 7.34 - Cálculo do teor de gordura GRAN.5.8.A.....	108
Tabela 7.35 - Cálculo do teor de gordura do GRAN.5.8.B	108
Tabela 7.36 - Cálculo do teor de gordura do GRAN.5.8.c.....	109
Tabela 7.37 - Valores de RMSD para o modelo do teor de gordura do GRAN.5.8.....	109
Tabela 7.38 - Cálculo do teor de gordura do GRAN.4.8.A.....	110
Tabela 7.39 - Cálculo do teor de gordura do GRAN.4.8.B.....	111
Tabela 7.40 - Cálculo do teor de gordura do GRAN.4.8.C.....	111
Tabela 7.41 - Valores de RMSD para o modelo do teor de gordura do GRAN.4.8.....	112

Índice de gráficos

Gráfico 3.1 - Teor de humidade do bagaço húmido ao longo do tempo	43
Gráfico 3.2 - Curva de ajuste ao teor de humidade retirada para o bagaço húmido.....	45
Gráfico 3.3 - Curva do teor de gordura retirada ao longo do tempo de extração para o bagaço extratado, humidade 7	52
Gráfico 3.4 - Curva de ajuste para o teor de gordura retirada do BE, h=12.....	54
Gráfico 3.5 - Modelo que descreve o teor de gordura retirada do BSO, h=8.....	56
Gráfico 3.6 - Curva do teor de gordura retirada do GRAN.7.7.....	58
Gráfico 3.7 - Curva de ajuste do teor de gordura retirada para o GRAN.7.8.....	60
Gráfico 3.8 - Modelo que descreve a percentagem de gordura retirada ao longo do tempo para o GRAN.7.9	61
Gráfico 3.9 - Modelo que descreve o teor de gordura retirada para o GRAN.5.6.....	63
Gráfico 3.10 - Curva de ajuste aos dados da eficiência de extração do GRAN.5.8	65
Gráfico 3.11 - Curva de ajuste à eficiência de extração do GRAN.4.8.....	67
Gráfico 3.12 – Curvas da eficiência de extração do GRAN, dp=7mm, h= 7, 8, 9 %.....	68
Gráfico 3.13 - Eficiência de extração VS tempo de extração; Teor de humidade constante de 8% para diferentes amostras GRAN com diferentes diâmetros de pellet e BSO	69
Gráfico 3.14 - Evolução do teor de acidez no BH ao longo de 10 semanas de armazenagem....	73
Gráfico 3.15 - Evolução do teor de acidez, teor de gordura na base seca e teor de humidade do óleo de bagaço de azeitona ao longo de 6 semanas de armazenagem de BSO	75
Gráfico 7.1 - Teor de gordura do BE.12 ao longo do tempo de extração	94
Gráfico 7.2 - Teor de gordura do BSO.8 ao longo do tempo de extração.....	97
Gráfico 7.3 - Teor de gordura do GRAN.7.7 ao longo do tempo de extração	99
Gráfico 7.4 - Teor de gordura ao longo do tempo de extração para o GRAN.7.8	101
Gráfico 7.5 - Teor de gordura ao longo do tempo para o GRAN.7.9.....	105
Gráfico 7.6 - Teor de gordura do GRAN.5.6 ao longo do tempo de extração	107
Gráfico 7.7 - Teor de gordura ao longo do tempo para o GRAN.5.8.....	110
Gráfico 7.8 -Modelo para o teor de gordura ao longo do tempo de extração para o GRAN.4.8	112

Lista de abreviaturas

BE - Bagaço extratado não oleoso à entrada do armazém combustível.

BH - Entrada do bagaço húmido para os secadores.

BHMIX - Bagaço húmido à entrada dos secadores após mistura com material de retorno.

BSO - Bagaço seco oleoso à saída dos secadores e do armazém de BSO.

GRAN - Bagaço seco oleoso granulado à entrada da extratora.

ÓLEOBAG - Óleo de bagaço de azeitona nos tanques de óleo e à saída da extratora.

RMSD - Root mean square deviation.

Lista de símbolos

(\hat{y}_i) - Valor previsto pelo modelo;

A - Peso inicial da amostra (g);

B - Peso do balão (g);

BO - Peso final do balão com óleo (g);

c - Concentração exata em mol/L da solução titulada de hidróxido de potássio,

C - Peso da cápsula com a amostra ao longo de cada momento da extração (g);

CA - Peso final da cápsula com a amostra (g);

H - Humidade da amostra, expressa em percentagem;

M - Massa molar em gramas por mol do ácido adotado para a expressão dos resultados, no caso do ácido oleico $M=282$ g/mol e m é massa em gramas da toma do ensaio.

n - Número de observações;

S - Peso seco da toma (g);

V - Volume consumido da solução titulada de hidróxido de sódio (ml);

y_i - Valor experimental;

1. Introdução

1.1 Enquadramento e Motivação

O azeite tem cada vez mais conquistado um papel relevante na cultura alimentar global. Em Portugal a indústria oleica representa um dos sectores fundamentais na estrutura da produção agrícola, mas tem o inconveniente de gerar grandes quantidades de resíduos e subprodutos, como águas ruças e bagaço de azeitona. Com o aumento crescente da produção de azeite nos últimos anos, os lagares defrontaram-se com a problemática entre o seu dimensionamento/capacidade para laborarem de forma contínua e o escoamento dos produtos produzidos, azeite e subprodutos. De forma a valorizar estes subprodutos, surgiram unidades de aproveitamento do bagaço de azeitona. Estas desempenham um papel importante, visto que permitem um crescimento sustentado da indústria olivícola.

A sobrevivência económica destas unidades depende fortemente das quantidades e da qualidade do óleo de bagaço de azeitona que conseguem extrair da biomassa que recolhem. É neste contexto que se insere o tema desta tese, nomeadamente na área de otimização num processo que valoriza o bagaço de azeitona através da extração do óleo do bagaço, na fábrica da Casa Alta - Sociedade Transformadora de Bagaços, Lda e Casa Alta - Sociedade Produtora de Óleos Vegetais e Azeites, Lda no parque agroindustrial do Penique em Ferreira do Alentejo, na qual foi realizado este trabalho. Este tema consistiu na análise dos vários fatores que influenciam a extração do bagaço e do seu impacto na qualidade do óleo de bagaço de azeitona, determinando-se a evolução da acidez do óleo de bagaço ao longo do tempo de armazenagem das matérias-primas e ainda na otimização dos processos de controlo laboratorial, através da redução de tempos dos ensaios de várias amostras em laboratório.

Apesar de existir alguma bibliografia sobre a otimização de produção de outros óleos vegetais, como óleo de soja, girassol ou colza, ainda são poucos os estudos centrados na otimização específica do bagaço de azeitona. Os estudos feitos ao longo deste trabalho vêm tentar preencher essa lacuna e apresentar resultados que possam servir para otimizar o processo e contribuir de forma positiva para os lucros totais da empresa, inserida num mercado em expansão.

A estratégia de investigação utilizada passou pela divisão do processo em três etapas: a secagem; a extração; e o armazenamento do bagaço antes da granulação e nas charcas.

Assim, primeiro estudou-se a evolução do teor de humidade para diferentes amostras com diferentes teores de humidade iniciais, com o objetivo de determinar o tempo de secagem ótimo para cada uma delas e ajustar modelos que possam descrever as curvas de secagem de diferentes amostras.

De seguida, com o objetivo de determinar o tempo ótimo de extração e modular curvas de extração para diferentes amostras, estudou-se a evolução do teor de gordura ao longo de um processo de extração em Soxhlet e determinou-se o defeito de moagem, quando pertinente.

Para finalizar, depois de determinados os tempos ótimos para cada uma das duas etapas anteriores, estudou-se a influência que o tempo de armazenagem tem no teor de acidez final do óleo extraído, considerando que cada 1% a mais de acidez significa menor valor comercial.

Para esta avaliação foram escolhidos dois tipos de bagaço, o bagaço presente no armazém antes do processo de granulação e o bagaço húmido das charcas.

Averiguou-se qual a evolução da acidez do óleo de bagaço de azeitona ao longo de 10 semanas de armazenagem para o bagaço húmido e de 6 semanas para o bagaço seco oleoso.

Os resultados apresentados neste trabalho permitem uma redução do tempo de análise em laboratório e uma otimização do tempo de armazenagem de forma a obter um óleo de bagaço de azeitona com um teor de acidez tão baixo quanto possível.

1.2 Cultura do Azeite

A cultura da oliveira é considerada umas das mais antigas do mundo, relacionada com as civilizações grega, romana e fenícia, que se desenvolveram na bacia do mediterrâneo.

1.2.1 Principais países produtores e consumidores

Presentemente aproximadamente 95% da superfície oleícola mundial encontra-se na Bacia Mediterrânica, na qual os países da União Europeia tais como a Espanha, a Itália, a França, a Grécia e Portugal são responsáveis por cerca de 71% da produção, sendo a Argélia (1,6%), a Tunísia (4,1%), Marrocos (5,1%), a Turquia (5,4%), e a Síria (6,6%), os restantes países produtores com um volume significativo [1] [2]. A evolução da produção de azeite entre 2005 e 2013 pode ser observada na figura 1.1.

O olival representa 52% da superfície de culturas permanentes em Portugal continental (356 000 hectares), sendo que 99% servem para a produção de azeite e os restantes 1% para azeitona de mesa. O Alentejo é a principal região produtora, representando 49% da produção nacional de azeitona [3].

1.2.2 Crescimento do consumo mundial

A indústria do azeite tem vindo a assumir nos últimos anos uma importância económica crescente nos contextos internacional e nacional. De acordo com a figura 1.1, entre 1990 e 2003 houve uma duplicação da produção de azeite seguido por um período de estabilidade, sendo que este aumento se deve principalmente aos países do Norte de África, Espanha e Portugal. O crescimento desta indústria nas últimas décadas dependeu também do aumento do consumo dos países não produtores como os EUA, Brasil, Canadá, Japão, Rússia e Suíça.

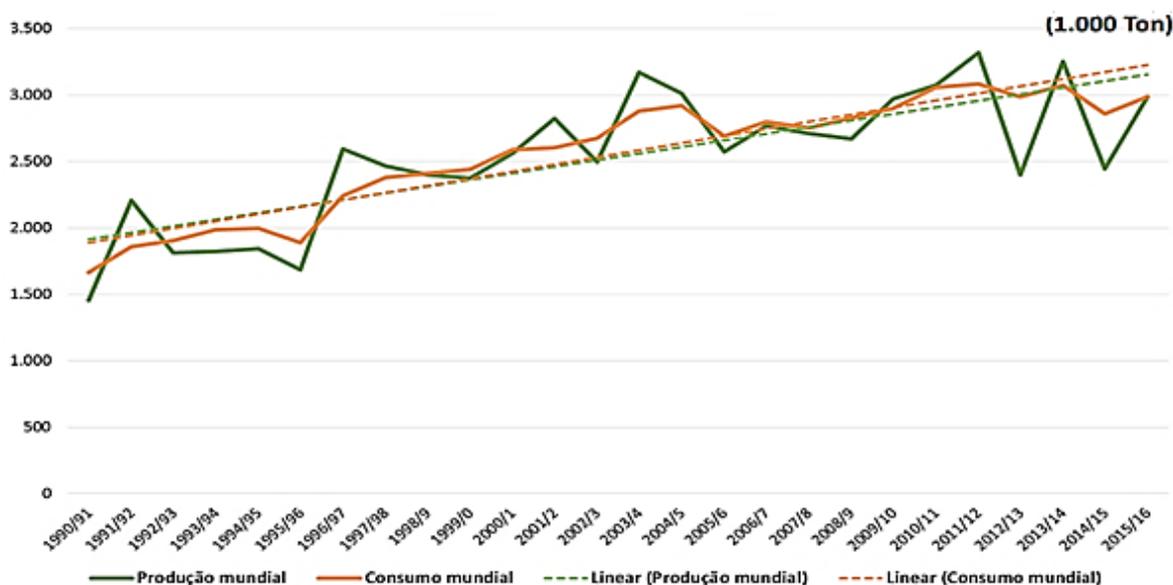


Figura 1.1 – Produção e consumo mundial de azeite (1990-2015) [3]

1.2.1 Crescimento do consumo em Portugal

Um maior controlo da qualidade dos azeites produzidos levou também à sua diferenciação e consequentemente à discriminação de preços de acordo com as suas características.

Mais concretamente em Portugal, (figura 1.2) houve uma duplicação da produção entre 2003/05 e 2013/15, proveniente principalmente da região do Alentejo, em consequência da instalação de olivais de regadio e também da melhoria das tecnologias de produção e consequente capacidade de transformação dos lagares industriais.

A área total de olival diminuiu, sobretudo na Beira litoral e Ribatejo, mas a área de olival do Alentejo aumentou de 140000 para 160000 hectares. Isto também se deve aos sistemas de árvores plantadas em

sebe, normalmente numa densidade entre 900 e 1200 árvores por hectare (figura 1.3). O olival é explorado em regadio, e entra em produção dois a três anos após a instalação. Os olivais mais antigos que se conhecem explorados neste sistema raramente ultrapassam os vinte anos de idade [4].

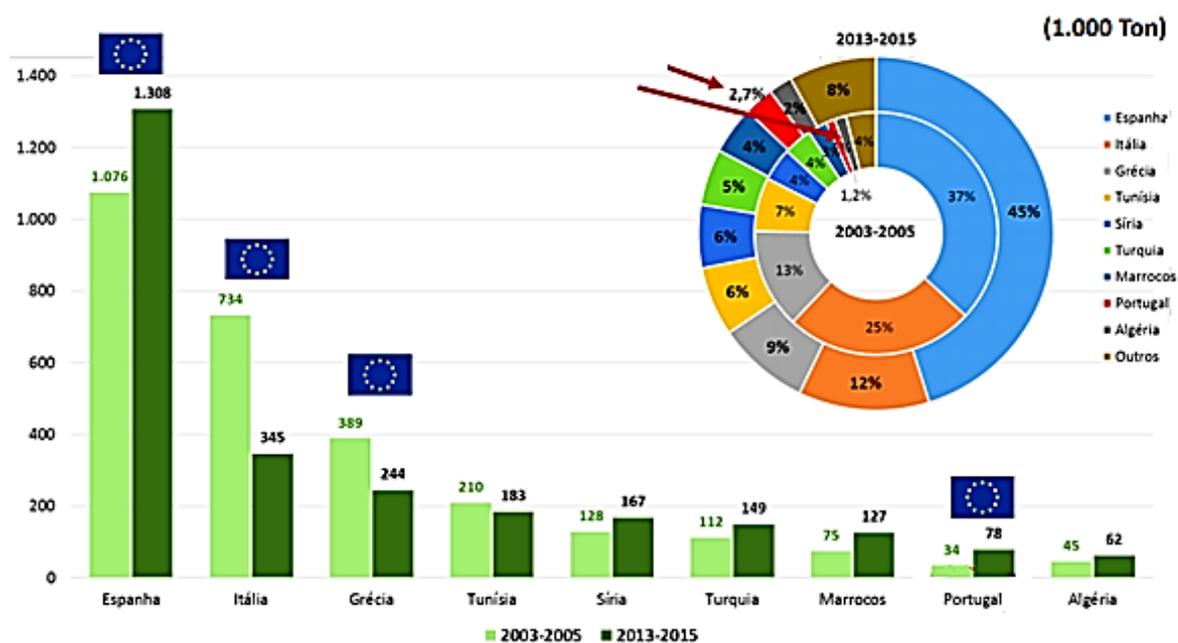


Figura 1.2 - Evolução da produção de azeite nos principais países produtores [3]

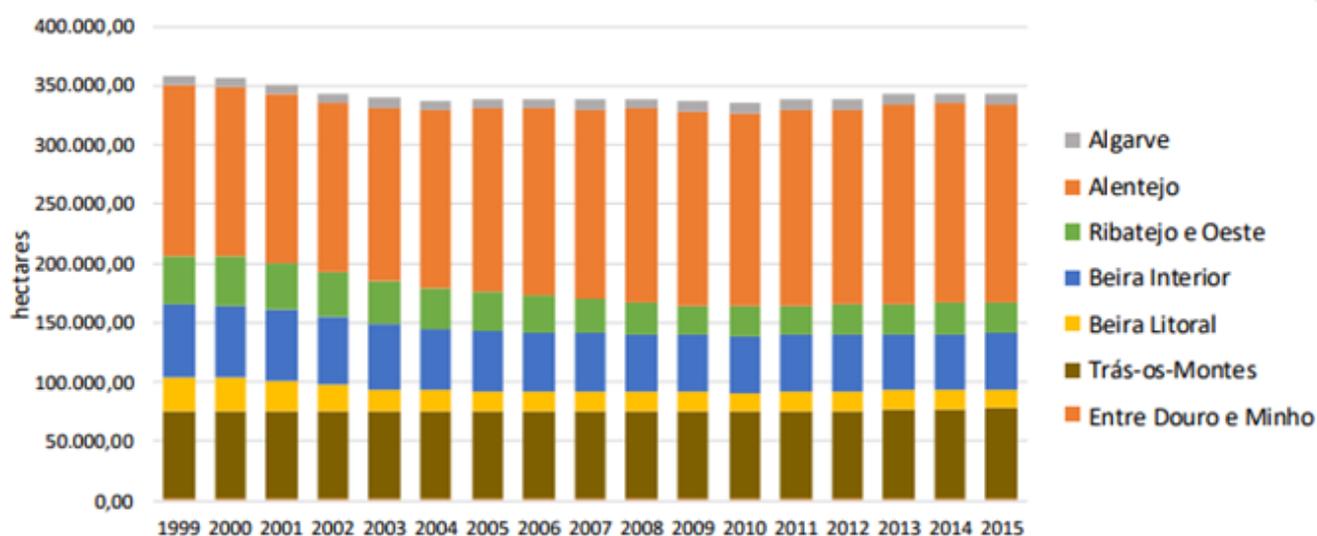


Figura 1.3 - Evolução da área de olival para azeite por região agrícola (1999-2013) (ha) [3]

O azeite português começou também a ser reconhecido como um azeite de qualidade a nível nacional e internacional, sendo que houve um aumento dos consumos per capita e duplicação das exportações.

Na figura 1.4 pode observar-se um aumento das exportações em Portugal de 16 para 54 milhares de toneladas entre 2003 e 2015, um aumento de 237 %, o maior dos países produtores tradicionais (comparando com 131 % de Espanha, por exemplo).

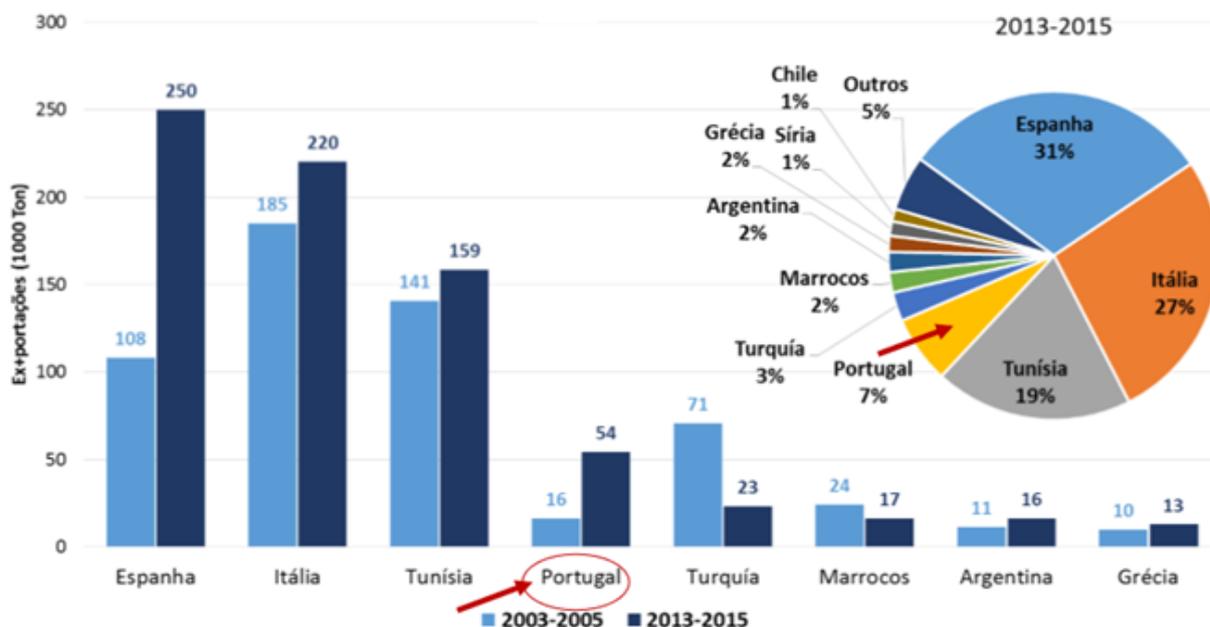


Figura 1.4 - Evolução das exportações de azeite nos principais países exportadores [3]

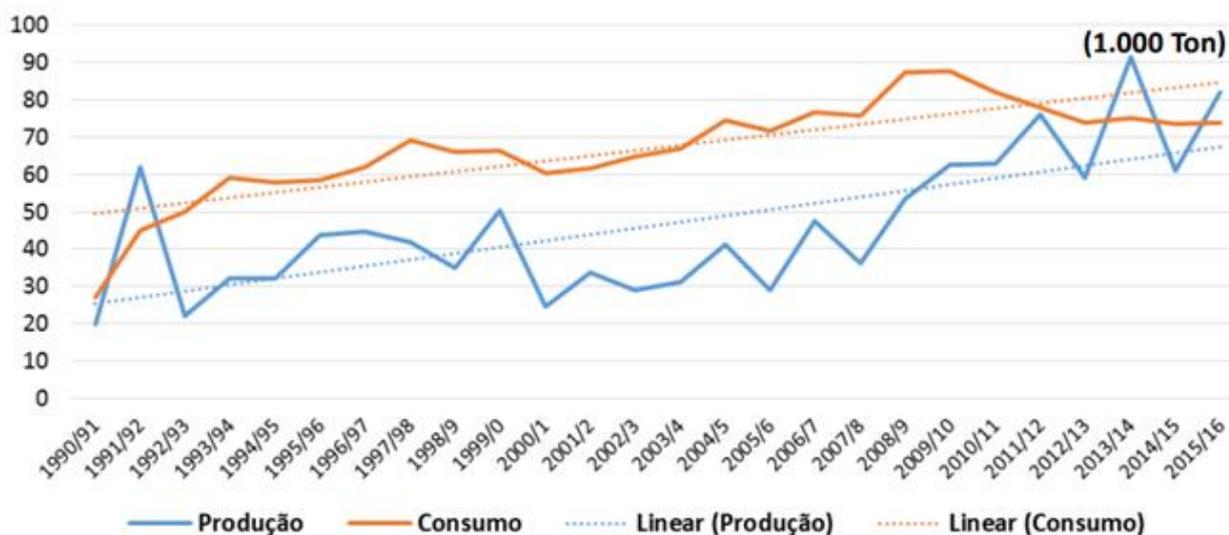


Figura 1.5 - Evolução da produção e do consumo nacional de azeite [3]

Tendo em conta a imagem positiva dos produtos oleicos ao elevado investimento em marketing nos mesmos e à importância económica da olivicultura na UE, o objetivo principal da futura política do azeite deve ser a contínua melhoria dos processos de fabrico e do produto final. [5]

1.3 Produção de azeite

A produção de azeite envolve várias etapas, desde a apanha das azeitonas até ao armazenamento do azeite (figura 1.6).

Depois de ser apanhada, a azeitona é transportada para o lagar e é limpa e lavada. Posteriormente é pesada e separada consoante a sua proveniência, chão ou árvore. Desde o momento em que é colhida, deve ser processada num período o mais breve possível para evitar uma acidez demasiado elevada no produto final.

Os produtores tentam evitar a rutura da pele do fruto, visto que ela inicia o processo de fermentação, que diminui a qualidade do produto.

Através de moinhos de martelo mecânicos, a azeitona é transformada numa massa oleosa que depois é batida e homogeneizada a baixa temperatura, começando-se a formar pequenas gotículas de azeite. Este azeite é extraído através de decantação e centrifugação. O processo de centrifugação envolve a separação do azeite das outras fases da pasta da azeitona por meio da força centrífuga que acentua a diferença entre os pesos específicos dos líquidos imiscíveis e do material sólido.

A água ruça é composta pela água de vegetação em conjunto com água das várias etapas da elaboração do azeite e água dos fluidos da azeitona com uma dada percentagem de elementos sólidos [3].

De seguida faz-se a separação sólido-líquido em que se distinguem os diferentes métodos de extração de azeite [6].

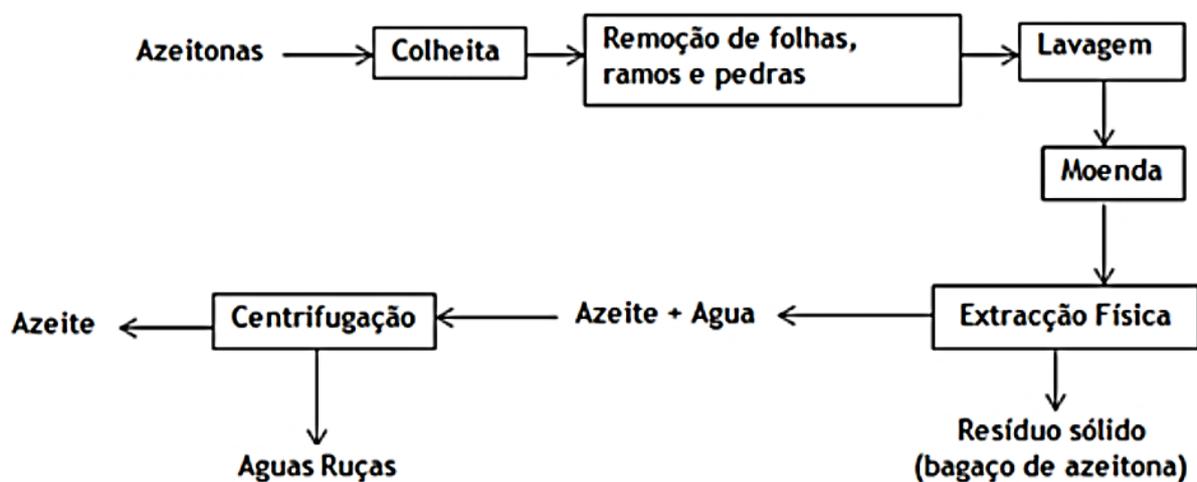


Figura 1.6 - Fluxograma da produção de azeite

1.3.1 Sistemas de extração de azeite

A extração divide-se em dois tipos, extração tradicional por prensas e extração em contínuo que por sua vez pode ser de duas ou três fases (figura 1.7).

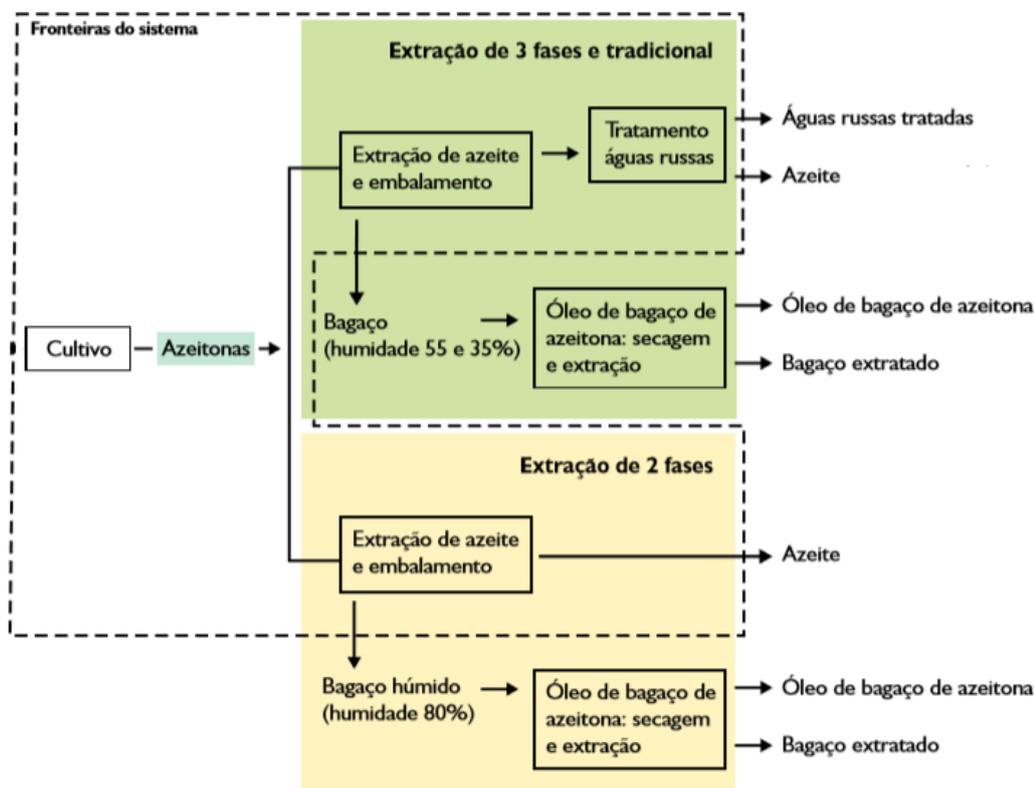


Figura 1.7 - Esquema dos diferentes sistemas de extração de azeite

Num sistema tradicional, após a moenda a pasta de azeitona é encaminhada para prensas hidráulicas, onde há adição de água. Neste tipo de sistema há a produção de águas ruças, bagaço seco e mosto oleoso.

No lagar de três fases a pasta de azeitona já batida é bombeada para o decantador com a adição de água aquecida que favorece a separação das fases sólidas e líquidas pela força centrífuga (figura 1.8). Através deste método há também três produtos diferentes: azeite, águas ruças e bagaço seco.

Num lagar de duas fases, não há adição de água à pasta o que leva a uma produção menor de águas residuais. Os produtos resultantes são o mosto oleoso e bagaço húmido.

Após a fase de separação sólido/líquido segue-se a etapa de separação líquido/líquido, que separa o mosto oleoso das águas de vegetação do azeite. Assim, obtém-se dois produtos, o azeite virgem e as águas de vegetação. nesta etapa o sistema tradicional recorre à decantação e os lagares de 2 e 3 fases à centrifugação [6].

Tipo de lagar	Extração de azeite: etapas	
2 fases	Armazenamento, Limpeza, Moenda, Batedura	Centrifugação (sólido/liquido)
3 fases		Centrifugação (liquido/liquido)
Tradicional		Prensas hidráulicas, decantação

Figura 1.8 - Etapas de extração de azeite consoante o tipo de lagar

1.4 Sub-produtos da produção de azeite

O maior inconveniente da produção de azeite são os sub-produtos que gera, nomeadamente, conforme já referido, o bagaço de azeitona e as águas ruças.

Face às grandes quantidades produzidas de resíduos há cada vez mais tentativas para o seu aproveitamento e valorização.

Bagaço de azeitona

O bagaço de azeitona é um subproduto sólido com fluido, rico em potássio, moderadamente ácido e com um teor intermédio de azoto, a maior parte deste na forma orgânica. Inicialmente o bagaço, como subproduto de um sistema de extração de azeite rudimentar com prensas, beneficiava as unidades de tratamento de bagaço de azeitona, pois continha elevados teores de óleo e de caroço. Este valor tem vindo a decrescer com a evolução tecnológica dos lagares.

Atualmente o lagar consegue rentabilizar muito melhor a massa de azeitona com a introdução de descaroadoras e sistemas de repasso que fazem uma segunda extração da massa da azeitona e podem remover até 20% do azeite presente num bagaço não repassado.

Assim, dependendo da evolução tecnológica do lagar, obtêm-se bagaços com diferentes características. Na tabela 1.1 podem consultar-se as gamas de humidade, matéria seca e gordura dos vários tipos de bagaço consoante o tipo de extração do azeite.

Num sistema típico de extração de azeite, a fase sólida (bagaço) e a fase líquida (água ruça) ficam juntas sendo que o bagaço resultante é chamado de bagaço húmido.

A partir do bagaço obtêm-se o óleo de bagaço bruto, que após a extração com solventes orgânicos (processo que será explicado em maior detalhe mais à frente), é refinado e comercializado como óleo alimentar de bagaço de azeitona.

Tabela 1.1 - Composição do bagaço dependendo dos sistemas de extração de azeite

Bagaço	Humidade	Matéria seca	Gordura
Prensas	[25...28] %	[60...68] %	[5,0...8,0] %
3 Fases	[46...52] %	[45...55] %	[3,5...5,0] %
2 Fases	[65...75] %	[35...45] %	[2,5...4] %

Quem trabalha com bagaços na zona do Alentejo, irá obter dos lagares da região bagaços com as características da extração do azeite com prensas de 2 fases. Para haver uma maior rentabilização deste, é necessário promover a eficiência da secagem, extração do óleo e minimizar o autoconsumo de bagaço extratado, que é utilizado como fonte energética para queima em caldeiras.

Água ruças

Em relação às águas ruças, o seu armazenamento altera a sua composição como resultado das fermentações aeróbias e anaeróbias dos vários compostos orgânicos. Isto faz com que apresentem um cheiro característico como resultado da presença de sulfureto de hidrogénio.

Têm uma grande carga orgânica consumindo oxigénio na sua degradação. Contém um pH ácido entre 4-5. Isto levanta uma problemática sobre a eliminação das mesmas, já que sem tratamento e eliminadas sem critério, provocam a destruição da fauna e flora locais.

Nos países mediterrânicos, os efluentes resultantes do processo de extração de azeite rondam os 30 milhões de m³/ano, em Portugal, este volume varia entre os 100 000 – 350 000 m³ anuais.

Na tabela 1.2 pode observar-se o volume de águas ruças produzido pelo sistema tradicional de prensas e pelos processos de extração contínuos. [7]

Assim, apesar de haver vantagem da extração contínua sobre a extração tradicional, o volume de águas ruças produzidos é ainda elevado, sendo necessário encontrar soluções que permitam um melhor aproveitamento deste resíduo. Cada vez mais tem sido realizada investigação para o aproveitamento dos compostos fenólicos presentes nas águas ruças. [8] [9]

Tabela 1.2 - Volume de água ruças produzido por sistema de extração de azeite

Processo de extração do azeite	Volume de águas ruças produzido
Extração por prensagem	0.5 – 0.8 m ³ / ton de azeitona processada

Quando não são dispensadas de uma forma correta, podem ter um impacto ambiental grave. Neste momento, podem ser eliminadas através do uso como rega de solos agrícolas e (despacho conjunto nº 626/2000, do MADRP e MAOT), em alternativa, pela evaporação em lagoas. [10]

A pasta de azeitona é descarçada nos lagares e nas unidades de extração de óleo de bagaço de azeitona e o caroço limpo é utilizado na produção de energia térmica.

As folhas da oliveira, apesar de constituírem um resíduo ainda muito subaproveitado, são ricas em mais de 40 compostos fenólicos de interesse, podendo no futuro ser desenvolvidas novas aplicações para as mesmas. [11]

1.4.1 Valorização do bagaço de azeitona

O bagaço de azeitona é composto pela polpa e caroço da azeitona. Em média cerca de 100 kg de azeitona produzem 15 kg de azeite, que são vendidos ao consumidor.

Num sistema de 2 fases, que é o mais comum e também aquele que produz o bagaço que é recebido na Casa Alta, para produzir esses 15 kg de azeite geram-se 80 kg de bagaço, com um teor de humidade superior a 60% (figura 1.9). [12]

Este bagaço húmido é vendido pelos lagares à unidade transformadora de bagaço, com um valor de teor de humidade médio de 70-75%. Deste, obtêm-se menos de 3% de óleo de bagaço de azeitona bruto que é exportado para refinarias e inserido na indústria alimentar junto do consumidor e 22% de bagaço extratado utilizado para queima na própria instalação e vendido como excedente para a produção de energia elétrica.

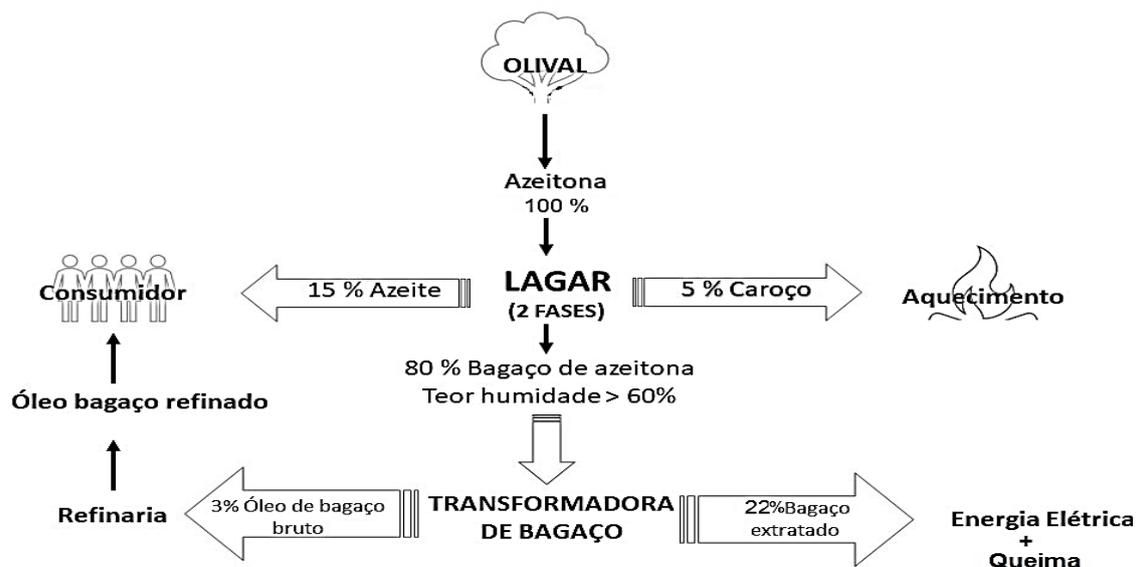


Figura 1.9 - Ciclo do olival

1.5 Composição química do bagaço de azeitona

As informações seguintes são relativas a um bagaço de azeitona húmido típico, obtido através de um sistema de centrifugação de 2 fases.

Gorduras – O teor de gordura do bagaço de azeitona obtido por sistema de centrifugação de duas fases costuma situar-se entre 3-4%. Varia consoante o método de cultivo da azeitona e o processo de extração do azeite. A maturação das azeitonas afeta o perfil de ácidos gordos mais comumente encontrado num bagaço deste tipo. De forma geral, o ácido gordo de maior concentração é o ácido oleico (68,3% - 73.3%), seguido pelo ácido palmítico (12,3 -13,6%) e finalmente, o linoleico (9.6 % - 11.9%). [13]

Hidratos de carbono – Os hidratos de carbono são compostos por açúcares simples e açúcares complexos. Em relação a estes compostos, a glucose é o principal açúcar solúvel presente na polpa da azeitona, com pequenas quantidades de outros açúcares. Dos polissacarídeos, ou açúcares complexos, destacam-se a hemicelulose, celulose e pectina. [14]

Compostos fenólicos – O azeite contém cerca de 2% de todo o conteúdo fenólico das azeitonas e os restantes 98% ficam no bagaço. O composto fenólico principal presente na azeitona é a oleuropeína, que em conjunto com outros compostos, e após o amadurecimento da fruta dá origem ao hidroxitirosol (HT) e outros compostos fenólicos como o tirosol (T), ácido cafeico, etc [15] Durante o processo de extração de azeite, na moenda, há destruição do fruto e mistura do conteúdo celular do fruto. Devido à presença de enzimas, há transformações que alteram a composição do bagaço de azeitona. Uma cadeia de reações produz mudanças na estrutura molecular da oleuropeína, levando ao surgimento de

hidroxitirosol, tirosol e seus derivados. A literatura indica que a maioria dos compostos fenólicos nos produtos da oliveira está presente sob a forma livre (75-90%) enquanto (10-25%) se encontra na forma ligada.

Na fase de decantação do azeite os compostos fenólicos são distribuídos pelas diferentes fases, no caso dos sistemas de centrifugação em 2 fases, como não há água residual, o bagaço é mais rico em compostos fenólicos do que um bagaço obtido em sistema de 3 fases. Maior composição de compostos fenólicos leva a uma maior resistência à auto-oxidação.

Outros compostos são ácidos orgânicos e inorgânicos e pigmentos como a clorofila e os carotenoides. [16]

1.6 Hidrólise

A hidrólise é uma reação química em meio aquoso, que envolve a quebra de uma ligação química numa molécula reagente por ação da água. Neste tipo de reação, um hidrogénio da molécula de água é transferido para um dos produtos, e o grupo OH é transferido para o outro produto. (figura 1.10)

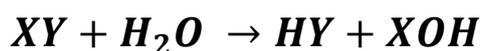


Figura 1.10 - Esquema da hidrólise

A hidrólise é uma reação catalítica e as principais formas de catálise conduzem à hidrólise ácida, básica ou enzimática.

Os óleos vegetais, como o azeite, são constituídos por triglicéridos, moléculas de triacilglicerol, ou seja, ésteres de três ácidos gordos e uma molécula de glicerol. Na presença de água e sob a atividade de uma lipase (enzima que funciona como catalisador), a ligação entre os ácidos gordos e o glicerol é quebrada. Como produto desta reação obtém-se ácidos gordos livres e monoacilglicerol, diacilglicerol ou glicerol, dependendo do grau de hidrólise. [17] A figura 1.11 ilustra as reações sucessivas de hidrólise enzimática que ocorrem numa molécula de triacilglicerol.

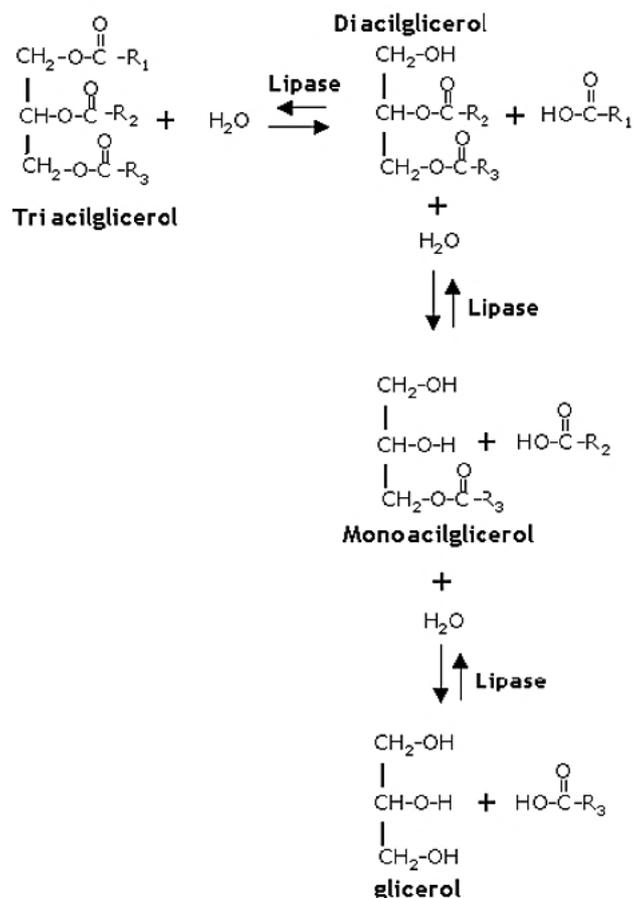


Figura 1.11 - Esquema da hidrólise enzimática [18]

Ao contrário da oxidação do óleo, que ocorre após a extração, a hidrólise ocorre no fruto ainda em contacto com a água. No caso do azeite, existe uma grande tendência para a hidrólise visto ser um fruto com muita quantidade de água. Assim, deve ser processada o mais rapidamente possível após a colheita. [17]

Um dos parâmetros de qualidade do azeite e do óleo de bagaço é o índice de acidez. No caso do óleo de bagaço de azeitona bruto, o teor de acidez mede-se em termos de concentração de ácido oleico. O ácido oleico, sob a forma de triglicérido faz parte das gorduras vegetais e animais incluídas na nossa dieta. Através da hidrólise enzimática, uma trioleína (triglicérido em que os três ácidos constituintes são ácido oleico), sob a acção de uma lípase e na presença de 3 moléculas de água, dá origem a uma molécula de glicerina e a 3 de ácido oleico (fig. 1.12).

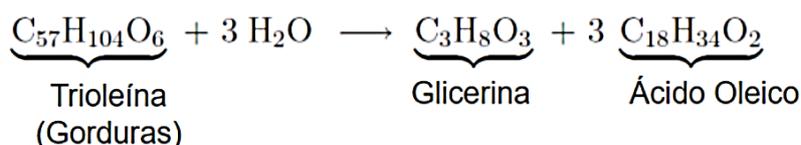


Figura 1.12 - Hidrólise da trioleína [19]

1.7 Transformação do bagaço de azeitona – Casa Alta

A Casa Alta tem como principal atividade a transformação de bagaço de azeitona húmido através de uma secagem, granulação e extração (figura 1.13).

Esta recebe bagaço húmido proveniente dos lagares e armazena-o em três charcas que tem para o efeito. Uma unidade secagem diminui a percentagem de humidade do bagaço húmido da qual o calor é obtido através da queima da biomassa (bagaço extratado) ou caroço de azeitona. Deste processo obtém-se o bagaço seco oleoso (BSO) que passa por uma transformação física, transformando-se numa massa granulada adequada para ser extraída.

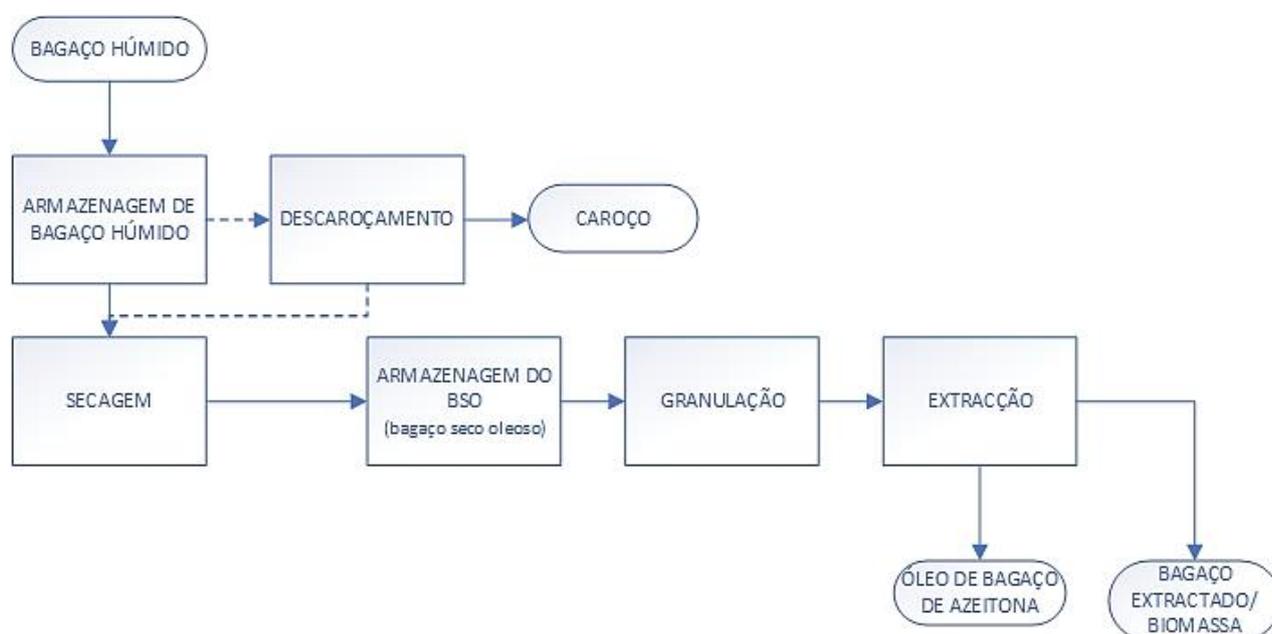


Figura 1.13 - Esquema geral das etapas da transformação de bagaço

Daqui o bagaço seco oleoso granulado (BSOG) segue para um processo de extração contínua por solvente. A extração é feita com hexano, um solvente orgânico no qual se vai dissolver o óleo presente no bagaço. O óleo extraído é armazenado nos tanques de óleo e a biomassa encaminhada para o armazém ou diretamente para os fornos.

1.7.1 Descrição do processo

Para um melhor entendimento do processo desde a transformação da matéria prima inicial do bagaço húmido até à obtenção dos produtos, óleo de bagaço de azeitona e biomassa e também para uma

compreensão mais elucidada das várias partes deste trabalho, é importante que haja uma descrição mais detalhada de todas as etapas do processo.

A fábrica transformadora de bagaço tem dois principais produtos, o óleo de bagaço que é posteriormente enviado para uma refinaria e bagaço extratado utilizado na própria fábrica para queima e produção de vapor, sendo o excedente vendido.

Como já foi mencionado antes, o bagaço é um subproduto da produção de azeite, sendo que chegam dos lagares milhares de toneladas anuais de bagaço húmido. A Casa Alta tem capacidade para receber até 200 000 toneladas, com uma composição média de 75% de água, 3% de gordura e 8% de caroço. O bagaço húmido é descarregado para uma das charcas consoante a disponibilidade de cada uma. Existem 4 charcas, as charcas diária, 1, e 2, que servem para o armazenamento da matéria-prima e a charca 3, que comporta o armazenamento e evaporação de água ruça, através de dispersores. Os camiões descarregam normalmente para a charca diária e uma vez que esta esteja cheia, o descarregamento é feito para as charcas 1 e 2. (figura 1.14) Todas as charcas estão interligadas e é importante fazer uma gestão da humidade do bagaço através da adição ou evaporação de água, garantindo que os sem-fins que puxam o bagaço para a etapa seguinte funcionam de forma ótima.

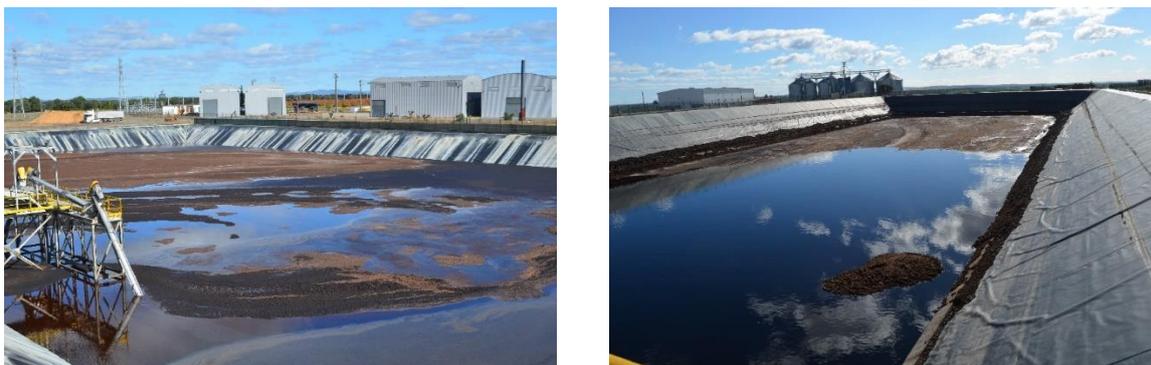


Figura 1.14 - Charcas 1 e 2

De seguida, o BH pode passar por descaroçadoras que removem todos os caroços com tamanho maior ou igual a 3mm, o que equivale a cerca de 1 ton/h de caroço que também é utilizado para queima. Nem sempre se opta por descaroçar porque é um processo com um grande gasto energético que muitas vezes devido ao teor de caroço reduzido presente na matéria-prima e ao desgaste que o caroço causa nos equipamentos. Também é de salientar que o bagaço húmido que chega à casa alta já passou por um processo de descaroçamento nos lagares.

O bagaço é então dirigido para a secagem onde dois secadores evaporam cerca de 20 ton/h de água, obtendo-se bagaço seco oleoso (BSO) com um valor de humidade que diminui de 75% para aproximadamente 8%. Os secadores são compostos por fornos que queimam biomassa (bagaço extratado) e cuja temperatura medida no início dos secadores sobe até aos 500°C. (figura 1.15) Os gases

quentes formados na queima da biomassa, percorrem os tubos com a ajuda de ventiladores, onde entram em contacto com o bagaço húmido secando-o até se obter aproximadamente 8% de humidade. Parte do bagaço seco retorna para o secador para ser misturado com o bagaço húmido, sendo que o restante segue para a próxima etapa.

Após a secagem o BSO passa por um separador de metais (magneto) e por um crivo que retiram respetivamente, metais e pedras ou outros resíduos maiores que possam estar presentes na mistura de BSO. Esta etapa termina com a transformação física do material oleoso em *pellets* (cujo o diâmetro pode variar) em conjunto com a adição de vapor que faz com que o material se torne mais elástico.



Figura 1.15 - Secador 2

A adição de vapor comporta um aumento da temperatura durante o processo, e assim, antes de seguir para a próxima secção o bagaço seco oleoso granulado (BSOG) passa por um arrefecedor. Aqui o material granulado é arrefecido com ar frio, de forma a endurecer as pellets para que sejam menos deformáveis durante o processo de extração. O BSOG que segue para a extração tem cerca de 8% de humidade.

O BSOG segue para a extratora onde é distribuído ao longo de um tapete rolante e lavado com hexano em contra corrente, onde o hexano mais puro cai sobre o bagaço menos oleoso, através de chuveiros presentes no topo da extratora, obtendo-se duas correntes de saída, bagaço extratado não oleoso (BE) embebido em hexano e uma mistura de óleo e hexano. (figura 1.16)

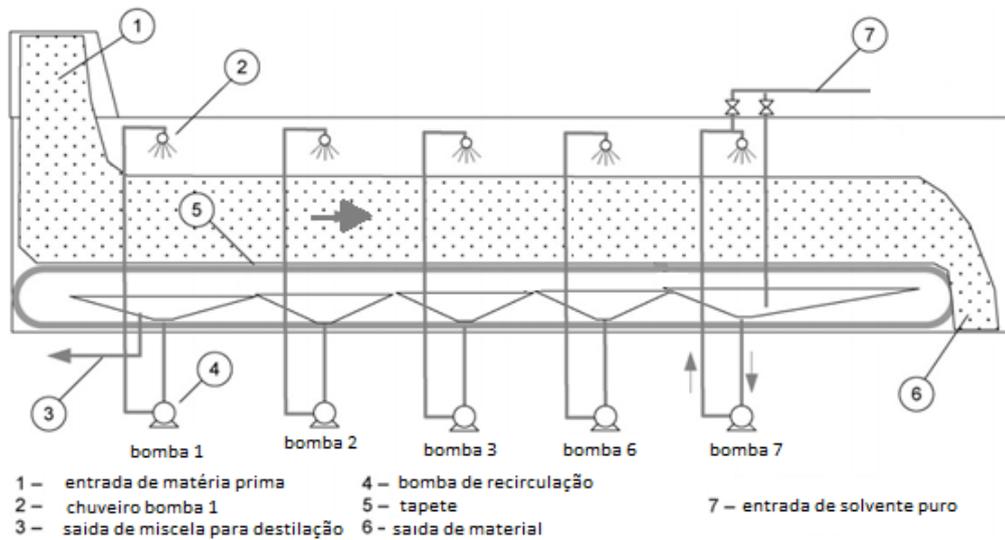


Figura 1.16 - Esquema de uma extratora em contracorrente

O bagaço extratado segue para a dessolventização e a miscela (óleo e hexano) é direcionada para a destilação (fig. 1.17).

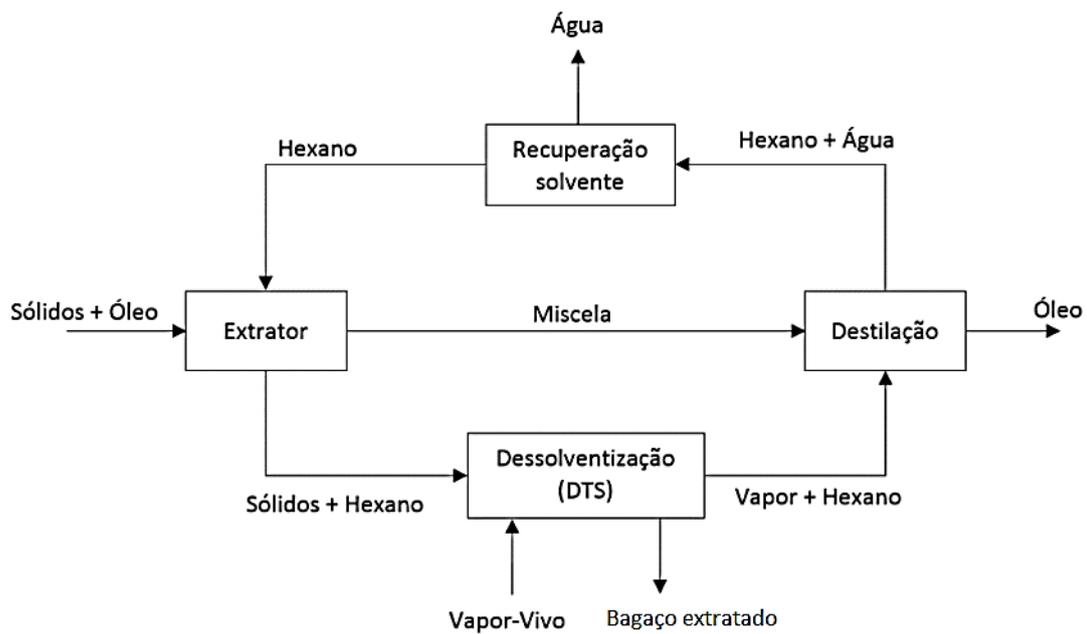


Figura 1.17 - Esquema do processo de extração

Dessolventização

O bagaço extratado (BE) é alimentado ao topo do dessolventizador-tostador (DT) proveniente da extratora com cerca de 25-35% de hexano. O DT é equipamento cilíndrico vertical composto por dez andares, que contém três secções: dessolventização, secagem e arrefecimento e cada secção possui pratos perfurados. (figura 1.18)

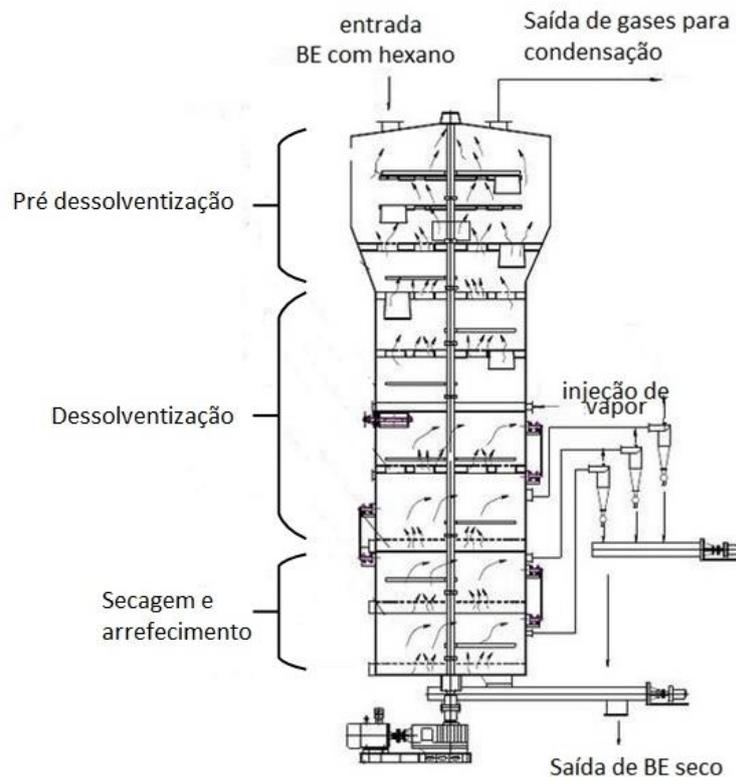


Figura 1.18 - Ilustração de um DT e etapas da dessolventização (adaptado de [20])

Dos pratos 1 ao 3 tem-se uma pré-dessolventização, em que o calor é transferido para os sólidos através da condução, em contato com os pratos quentes (vapor indireto), este aumento da temperatura remove 15 a 25 % do solvente. O material sólido movimenta-se de cima para baixo, e passa de um andar para outro através de eclusas (figura 1.19) que abrem ou fecham de acordo com o nível de sólidos pretendidos no prato. [21]



Figura 1.19 - Válvula eclusa, da esquerda para a direita, ilustração de um corte lateral, equipamento visto por fora [22] [23]

A estrutura dos pratos permite que os gases ascendentes passem à volta do material sólido sem contactar com o leito.

Dos pratos 4 ao 7 ocorre a dessolventização, nestes pratos perfurados há passagem de vapor-vivo pelo leito e também aquecimento indireto. De forma análoga aos pratos anteriores, estes contêm eclusas que permitem a passagem do material sólido para o prato seguinte. Nesta secção remove-se de 75-85% do solvente. O primeiro prato da dessolventização é crítico pois a presença do vapor direto provoca um aumento da humidade que se mistura com o solvente, diminuindo a sua temperatura de ebulição. Isto leva a uma diminuição da taxa de evaporação do hexano. Para minimizar este problema, deve manter-se uma camada de sólidos controlada e uma boa distribuição do vapor.

Nos últimos dois pratos há uma secagem e arrefecimento do BE, isto é conseguido através de ar que é injetado no prato 10 e ao subir pelo equipamento, ainda quente, para o prato 9 aquece e cria uma atmosfera propícia à secagem do material. Este material desce para o prato 10 já seco, onde através do contacto com o ar é arrefecido. No fundo do DT obtém-se BE seco que é direcionado para o armazém ou usado diretamente nos fornos de secagem e para a produção de vapor na caldeira.

Os vapores de hexano, vaporizado ao longo do DT, e vapores de água são recolhidos no topo do equipamento e enviados para o *washer* onde são lavados para retirar quaisquer resíduos de pó que possam conter. Após esta lavagem são enviados para a secção de recuperação de solvente.

O ar que é utilizado nos pratos 9 e 10 para secar e arrefecer o BE, passa pelos ciclones para que possam ser removidos resíduos de pó antes de ser libertado para a atmosfera.

Destilação e recuperação de solvente

O objetivo principal desta secção é obter óleo de bagaço bruto sem hexano, sendo que para isso é feita uma destilação a vácuo que remove o hexano. Todo o hexano evaporado na destilação é condensado,

sendo separado da água por ação da densidade num decantador (florentino). O hexano recuperado é reutilizado e enviado para a extratora. Na figura 1.20 pode observar-se um esquema simples da secção de destilação.

Primeiro a mistura de óleo e hexano é bombeada para o economizador E30201, onde se utiliza o calor latente dos gases que vêm do toaster para evaporar o hexano, concentrando o óleo de 20% para 70%.

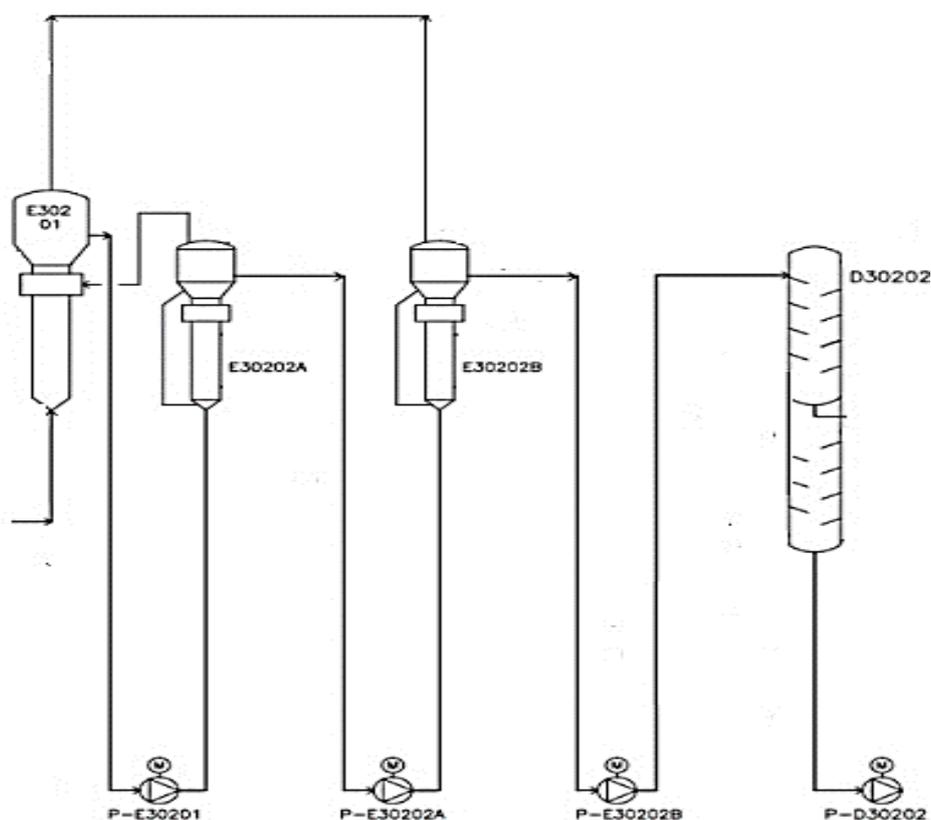


Figura 1.20 - Esquema dos equipamentos da secção de destilação

Os gases resultantes da evaporação saem pelo topo e são direcionados para a secção de condensação.

O óleo, ainda com resíduos de hexano, segue para os dois evaporadores (E30202A e E30202B) consecutivos que agem como permutadores e cuja a ação de vapor promove a evaporação dos gases voláteis. Após a passagem por estes dois equipamentos há recuperação de 99% do solvente.

Antes de ser armazenado, o óleo que ainda contém cerca de 1% de hexano passa numa coluna de *stripping*, onde se injeta vapor em contra corrente. Sob a ação do vapor direto, quase todo o hexano é destilado, por arrastamento e evaporação, obtendo-se óleo de bagaço de azeitona bruto com menos de 100 ppm de hexano. O óleo de bagaço de azeitona é arrefecido com água fria e armazenado em tanques.

Secção de condensação

Nesta secção ocorre a separação dos gases não condensáveis dos vapores de hexano e água residual do processo. Os vapores de hexano passam pelos condensadores que se encontram sob um ligeiro vácuo (1-2mbar), para impedir possíveis fugas de hexano e por força da gravidade seguem para o tanque de decantação, que sob a ação da densidade separa a água e o hexano. O hexano recuperado é reutilizado na extratora.

Recuperação final de solvente – absorção e dessorção

Nesta secção os gases contaminados que não condensaram no sistema de condensação vão ser absorvidos em óleo mineral a baixa temperatura, numa coluna de absorção. Posteriormente, o óleo com hexano passa por uma coluna de dessorção a alta temperatura.

Na figura 1.21 pode observar-se um esquema das duas colunas e permutadores utilizados nesta secção.

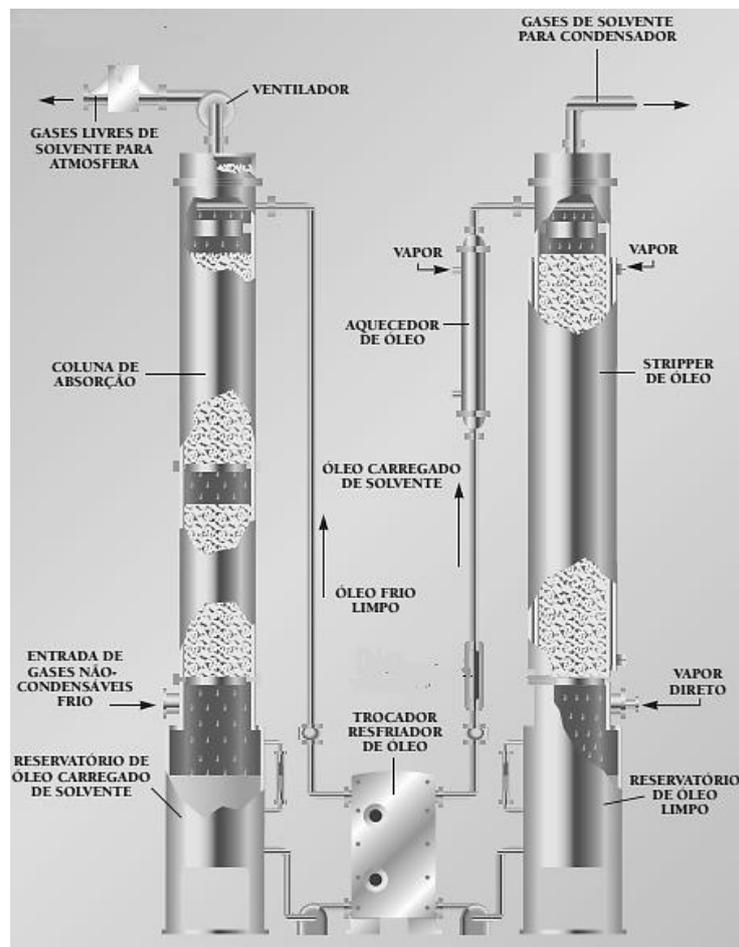


Figura 1.21 - Imagem descritiva dos equipamentos presentes na secção de absorção e dessorção [24]

Primeiramente, os gases passam numa torre de lavagem em contracorrente com água refrigerada para favorecer a condensação do solvente. (não ilustrado na figura) De seguida, a corrente gasosa entra numa coluna de absorção em contracorrente com o óleo mineral frio que absorve os resíduos de hexano. Os gases restantes saem para a atmosfera. O óleo mineral impregnado de hexano é recuperado na base da coluna e passa num permutador que o aquece, através do calor proveniente do óleo que sai da coluna de dessorção. Passa ainda por um processo de aquecimento com injeção de vapor direto, que evapora todo o hexano que possa estar presente e que segue para a secção de condensação.

O óleo mineral que sai da coluna de dessorção é arrefecido e reciclado para a coluna de absorção.

Utilidades

As utilidades utilizadas são o azoto, ar comprimido, vapor e água toda comuns aos processos de granulação e extração excetuando o azoto que é somente utilizado na extração.

O azoto serve para controlo da atmosfera no extrator assegurando uma atmosfera inerte, visto que o hexano tem associado um elevado risco de explosão. O vapor de água utilizado nos permutadores para aumentar a temperatura dos equipamentos e gerar vácuo na unidade é gerado através da caldeira que aproveita o calor da queima do bagaço extratado e a água, utilizada como arrefecedor nos condensadores, circula em circuito fechado, onde após passar pelos condensadores é arrefecida na torre de refrigeração e retorna de novo para a unidade.

1.8 Extração

A preparação do BSO para a extração, neste caso, implica uma secagem e granulação. O objetivo principal da preparação é dar uma forma ao material que seja adequada para promover uma boa eficiência de extração, defeito de moagem baixo e um óleo bruto extraído de alta qualidade mantendo baixos os custos de produção. Assim, a eficiência do processo de preparação do material dita em grande parte a eficiência da extração. Desta forma é pertinente, analisar os fatores que promovem uma boa granulação da amostra. É de realçar ainda que para que o processo de granulação seja eficiente temos que operar com um material seco, com humidade entre 6-10% (conforme a tecnologia de granulação) e neste caso é crucial a etapa de secagem que o antecede. [25]

1.8.1 Preparação do BSO para extração – granulação

Os principais objetivos da granulação são:

- Fazer uma compactação mecânica por prensagem de forma a criar uma estrutura coesa que não se desfaça dentro da câmara da extratora;

- Dar forma ao material para promover a saída do óleo formando um caminho de fácil acesso para o solvente;
- Dar forma ao material para favorecer a percolação do solvente através de uma cama de material preparado dentro da extratora;

Para que haja uma boa eficiência de extração:

- Os caminhos através dos quais ocorre a dissolução devem ser o mais curtos possível, isto é, moendo o material o mais finamente possível. No entanto, o processo de extração assenta sobre o princípio da percolação, e a forma do material deve ser tal que permita uma boa percolação do solvente;
- Após a preparação, as pellets devem ser suficientemente resistentes para manter a sua forma quando lavadas com hexano dentro da extratora, mas permeáveis o suficiente para permitir uma penetração do solvente na sua estrutura.
- O defeito de moagem deve ser baixo. O defeito de moagem mede a eficácia da preparação do material antes da extração, ou seja, determina qual o teor de gordura que não pode ser extraído devido à forma como o material foi preparado. O seu princípio básico consiste em extrair o material preparado, triturar finamente a amostra e refazer a extração. A quantidade de óleo extraída da segunda vez é uma medida do óleo residual que fica nas pellets em vez de ser extraído em conjunto com a miscela. [25]

Fatores que afetam a granulação

O propósito de granular um material é transformar um material que é na maior parte das vezes um pó fino de difícil manuseamento, em partículas maiores através da ação da humidade, vapor e pressão. Partículas maiores são mais fáceis de manusear e geralmente resultam em maior eficiência de extração. [26]

Pellets de alta qualidade podem ser definidas como um material que consegue resistir a um uso repetido, que pode ocorrer durante o transporte, armazenamento e movimentação nos tapetes de alimentação, sem a formação excessiva de finos e sem se partirem.

Caudal de vapor – O vapor aumenta a humidade da amostra levando a uma maior adesão das partículas. É o elemento mais importante na obtenção de pellets de elevada qualidade a custos de produção baixos. Assim, a temperatura de vapor e o tempo durante o qual o material lhe está exposto, têm uma grande influência na qualidade final das *pellets*. A temperatura de vapor não deve ser mais alta que 80°C, e apesar de 30 segundos sob a ação de vapor serem suficientes para criar pellets de boa

qualidade, estas podem ser sujeitas a um tratamento com vapor até 4 minutos para promover o processo de caramelização.

Quando a composição da amostra na alimentação contém açúcar, a temperaturas acima dos 120 °C pode ocorrer caramelização, que é o processo de perda de água da molécula de açúcar. Apesar de promover a coesão da amostra, pode fazer com que a granuladora entupa. No caso do bagaço, como é uma matéria com elevado teor de gordura, este serve como lubrificante minimizando possíveis ameaças. [27]

Composição da amostra a granular - A composição da amostra afeta a qualidade das pellets. Uma grande quantidade óleo na amostra a granular, tem um efeito adverso. O óleo presente na amostra, cobre as partículas e impede uma boa penetração do vapor.

Tamanho das partículas na alimentação – Um menor tamanho das partículas na alimentação faz com que o vapor penetre as partículas mais até ao seu centro mais facilmente, fazendo com que fiquem mais elásticas. Com partículas maiores, o vapor muitas vezes não consegue penetrar totalmente na partícula, deixando o centro seco. (fig. 1.22)

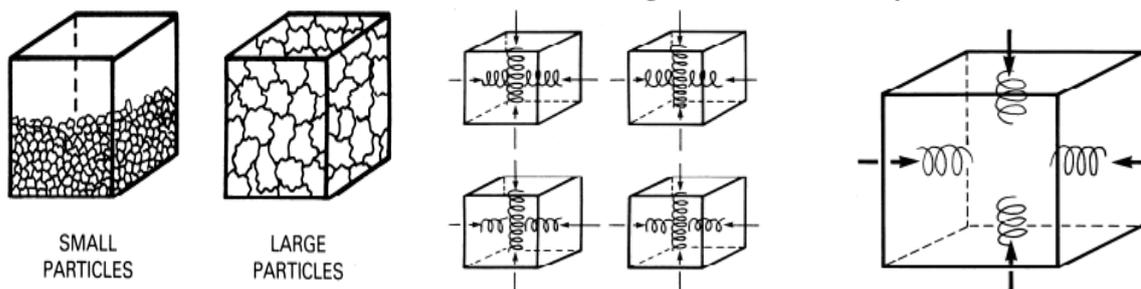


Figura 1.22- Da esquerda para a direita. Uma pré moagem antes da granulação forma partículas mais compactas; Partículas mais pequenas permitem uma melhor penetração do vapor até ao seu centro VS partículas grandes [28]

Pelo facto de o vapor não conseguir chegar ao centro de partículas demasiado grandes, as *pellets* formadas serão mais quebradiças. (fig. 1.23)

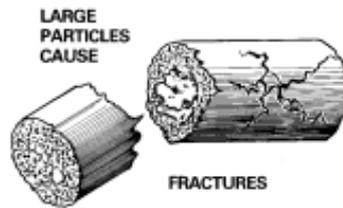


Figura 1.23 - Partículas grandes formam pellets mais quebradiças e com mais tendência para formarem fraturas. [28]

Com a redução do tamanho de partículas na alimentação há:

- Melhor qualidade de pellet;
- Caudal de produção mais elevado;
- Maior densidade volumétrica;
- Potência de processo melhorada;
- Maior durabilidade da matriz;

Teor de humidade – A adição de humidade na alimentação pode ser necessária para produzir pellets de alta qualidade, principalmente se o material tiver tempo de a absorver. Ao adicionar água, esta funciona como um agente ligante, promovendo uma boa compactação e coesão das partículas.

Duração do arrefecimento - Após a granulagem, a temperatura das pellets está entre 70-90°C e a humidade entre 15-17%. O arrefecimento baixa a temperatura para cerca de 8°C acima da temperatura ambiente e a humidade para cerca de 12%. Um arrefecimento rápido, leva à remoção de maior quantidade de humidade e calor da superfície das pellets do que do seu interior e o resultado são pellets quebradiças. Por outro lado, um arrefecimento demorado, leva a pellets muito secas e demasiado resistentes à abrasão. [29]

1.8.2 Processo de extração

A extração é um processo no qual se insere um solvente de forma a promover a remoção de um componente de uma mistura seja para o obter num estado mais puro por constituir o produto objeto do processo, seja por corresponder a uma impureza da alimentação que é necessário eliminar. O solvente adicionado deve ser imiscível com o diluente da alimentação de forma a permitir a separação, quanto maior a diferença de solubilidade mais fácil é a separação. A mistura em questão pode ser sólida ou

líquida, no caso do processo de extração de óleo de bagaço e de outros óleos vegetais observa-se o primeiro.

Os principais fenómenos físicos que ocorrem no processo de extração de óleo com solvente são a percolação e a drenagem. A drenagem consiste na passagem de um líquido através de um sólido e a percolação envolve a extração de componentes solúveis, devido à passagem do solvente através de um material poroso. [30]

A extração ocorre na extratora, pelo método de percolação, o solvente passa pelo interior das *pellets* dissolvendo o óleo e transportando-o para o seu exterior por efeito da diferença de concentrações. Forma-se assim uma mistura de hexano e óleo, denominada de miscela.

O princípio da extratora é atingir sucessivos equilíbrios entre a concentração de óleo no interior e exterior das *pellets*. O hexano é adicionado puro no final da extratora e chove sobre a camada de sólidos, circulando em contracorrente e ficando cada vez mais concentrado em óleo. Na figura 1.16 pode-se observar um esquema da extratora parecida com a existente na Casa Alta.

Na extração sólido-líquido os componentes solúveis num sólido vão ser separados por contacto com um solvente líquido, geralmente o material solúvel é o produto de interesse e o sólido o resíduo. Este processo envolve:

- Contacto direto entre o sólido e solvente;
- Separação da solução líquida e do sólido extratado;
- Separação do solvente do produto de interesse seguido de purificação do produto;
- Recuperação do solvente do sólido húmido;

No caso da extração do óleo de bagaço de azeitona temos extração contínua por lavagem com solvente orgânico, nomeadamente hexano, num leito fixo em que o solvente percola através do sólido.

Em laboratório para mimetizar uma extração sólido líquido de escala industrial faz-se normalmente uma extração utilizando um extrator de soxhlet.

Fatores que contribuem para a otimização da extração em ambiente industrial

Espera-se que um extrator seja mecanicamente resistente de forma a operar um ano sem manutenção, que esta operação seja simples e automática e que o equipamento consiga obter um BE com a menor percentagem de matéria gorda possível.

Os parâmetros mais importantes do processo de extração são:

Temperatura de extração – Uma temperatura elevada favorece o processo de extração diminuindo a viscosidade da mistura de óleo e hexano fazendo com que seja mais fácil extrair o óleo do seu interior para a miscela. O aumento da temperatura aumenta a solubilidade do óleo no hexano, promovendo a passagem do mesmo da fase sólida para a fase líquida. (figura 1.24) No entanto, deve ter-se em atenção que não se deve trabalhar com temperaturas que ultrapassem os 60°C demasiado perto da temperatura de ebulição do hexano, pois isto pode levar a uma evaporação excessiva e consequente sobrepressurização do sistema, aumentando o risco de explosividade e perdas de solvente.

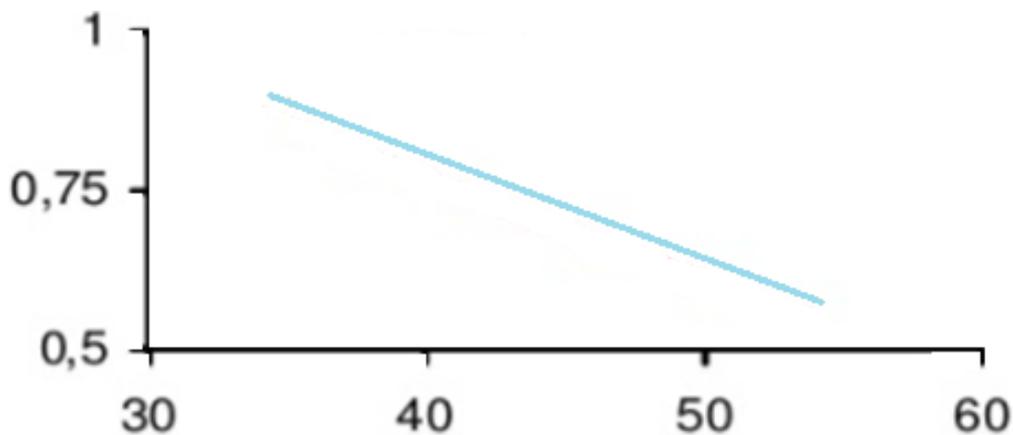


Figura 1.24 – Matéria gorda residual (%) VS temperatura de extração (°C) (adaptado de [31])

Tempo de contacto entre o solvente e o BSOG – O tempo de contacto é o tempo durante o qual o BSOG está submerso na miscela. É importante maximizar o tempo de contacto entre o solvente e a miscela, de forma a que a extração atinja o equilíbrio. (figura 1.25) Para isto, deve manter-se um tempo de contacto constante em todas as etapas do processo, sendo que quanto maior for a temperatura dentro da extratora menor será o tempo de contacto necessário para se atingir o equilíbrio.

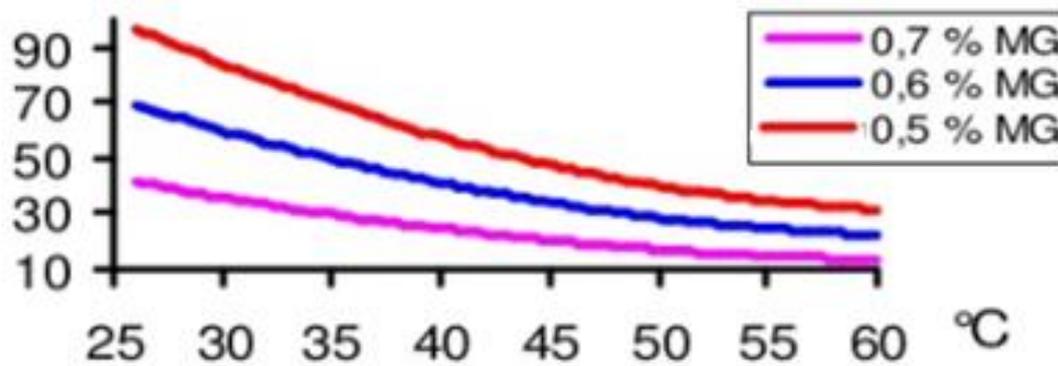


Figura 1.25 - Tempo de extração (min) VS temperatura de extração (°C), diferentes % de matéria gorda residual [31]

Drenagem da miscela e Percolação – São os fenômenos que mais controlam a extração e representam a facilidade com que o solvente passa através do sólido e a quantidade de miscela capaz de atravessar o leito do material. (figura 1.26) Neste caso, há 3 fatores que afetam a drenagem e percolação:

- Permeabilidade do leito - A preparação do material, neste caso a granulação e o tamanho de pellet escolhido, tem um papel indispensável pois é um fator que vai afetar a etapa de dissolução, se a estrutura da matriz do leito for demasiado porosa o solvente vai-se difundir rápido demais havendo dissolução do soluto e com uma matriz compacta não há dissolução do soluto porque o solvente não se difunde.
- Existência de finos – A existência de finos na no leito, promove a existência de caminhos preferenciais do solvente e para além disso, pode levar a um efeito de sedimentação no fundo da extratora, provocando entupimento. Caso sejam transportados por arraste para a secção de destilação podem ainda bloquear os equipamentos e dificultar o resto do processo.
- Altura do leito - Quanto menor for a espessura da camada de bagaço no extrator, menor será o tempo de contacto necessário para atingir o equilíbrio. A altura de BSO presente no extrator pode variar consoante a produção desejada.

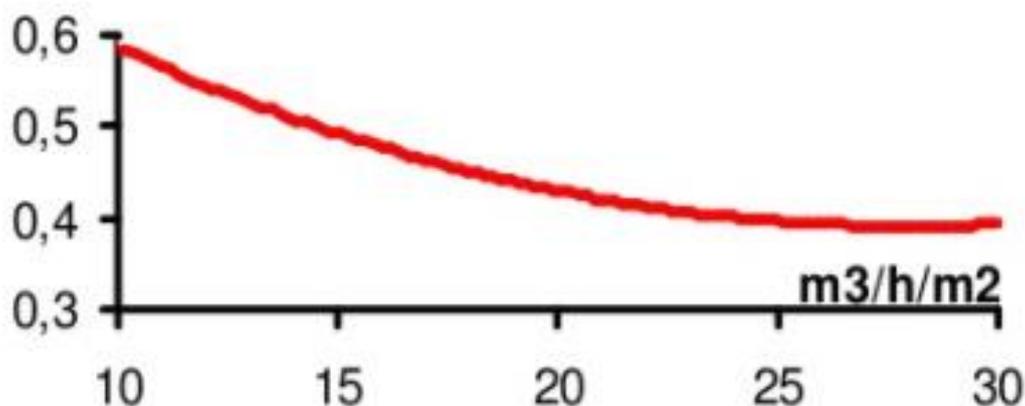


Figura 1.26 - Matéria gorda residual (%) VS velocidade de percolação (m³/h/m²)

Teor de humidade na alimentação – O teor de humidade é um fator importante ao longo de todo o processo de extração. O aumento da humidade favorece o processo de hidrólise e consequentemente o aumento de ácidos gordos livres no óleo extratado. Com teores de humidade elevados as proteínas presentes na amostra incham impedindo a passagem do solvente para dentro da amostra e dificulta também a percolação ao longo leito, visto que o hexano e a água são imiscíveis.

Se a humidade for baixa, os sólidos perdem plasticidade e ficam frágeis e com tendência a formar finos, o que prejudica a percolação e a drenagem.

1.8.3 Método de extração em laboratório – Método de Soxhlet

O método de soxhlet foi inventado em 1879 por Franz von Soxhlet e foi idealizado para a extração de lípidos de amostras no estado sólido. Este método é utilizado quando o composto a ser extraído tem uma solubilidade limitada num determinado solvente e as suas impurezas são insolúveis no mesmo. Aplicações da extração de soxhlet incluem testes alimentares, produção de biodiesel e análise ambiental de solos, lamas e resíduos.

Tem a vantagem de ser uma operação que utiliza uma pequena quantidade de solvente, que é reciclada, para uma grande quantidade de composto, assim em vez de se recorrer a várias passagens com porções de solvente aquecido pela amostra, a pequena porção de solvente, passa várias vezes pela amostra, obtendo-se uma amostra mais concentrada do que se se utilizassem grandes quantidades de solvente.

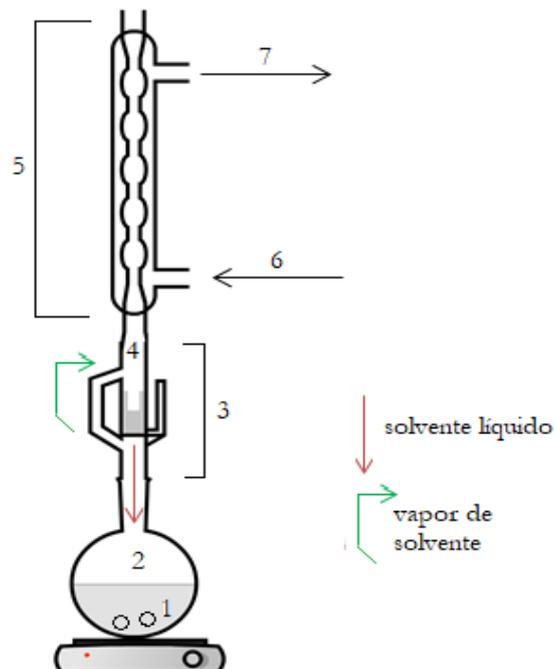


Figura 1.27 - Legenda de esquemática de uma extração com Soxhlet: 1. Pérolas de vidro (reguladores de ebulição); 2. Balão de destilação; 3. Extrator de Soxhlet; 4. Câmara do cartucho; 5. Condensador de Allihn; 6. Entrada de água; 7. Saída de água;

Após a montagem, o solvente é aquecido iniciando-se o processo de refluxo do solvente. O vapor do solvente passa por um braço de destilação e enche a câmara onde se encontra o cartucho com o material sólido. O condensador assegura que todo o vapor arrefece, condensa e desce para a câmara central do Soxhlet, que o vai acumulando.

Os lípidos que se pretendem extrair vão-se dissolvendo no solvente quente.

No momento em que quase todo o espaço da câmara central se encontra preenchido pelo solvente, esta é esvaziada pelo sifão. O solvente volta para o balão de destilação, completando o ciclo da extração. Este ciclo é repetido várias vezes, por várias horas, consoante a quantidade de composto necessária e a facilidade com que este é extraído, devendo o solvente estar transparente na fase final da extração.

Durante cada ciclo, uma porção de composto não-volátil dissolve-se no solvente. Após várias passagens do solvente pelo material sólido, o composto é concentrado no balão de destilação.

Após a extração, o solvente é removido, normalmente por recurso a um evaporador rotativo ou recuperado na câmara central do Soxhlet (já sem o cartucho) para posterior reaproveitamento. A porção não solúvel do sólido mantém-se no cartucho, sendo depois descartada. [32]

2 Materiais e métodos

Este capítulo descreve os materiais, solventes e procedimentos experimentais utilizados ao longo do estudo da otimização da secagem (subcapítulo 3.1), otimização da extração (subcapítulo 3.2) e influência do tempo de armazenagem no aumento do teor de acidez (subcapítulo 3.3).

2.1 Amostras

Ao longo desta tese foram recolhidas amostras de vários pontos de forma a englobar os diferentes tipos de bagaço existentes ao longo do processo. Um esquema dos vários pontos de amostragem encontra-se na figura 2.1. As amostras foram recolhidas todos os dias de 2 em 2 horas para cada ponto de amostragem e todas estas são juntas obtendo-se uma amostra diária representativa para cada ponto. Estas amostras foram utilizadas nos estudos dos subcapítulos acima descritos.

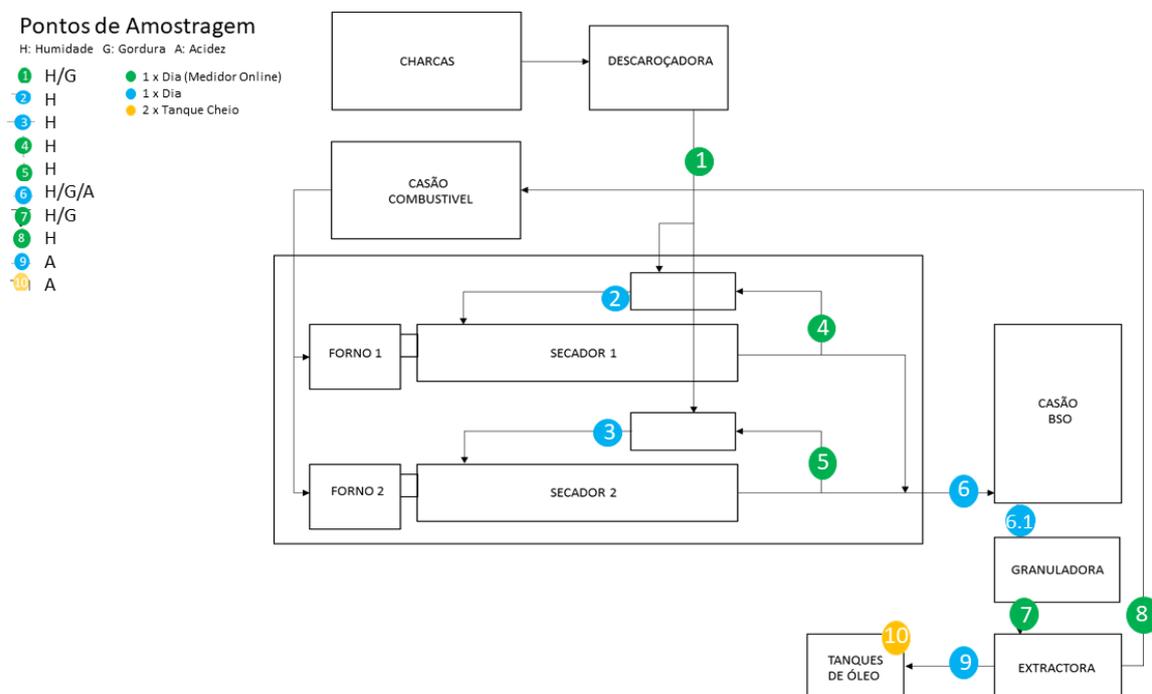


Figura 2.1 - Mapa indicativo dos pontos de amostragem

Os pontos de amostragem da figura 2.1 são caracterizados na Tabela 2.1. São apresentadas as gamas de humidade e gordura médios para cada ponto de amostragem

Tabela 2.1 - Identificação das amostras de bagaço e valores típicos de humidade e gordura

Nomenclatura	Referência *	Descrição do ponto de amostragem	% Gordura esperada	% Humidade esperada
BH	1	Entrada do bagaço húmido para os secadores.	2.5-3.5%	65-77%
BHMIX	2, 3	Bagaço húmido à entrada dos secadores após mistura com material de retorno.	7-8%	30-35%
BSO	4, 5, 6	Bagaço seco oleoso à saída dos secadores e do armazém de BSO.	12-14%	6-10%
GRAN	8	Bagaço seco oleoso granulado à entrada da extratora.	12-14%	6-8%
BE	7	Bagaço extratado não oleoso à entrada do armazém combustível.	<1%	10-13%
ÓLEOBAG	9 e 10	Óleo de bagaço de azeitona nos tanques de óleo e à saída da extratora.	NÃO APLICÁVEL	NÃO APLICÁVEL

*Referente à figura 2.1

Na figura 2.2 podem observar-se fotografias representativas de cada ponto de amostragem.



Figura 2.2 - Vários pontos de amostragem. Da esquerda para a direita - BH, BHMIX, BSO, GRAN, BE e ÓLEOBAG

2.2 Solventes

2.2.1 n-Hexano

O solvente usado para fazer as extrações de soxhlet em laboratório foi o hexano, número CAS 104373. O fabricante do que foi usado em laboratório é a LABCHEM, com uma pureza de 98% e o número de identificação do fabricante é o 7701060-0100.

2.3 Material

2.3.1 Analisador de humidade de halogéneo HE 53

O analisador de humidade (figura 2.3) é formado por uma balança e uma unidade de aquecimento.



Figura 2.3 – Analisador de humidade de halogéneo HE53 [33]

De forma a medir o teor de humidade presente na amostra, o peso inicial é registado e um radiador de halogéneo aquece e vai secando a amostra ao mesmo tempo que a balança integrada a vai pesando. Quando o peso da amostra deixa de sofrer alterações na quarta casa decimal, a unidade de aquecimento desliga-se e o teor de humidade é calculado. A perda de peso ao longo do tempo, devido à perda de humidade, é utilizada para fazer o cálculo.

A amostra absorve radiação infravermelha do aquecedor de halogéneo e como resultado aquece mais rapidamente do que numa estufa em que é aquecida somente através da convecção. [33]

2.4 Procedimentos experimentais

Neste capítulo vão-se abordar os procedimentos utilizados para determinar os teores de humidade, gordura e acidez dos diferentes tipos de bagaço estudados. Na tabela 2.2, e de acordo com a nomenclatura da tabela 2.1, estão os estudos que foram ou não feitos para cada uma das amostras.

Tabela 2.2 - Procedimentos aplicados a cada uma das amostras de bagaço

Tipo de amostra	Teor de humidade	Teor de gordura	Teor de acidez
BH	✓	✓	✓
BHMIX	✓	✗	✗
BSO	✓	✓	✓
GRAN	✗	✓	✗
BE	✓	✓	✗
ÓLEOBAG	✗	✗	✗

2.4.1 Teor de humidade no bagaço de azeitona

A determinação do teor de humidade ao longo do tempo foi feita recorrendo ao procedimento experimental a seguir descrito.

Materiais:

- Estufa universal memmert UF75;
- Cápsulas de alumínio Alu-Schale de 125mL;
- Balança analítica mettler toledo ME204;
- Exsicador;

Procedimento experimental:

1. Pesou-se a cápsula vazia e registou-se o seu peso;
2. Colocaram-se na cápsula 100g para o BH, 30g para o BHMIX e 20g para BSO e BE;
3. Colocou-se a cápsula com a amostra na estufa a $103\pm 2^{\circ}\text{C}$;

4. Retirou-se a amostra de a hora a hora, para BH e BE e de 3 em 3 horas para BHMIX e BSO até perfazer um tempo de 16 horas;
5. Cada vez que se retirou a amostra da estufa, deixou-se arrefecer a cápsula no exsiccador durante 15 minutos;
6. Pesou-se a cápsula com a amostra e registou-se o seu peso;
7. Determinou-se o teor de humidade expresso em percentagem a partir da fórmula:

$$\text{Teor de humidade} = [((CA - C))/A] \times 100 \quad (2.1)$$

Este procedimento executou-se em duplicado, sendo que a diferença entre os resultados das duas determinações nunca excedeu os 5% de variação de forma a diminuir a incerteza dos resultados, caso contrário o procedimento foi repetido.

2.4.2 Teor de gordura no bagaço de azeitona

A determinação do teor de gordura ao longo do tempo foi feita recorrendo ao procedimento experimental a seguir descrito.

Materiais e reagentes:

- Hexano;
- Pérolas de vidro (reguladores de ebulição);
- Aparelho extrator de Soxhlet (refrigerante, extrator e extração com capacidade de 250 cm³) (figura 1.26);
- Manta térmica electrothermal EME6;
- Balança analítica mettler toledo ME204;
- Estufa de secagem, com aquecimento regulável para uma temperatura de 103±2°C;
- Papel de filtro, filter-lab de 210 mm;
- Algodão hidrófilo;
- 10 Balões de fundo plano;

Procedimento experimental:

Assumindo que a amostra já foi previamente seca e/ou que possui 10% ou menos de humidade.

A extração foi feita durante 7 horas, trocando de balão de 15 em 15 minutos durante a primeira hora e meia, de 30 em 30 minutos durante a segunda hora e meia e por fim durante 4 horas contínuas. Assim, foram necessários, 6 balões para a primeira hora e meia, 3 para segunda e 1 para as últimas 4 horas de extração.

1. Pesaram-se dez balões com 3 pérolas de vidro cada;
2. Colocaram-se cerca de 40g de amostra num cartucho de papel de filtro com algodão previamente colocado no fundo;
3. Cobriu-se o cartucho com algodão e fechá-lo;
4. Acoplou-se o balão ao extrator e colocou-se o cartucho dentro do extrator (que deve ficar abaixo da curvatura do sifão);
5. Deitaram-se aproximadamente 300 ml de hexano pelo extrator;
6. Montou-se o aparelho de extração, e colocou-se na manta elétrica a uma temperatura de 58-62°C;
7. Retirou-se o cartucho do extrator quando se atingiu o tempo final da extração e quando a câmara do soxhlet estava sem hexano;
8. Voltou-se a montar o aparelho de extração a fim de se proceder à recuperação do hexano;
9. Desmontou-se cuidadosamente o aparelho de extração e verteu-se o hexano para um gobelé e recuperou-se o máximo de hexano possível;
10. Colocou-se o balão na estufa a 103°C durante pelo menos uma hora de forma a evaporar resíduos de hexano;
11. Arrefeceram-se os balões no exsiccador durante 30 min;
12. Pesaram-se os balões e registou-se o seu peso;
13. Determinou-se o teor de gordura na matéria total expresso em percentagem a partir da fórmula 2.2.

$$\text{Teor de gordura total} = [(BO - B) \times 100]/A \quad (2.2)$$

Determinar o teor de gordura na matéria seca expresso em percentagem a partir da fórmula 2.3.

$$\text{Teor de gordura na matéria seca} = [(BO - B) \times 100]/S \quad (2.3)$$

Sendo que:

$$S = A - (A \times H)/100 \quad (2.4)$$

Este procedimento foi sempre executado em triplicado, sendo que a diferença entre os resultados das três determinações nunca excedeu os 5% de variação de forma a diminuir a incerteza dos resultados, caso contrário o procedimento foi repetido.

No caso da determinação do teor de gordura para o BH e BSO para posteriormente se poder medir o teor de acidez, a extração foi feita de forma contínua durante 8 horas.

Determinação do defeito de moagem:

1. No caso do granulado, após 7 horas de extração retirou-se o granulado do cartucho e triturou-se o material usando um martelo;
2. Pesaram-se 40 g do material já triturado para um novo cartucho;
3. Fizeram-se 4 horas de extração contínua como já foi explicado acima;
4. Pesou-se a massa final do balão e determinou-se o teor de gordura (fórmulas 2.2 e 2.3) que corresponde ao defeito de moagem;

2.4.3 Teor de acidez no óleo de bagaço de azeitona

Para investigar qual a evolução da acidez do bagaço húmido e do bagaço seco oleoso ao longo do tempo, duas caixas de 10 dm³ foram cheias com bagaço húmido fresco e bagaço seco oleoso respetivamente.

A caixa de bagaço húmido foi colocada ao ar livre de forma a recriar o mais possível as condições presentes nas charcas. Foram retiradas 6 amostras duas vezes por semana durante dez semanas. O bagaço foi colocado na estufa durante pelo menos 16 horas garantindo que secava por completo.

Posteriormente o óleo presente no bagaço já seco foi extraído durante oito horas e o teor da acidez foi calculado.

A caixa que continha bagaço seco oleoso foi colocada no armazém de BSO para, de forma análoga à de bagaço húmido, recriar o mais possível as condições a que normalmente está sujeito o BSO. Foram retiradas três amostras duas vezes por semana durante seis semanas, das quais foi feita uma extração durante oito horas e o teor da acidez calculado.

A humidade presente nestas amostras foi determinada recorrendo ao medidor de humidade (figura 2.3).

Determinação do teor de acidez do óleo de bagaço de azeitona

A determinação do teor de acidez ao longo do tempo de armazenagem foi feita de acordo com o procedimento descrito a seguir, que tem algumas diferenças em relação ao regulamento normalmente utilizado que pode ser consultado no **anexo I**.

Reagentes:

- Mistura 50/50 (V/V) de éter etílico e etanol a 98%
- Solução aquosa titulada de hidróxido de sódio a 0,1 mol/L (a concentração desta solução deve ser conhecida e verificada antes da sua utilização)
- Fenolftaleína, solução de 10g/L em etanol a 98% (V/V)

Material:

- Balança analítica mettler toledo ME204;
- Erlenmeyer de 250 ml de capacidade;
- Bureta digital TI-T-REX ISO8655;

Procedimento experimental:

1. Pesaram-se 2.5000 g de óleo de bagaço com precisão até à quarta casa decimal num erlenmeyer de 250 ml;
2. Dissolveu-se a toma em 60 ml de mistura de éter/etanol e acrescentaram-se 2 a 3 gotas de solução de fenolftaleína;
3. Titulou-se com agitação até à viragem do indicador;

4. Calculou-se a acidez com base na percentagem em massa de ácido oleico de acordo com a fórmula seguinte:

$$\text{Teor de acidez} = \frac{V \times c \times M}{10 \times m} \quad (2.5)$$

O resultado adotado é a média aritmética de três determinações;

A diferença entre as três determinações não pode exceder 5%.

3 Apresentação de resultados e discussão

Neste capítulo serão apresentados e analisados os resultados deste trabalho. Devido à quantidade elevada de dados experimentais e sendo que nos interessam os valores das eficiências de secagem e extração, optou-se por apresentar apenas uma seleção dos dados mais pertinentes sendo que outros cálculos e medidas se encontram em anexo.

Numa primeira fase procedeu-se a um estudo da evolução do teor de humidade para diferentes amostras com diferentes humidades iniciais e verificou-se qual o tempo de secagem necessário para cada uma delas.

Foram utilizados modelos para descrever as curvas de secagem utilizando-se o programa *Table Curve 2D*. O modelo foi escolhido como o que melhor se adaptava aos pontos experimentais, sendo que as constantes foram otimizadas com o solver. Estes são modelos empíricos, que descrevem a curva sem ter em conta os fundamentos do processo de secagem sendo que os seus parâmetros não têm significado físico.

Numa 2ª fase estudou-se a evolução do teor de gordura presente em diferentes amostras ao longo do tempo. Desta forma, analisou-se qual o efeito que o teor de humidade ou diâmetro de *pellet*, no caso do material granulado, têm na eficiência da extração e no defeito de moagem. Verificou-se também qual o tempo de extração necessário para cada tipo de amostra. Os modelos utilizados para descrever as curvas de extração foram elaborados de forma análoga à das curvas de secagem.

Após realizadas as experiências acima procedeu-se ao estudo da evolução da acidez ao longo do tempo de armazenagem para o BH e o BSO.

Todas as incertezas associadas aos valores experimentais foram calculadas de acordo com o método da propagação das incertezas. [34]

3.1 Otimização do tempo de secagem

Com o objetivo de diminuir o tempo de análise em laboratório, e para verificar se era possível diminuir o tempo de secagem de 16 horas colocaram-se diferentes amostras na estufa e foram pesadas de hora a hora. Com os resultados destas pesagens calculou-se o teor de humidade. A partir daqui foi possível determinar a percentagem de humidade retirada, ao longo do tempo.

Para se proceder ao processo de extração a amostra tem de ter uma percentagem de humidade menor/igual a dez. Assim, para além da determinação do tempo necessário para secar uma amostra totalmente também é importante obter modelos que descrevam a taxa de evaporação. Estas curvas permitem definir o tempo ao fim do qual a amostra fica apta para a extração. [35]

3.1.1 Teor de humidade do bagaço húmido

A secagem das amostras de bagaço húmido foi feita de acordo com o procedimento experimental presente no capítulo dos métodos e materiais. As tabelas com os resultados das pesagens ao longo do tempo para as mesmas amostras encontram-se no **anexo II**. Os resultados da média de cada duas tomas do teor de humidade do BH para 3 ensaios distintos encontram-se na tabela 3.1.

O teor de humidade para o bagaço húmido encontra-se dentro dos valores esperados para este tipo de amostra. Em análise aos resultados da tabela 3.1 verificou-se um decréscimo mais acentuado nas primeiras 5 horas de secagem e ao fim de 10 horas na estufa o teor calculado começa a estabilizar atingido um patamar entre 64,5 e 66% de humidade.

Aos resultados acima foi feita uma análise de regressão utilizando o programa *Table Curve 2D*.

Após esta análise calculou-se o valor do RMSD que mede a diferença entre os valores experimentais e os previstos pelo modelo. É uma medida que nos permite escolher o melhor modelo para um conjunto de dados experimentais. Os valores do RMSD foram calculados através da equação 3.1.

$$RMSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n-1}} \quad (3.1)$$

Assim, com o objetivo de minimizar este valor, os parâmetros obtidos com o *table curve* foram otimizados com o *solver* e os valores da raiz do desvio médio quadrático (RMSD) calculados para cada uma das amostras em relação ao modelo podem observar-se na tabela 3.2. Estes são considerados baixos para os dados considerados, ou seja, a curva apresentada é um bom ajuste.

Tabela 3.1 - Valores do RMSD em relação ao ajuste para curva de secagem do bagaço húmido

RMSD		
BH.1	BH.2	BH.3
0.7033	0.4486	0.3943

Posto isto, obteve-se o modelo representado no gráfico 3.1 que descreve o aumento do teor de humidade do bagaço húmido ao longo do tempo.

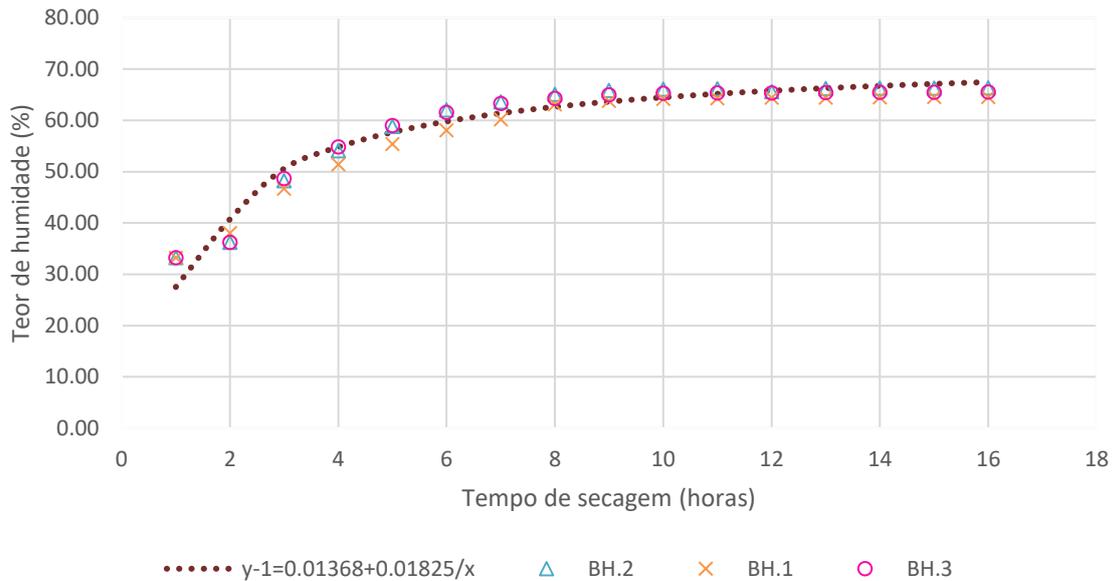


Gráfico 3.1 - Teor de humidade do bagaço húmido ao longo do tempo

Analisando gráfico 1 consegue-se reiterar que há uma maior estabilização do teor de humidade a partir das 8 horas e que há um grande decréscimo nas primeiras 5 horas. Isto permite conjecturar que provavelmente serão necessárias mais de 8 horas para secar totalmente uma amostra deste tipo.

Com os valores do teor de humidade determinou-se a percentagem de humidade retirada, dividindo cada um dos valores ao longo do tempo pelo valor final. Os resultados experimentais encontram-se na tabela 3.3.

Em análise aos dados experimentais presentes na tabela 3.3 consegue-se verificar que após 8 horas a amostra de bagaço húmido se encontra com 98% da humidade retirada. Também se observa que após 11 horas a amostra se encontra totalmente seca, ganhando-se assim 5 horas de tempo de análise em laboratório.

No gráfico 3.2 apresenta-se o modelo escolhido para descrever a percentagem de humidade retirada do bagaço húmido ao longo das onze horas necessárias para secar este tipo de amostra.

Os valores das constantes do modelo foram otimizados com o solver e o valor da raiz do desvio médio quadrático (RMSD) para cada uma das amostras em relação ao modelo pode observar-se na tabela 3.4.

Tabela 3.2 – Valores experimentais e do modelo para o teor de humidade retirada do bagaço húmido

% Humidade retirada			
Tempo (h)	Humidade retirada (%)		
	BH.1	BH.2	BH.3
2	59	55	55
3	72	73	74
4	80	82	84
5	86	89	90
6	90	94	94
7	93	96	97
8	98	98	98
9	99	99	99
10	99	100	100
11	100	100	100
12	100	99	100
13	100	100	100
14	100	100	100
15	100	100	100
16	100	100	100

Tabela 3.3 - Valores da raiz do erro médio quadrático para a curva de ajuste do teor de humidade retirada do bagaço húmido em relação aos pontos experimentais.

RMSD		
BH.1	BH.2	BH.3
0.007	0.004	0.003

Estes são considerados baixos para os dados considerados, ou seja, a curva apresentada é um bom ajuste.

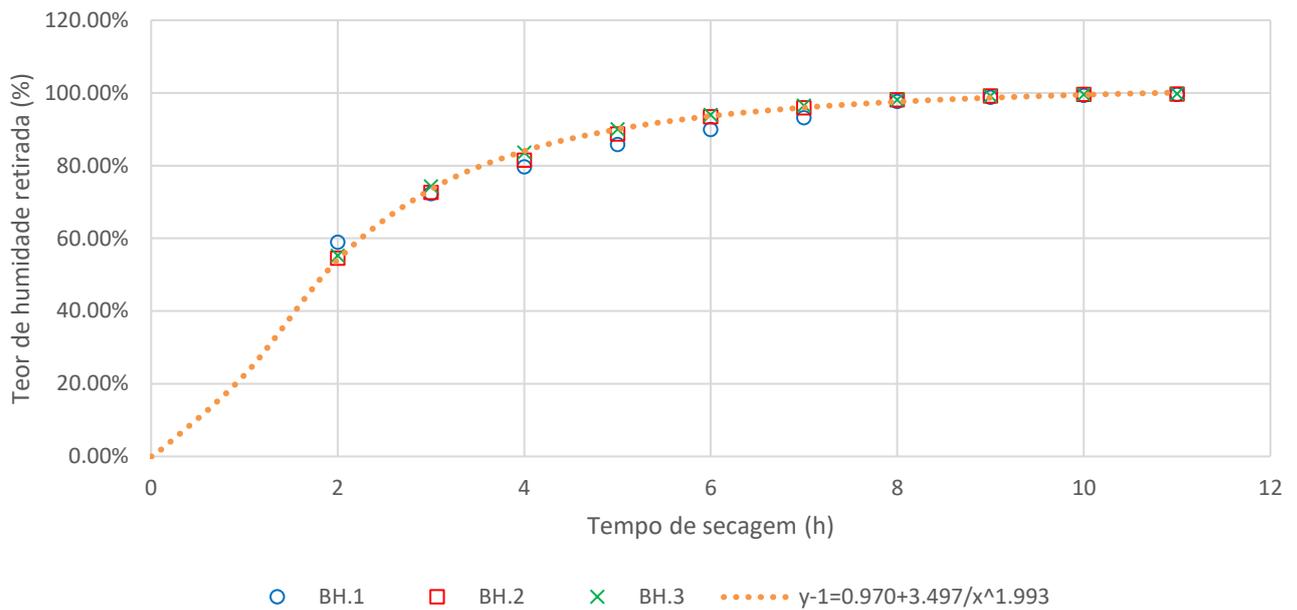


Gráfico 3.2 - Curva de ajuste ao teor de humidade retirada para o bagaço húmido

Observando a curva de ajuste consegue verificar-se que a partir das cinco horas de secagem se consegue remover 90% de humidade, concluindo-se que após este tempo a amostra está apta para extração. Este modelo pode ser utilizado para prever com que velocidade uma amostra de bagaço húmido vai secar e qual a humidade total presente na amostra após um tempo t na estufa.

3.1.2 Teor de humidade do BSO, BE e BHMIX

Nas tabelas 3.5, 3.6 e 3.7 encontram-se os valores para o teor de humidade ao longo do tempo de secagem do BE, BSO e BHMIX respetivamente. Estes são resultados experimentais para o mesmo tipo de amostra, mas ensaios diferentes. As tabelas com os resultados das pesagens ao longo do tempo para as mesmas amostras encontram-se no **anexo III**.

Tabela 3.4 - Teor de humidade ao longo do tempo para o bagaço extratado

Valores experimentais						
Teor de humidade (%) \pm 0.6						
Tempo (h)	BE.1	BE.2	BE.3	BE.4	BE.5	BE.6
1	12.06	12.00	12.06	12.07	-	-
2	12.07	12.06	12.09	12.07	-	-
3	12.07	12.07	12.09	12.09	12.08	12.08
4	12.08	12.07	12.13	12.10	12.09	12.10
5	12.09	12.07	12.16	12.14	12.12	12.12
6	12.09	12.07	12.18	12.16	12.16	12.17
7	12.09	12.08	12.19	12.18	12.17	12.17

Tabela 3.5 - Teor de humidade ao longo do tempo para o bagaço seco oleoso

Valores experimentais						
Teor de humidade (%) \pm 0.5						
Tempo (h)	BSO.1	BSO.2	BSO.3	BSO.4	BSO.5	BSO.6
3	9.53	9.56	9.51	9.55	9.54	9.55
6	9.65	9.66	9.63	9.65	9.63	9.65
9	9.66	9.68	9.64	9.68	9.68	9.66
12	9.67	9.68	9.67	9.68	8.99	9.68
15	9.73	9.74	9.71	9.71	9.72	9.73
16	9.80	9.81	9.80	9.80	9.82	9.83

Tabela 3.6 - Teor de humidade ao longo do tempo para o BHMIX

Valores experimentais						
Teor de humidade (%) \pm 1.7						
Tempo (h)	BHMIX.1	BHMIX.2	BHMIX.3	BHMIX.4	BHMIX.5	BHMIX.6
3	30.88	32.54	32.51	33.07	32.55	32.54
6	30.93	32.67	32.60	33.20	32.69	32.68
9	30.82	32.94	32.91	33.47	32.74	32.75
12	31.18	32.95	32.88	33.50	32.94	32.93
15	31.34	33.05	32.98	33.66	-	33.34
16	31.49	33.12	33.09	33.69	33.09	33.37

Observando os valores das três tabelas acima, podemos verificar que os valores de humidade para cada tipo de bagaço estão dentro do esperado e também se verifica que não há uma grande variação à medida que o tempo avança. Após o cálculo da percentagem de humidade calculou-se o teor de humidade retirada para o BE, BSO e BHMIX cujos valores se encontram nas tabelas 3.8, 3.9, e 3.10.

Em relação às amostras de BSO e de BHMIX começou-se por retirar as amostras da estufa de hora a hora. No entanto, devido ao facto das amostras já terem pouca humidade presente, os valores obtidos foram inconclusivos. Assim, optou-se por retirar as amostras da estufa de 3 em 3 horas na tentativa de diminuir o problema.

Tabela 3.7 - Teor de humidade retirada para o bagaço extratado

Valores experimentais						
Teor de humidade retirada (%)						
Tempo (h)	BE.1	BE.2	BE.3	BE.4	BE.5	BE.6
1	100	99	99	99	-	-
2	100	100	99	99	-	-
3	100	100	99	99	99	99
4	100	100	99	99	99	99
5	100	100	100	100	100	100
6	100	100	100	100	100	100
7	100	100	100	100	100	100

Tabela 3.8 - Teor de humidade retirada ao longo do tempo para o bagaço seco oleoso

Valores experimentais						
Teor de humidade retirada (%)						
Tempo (h)	BSO.1	BSO.2	BSO.3	BSO.4	BSO.5	BSO.6
3	97	97	97	97	97	97
6	98	98	98	98	98	98
9	99	99	98	99	99	98
12	99	99	99	99	92	98
15	99	99	99	99	99	99
16	100	100	100	100	100	100

Tabela 3.9 - Teor de humidade retirada ao longo do tempo para o BHMIX

Valores experimentais						
Teor de humidade retirada (%)						
Tempo (h)	BHMIX.1	BHMIX.2	BHMIX.3	BHMIX.4	BHMIX.5	BHMIX.6
3	98	98	98	98	98	98
6	98	99	99	99	99	98
9	98	99	99	99	99	98
12	99	99	99	99	100	99
15	100	100	100	100	-	100
16	100	100	100	100	100	100

Observando os valores das três tabelas anteriores pode concluir-se que para o tempo de secagem estudado, os pontos experimentais já tinham atingido um patamar de estabilização. Assim, não foi possível ajustar os pontos experimentais a um modelo adequado que descrevesse verdadeiramente a curva de secagem.

Não obstante, todas as amostras tinham mais de 90% da humidade retirada após 3 horas de secagem. Considerando que destas 3, o valor mais alto de humidade final é cerca de 30% podemos concluir que três horas na estufa são suficientes para preparar qualquer um dos três tipos de bagaço acima (BE, BHMIX e BSO) para extração.

3.2 Otimização do tempo de extração

Como já foi descrito na secção referente aos procedimentos experimentais, a extração foi feita de 15 em 15 minutos até se atingir 1 hora e meia, de 30 em 30 minutos durante mais 1 hora e meia e finalmente, durante mais quatro horas perfazendo assim 7 horas de extração.

Após a extração, no caso do material granulado, este foi triturado e foi extraído novamente durante 4 horas para se averiguar qual o defeito de moagem.

Os vários tipos de bagaço estudados foram BSO, BE e GRAN. No caso deste último, foram estudadas *pellets* com diferentes diâmetros e diferentes humidades.

A identificação destas amostras será feita da seguinte forma “tipo de material. diâmetro da *pellet*. humidade” assim, uma amostra de granulado com diâmetro de *pellet* igual a 7 mm e teor de humidade de 8% lê-se “GRAN.7.8”. No caso de não ser granulado, será identificado da mesma forma omitindo o diâmetro de *pellet* não existente.

As tabelas com os dados necessários aos cálculos do teor de gordura dos vários tipos de bagaço encontram-se no **anexo IV**.

3.2.1 Teor de gordura no BE

Bagaço extratado, humidade =7%

Os valores do teor de gordura calculados para o BE com teor de humidade médio de 7% e os valores da eficiência de extração ao longo de 7 horas, encontram-se na tabela 3.10. A eficiência de extração foi calculada de forma análoga à humidade retirada e traduz-se na quantidade de gordura retirada a cada tempo da extração, em relação à totalidade de gordura retirada no final da extração.

Observando os valores do teor de gordura, verifica-se um patamar de estabilização passado 1 hora e 15 minutos de extração. Pode-se concluir que após 15 minutos de extração mais de metade da gordura presente na amostra foi retirada. Após 75 minutos praticamente toda a gordura foi retirada, e após 150 minutos toda a gordura foi retirada da amostra.

Ou seja, só são necessárias 2h e 30 minutos para extrair totalmente a gordura presente numa amostra de BE, com propriedades semelhantes.

Em comparação com as 7 horas que normalmente são utilizadas para o fazer, pouparam-se assim 4h e meia de análise em laboratório.

É importante salientar que a humidade presente nesta amostra é anormalmente baixa, sendo que costuma estar entre os 10-13%, pelo que estas conclusões podem não ser aplicáveis ao BE normalmente analisado em laboratório.

De forma análoga à secção da optimização do tempo de secagem, fez-se o ajuste de dois modelos aos dados experimentais utilizando o *table curve 2D* e posterior optimização dos seus parâmetros com o solver.

Tabela 3.10 - Teor de gordura do BE.7

Valores experimentais						
Tempo de extração (min)	Teor de gordura (%) $\pm 2E-2$			Eficiência de extração (%)		
	BE.7.A	BE.7.B	BE.7.C	BE.7.A	BE.7.B	BE.7.C
15	0.215	0.215	0.216	59	60	60
30	0.310	0.311	0.311	85	86	86
45	0.353	0.350	0.353	97	97	97
60	0.358	0.355	0.354	98	98	98
75	0.362	0.359	0.358	99	99	99
90	0.363	0.359	0.360	99	99	99
120	0.364	0.360	0.360	100	99	99
150	0.364	0.360	0.361	100	100	100
180	0.364	0.360	0.362	100	100	100
420	0.365	0.362	0.363	100	100	100

A curva de ajuste aos valores do teor de gordura para o bagaço extratado com humidade média de 7, encontra-se no ANEXO IV.

A curva de ajuste para a eficiência de extração pode-se observar no gráfico 3.3.

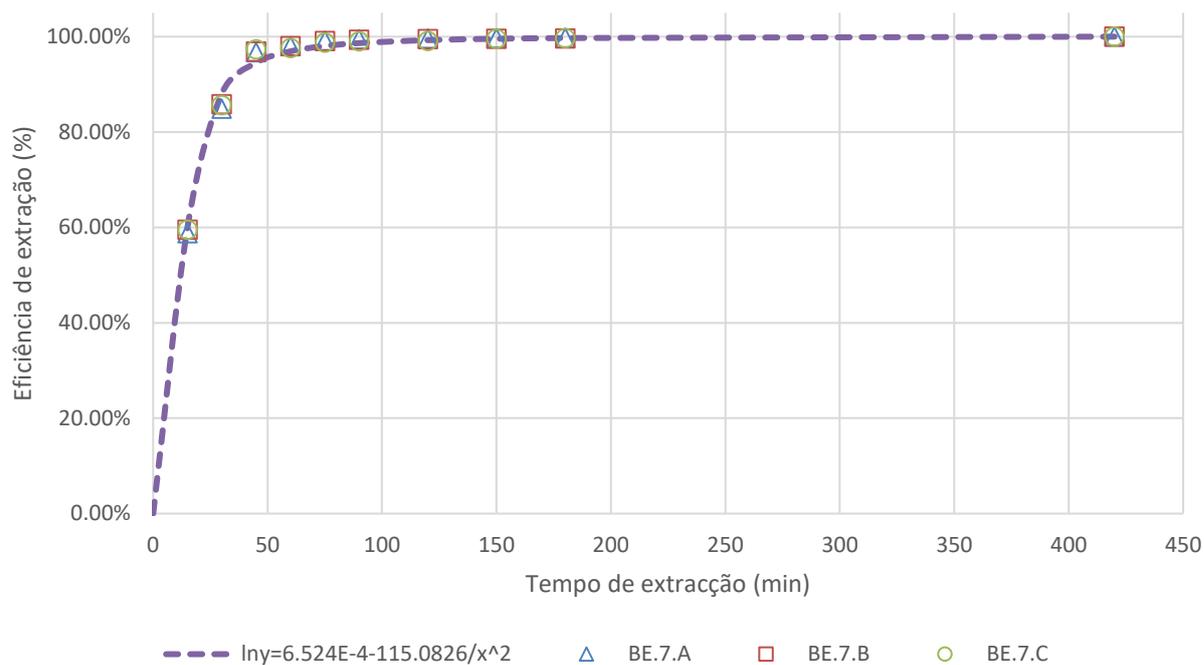


Gráfico 3.3 - Curva do teor de gordura retirada ao longo do tempo de extração para o bagaço extratado, humidade 7

Pode-se observar que uma eficiência de 100% se obtém entre os 120 e 150 minutos, aplicando o modelo determina-se que a eficiência máxima para o BE.7 se consegue após 143 minutos de extração, assim poupam-se cerca de 5h e meia de tempo de análise em laboratório.

Bagaço extratado, humidade = 12%

Os valores do teor de gordura para o BE com valor de humidade média de 12% e o teor de gordura retirada correspondente encontram-se na tabela 3.11.

O BE analisado nesta secção tem um valor de humidade média semelhante ao normalmente obtido na fábrica. Após 15 minutos de extração em laboratório, já se retirou cerca de 90% de toda a gordura presente na amostra, sendo que passados 120 minutos se retirou toda a gordura presente. Observa-se que a partir dos 15 minutos o acréscimo do teor de gordura extraída ao longo do tempo de extração é baixo, na ordem das milésimas/centésimas.

Para estes valores experimentais e da mesma forma que nas secções anteriores, fez-se um ajuste dos dados experimentais e calcularam-se os respetivos valores de RMSD.

Tabela 3.11 - Teor de gordura e teor de gordura retirada para o bagaço extratado, h=12

Valores experimentais				
	Teor de Gordura (%)±0.02		Eficiência de extração (%)	
Tempo (min)	BE.12. A	BE.12. B	BE.12. A	BE.12. B
15	0.342	0.340	89	89
30	0.362	0.361	94	94
45	0.365	0.366	95	95
60	0.365	0.368	95	96
75	0.374	0.373	97	97
90	0.380	0.379	99	99
120	0.383	0.383	100	100
150	0.383	0.383	100	100
180	0.384	0.384	100	100
420	0.384	0.384	100	100

O ajuste para o aumento do teor de gordura ao longo do tempo e os valores do RMSD para esse ajuste podem ser consultados no anexo IV.

Os valores de RMSD relativos à curva que descreve o teor de gordura retirada ao longo do tempo encontram-se na tabela 3.12.

Tabela 3.12 - Valores de RMSD para o BE, h=12

RMSD	
BE.12.A	BE.12.B
0.003	0.003

Estes valores são baixos, assim considera-se que a curva descreve bem os dados experimentais.

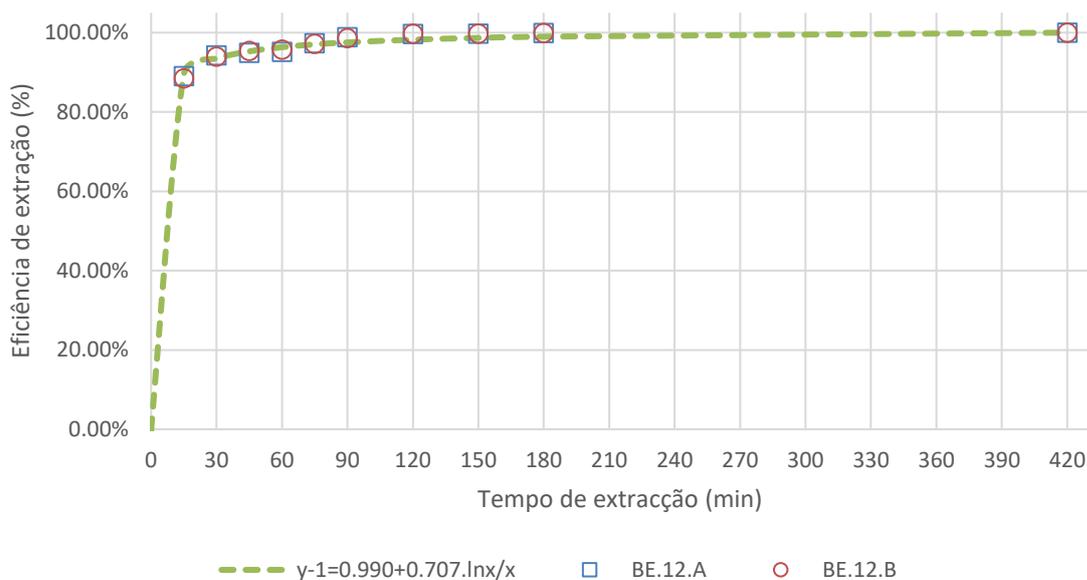


Gráfico 3.4 - Curva de ajuste para o teor de gordura retirada do BE, h=12

Concluindo, a partir deste ajuste pode calcular-se a quantidade de gordura retirada de uma amostra de BE com um teor médio de humidade de 12. Sendo que, para realizar uma extração completa são necessárias apenas 2 horas, poupando assim 5 horas de trabalho de laboratório.

3.2.2 Teor de gordura no BSO

BSO, humidade=8%

Os valores experimentais do teor de gordura e gordura retirada do BSO com humidade média de 8 podem ler-se na tabela 3.13.

A partir dos 90 minutos de extração atinge-se um patamar de estabilização. Os valores de gordura extraídos para o BSO são maiores do que os de BE, como seria de esperar e assim é mais difícil extrair toda a gordura presente. Em comparação, nos primeiros 15 minutos para o BSO, apenas 30% da gordura presente foi extraída e no BE, para as duas humidades estudadas, nos primeiros 15 minutos extraíram-se 60-90% de toda a gordura presente na amostra. Observando os dados da tabela 3.13 verifica-se que são necessárias 7 horas para fazer uma extração completa.

O ajuste de um modelo aos pontos experimentais do teor de gordura e respetivos valores de RMSD encontram-se no anexo IV.

Tabela 3.13 - Teor de gordura e Gordura retirada para o BSO, h=8

TEMPO (min)	Teor de gordura (%) \pm 0.5			Eficiência de extração (%)		
	BSO.8.A	BSO.8.B	BSO.8.C	BSO.8.A	BSO.8.B	BSO.8.C
15	3.27	3.24	3.24	30	30	30
30	5.08	5.08	5.08	47	47	47
45	8.53	8.53	8.53	78	78	78
60	9.41	9.41	9.41	87	87	87
75	9.95	9.95	9.95	92	92	92
90	10.16	10.16	10.16	93	93	93
120	10.38	10.38	10.38	95	95	95
150	10.53	10.53	10.53	97	97	97
180	10.54	10.55	10.55	97	97	97
420	10.87	10.87	10.87	100	100	100

Fez-se um ajuste aos valores de gordura retirada que se pode observar no gráfico 3.5 e para o qual os valores do RMSD se encontram na tabela 3.14.

Tabela 3.14 - Valores de RMSD em relação ao ajuste do teor de gordura retirada para BSO, h=8

RMSD		
BSO.8. A	BSO.8. B	BSO.8.C
0.019	0.019	0.019

Os valores de RMSD são considerados baixos, o que significa que a curva é um bom ajuste aos dados experimentais e pode ser usada como um método de previsão em laboratório para a análise de amostras de BSO com h=8.

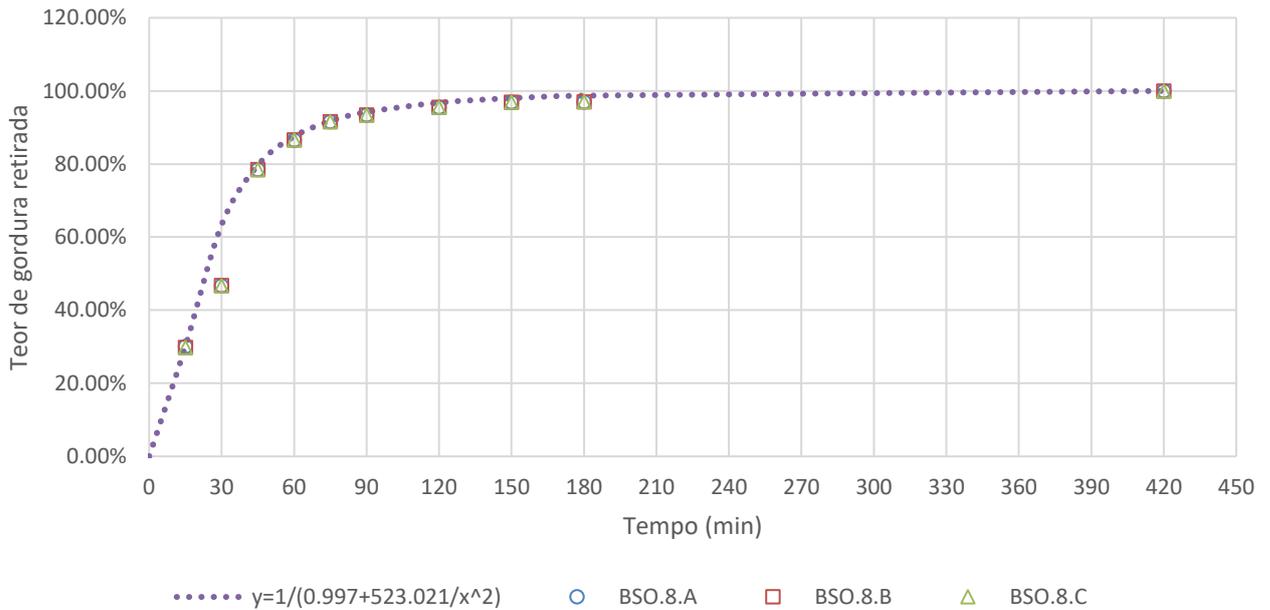


Gráfico 3.5 - Modelo que descreve o teor de gordura retirada do BSO, h=8

Aplicando o modelo consegue calcular-se que após 68 minutos se extraiu 90% da gordura presente na amostra. Da mesma forma, quando se faz a análise de uma amostra de BSO semelhante e se tem tempo limitado, é fácil perceber qual foi a eficiência da extração e fazer os próximos cálculos com as correções necessárias. Concluindo, são necessárias as 7 horas já utilizadas normalmente para se fazer uma extração completa de BSO, humidade=8.

3.2.3 Teor de gordura no bagaço granulado

Em relação ao bagaço granulado, analisaram-se 3 diâmetros de *pellet* diferentes, iguais a 4, 5 e 7 mm. Para cada diâmetro de *pellet* analisaram-se amostras com diferentes teores de humidade.

Granulado, $d_p=7\text{mm}$, $h=7$

Os valores experimentais referentes ao teor de gordura e ao teor de gordura retirada encontram-se na tabela 3.15.

O ajuste de um modelo que descreve o aumento do teor de gordura do GRAN.7.7 ao longo do tempo de extração encontra-se no **anexo IV**.

Considerando os dados experimentais da tabela 3.15, verifica-se uma estabilização do teor de gordura a partir dos 150 minutos. Após meia hora já se tinha extraído metade da gordura presente na amostra. Sendo que após 2h30min se consegue realizar uma extração completa.

Tabela 3.15 - Dados experimentais do teor de gordura e gordura retirada para GRAN.7.7

TEMPO (min)	% Gordura massa seca ± 0.5		%gordura retirada $\pm 1.3E-4$	
	GRAN.7.7.A	GRAN.7.7.B	GRAN.7.7.A	GRAN.7.7.B
15	5.61	5.62	37	37
30	7.61	7.61	50	50
45	11.78	11.78	77	77
60	12.86	12.86	84	84
75	13.63	13.63	89	89
90	14.10	14.10	92	92
120	14.43	14.44	94	94
150	15.30	15.30	100	100
180	15.32	15.32	100	100
420	15.34	15.33	100	100

Foi feito o ajuste de um modelo ao teor de gordura retirada, sendo que os valores de RMSD referentes ao mesmo se encontram na tabela 3.16.

Tabela 3.16 - Valores de RMSD relativos ao ajuste para o modelo que descreve o teor de gordura retirada do GRAN.7.7

RMSD	
GRAN.7.7.A	GRAN.7.7.B
0.015	0.015

O modelo que se ajusta aos valores de teor de gordura retirada do GRAN.7.7 pode ser observado no gráfico 3.6.

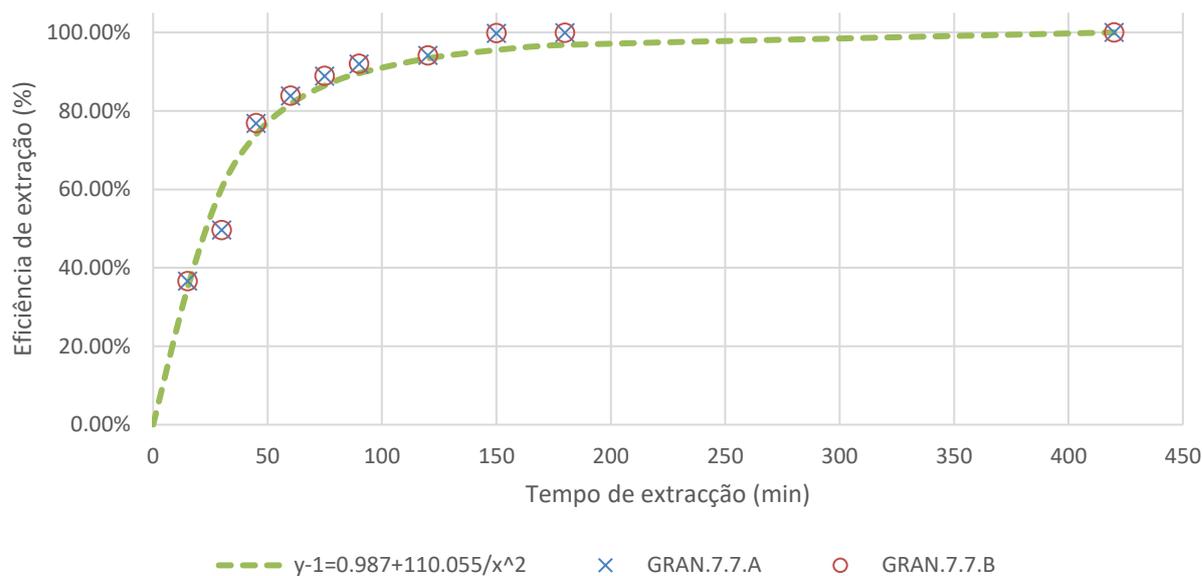


Gráfico 3.6 - Curva do teor de gordura retirada do GRAN.7.7

Aplicando o modelo pode verificar-se que após 1.5 horas se conseguir extrair 90% da gordura presente na amostra. Considerando que após 150 minutos se consegue realizar uma extração completa, poupam-se 4h30 de trabalho de laboratório.

Granulado, $d_p=7\text{mm}$, $h=8$

Os valores da percentagem de gordura retirada ao longo do tempo e do teor de gordura encontram-se na tabela 3.17.

Tabela 3.17 - Teor de gordura e gordura retirada para o GRAN.7.8

TEMPO (min)	% Gordura massa seca ± 0.6			Eficiência de extração (%)		
	GRAN.7.8.A	GRAN.7.8.B	GRAN.7.8.C	GRAN.7.8.A	GRAN.7.8.B	GRAN.7.8.C
15	4.09	4.09	4.09	32	32	32
30	8.41	8.40	8.41	66	66	66
45	10.42	10.42	10.42	82	82	82
60	11.90	11.90	11.91	94	94	94
75	12.27	12.27	12.27	97	97	97

90	12.30	12.30	12.30	97	97	97
120	12.37	12.37	12.37	97	97	97
150	12.38	12.38	12.38	98	97	98
180	12.57	12.57	12.57	99	99	99
420	12.69	12.69	12.70	100	100	100

Analisando os dados, consegue observar-se um patamar de estabilização a partir dos 75 minutos, no entanto, só se consegue extrair a totalidade da gordura presente na amostra após 420 minutos.

Os valores de RMSD em relação à curva de ajuste aos dados de teor de gordura retirada encontram-se na tabela 3.18 e gráfico 3.7.

Tabela 3.18 - Valores de RMSD para a curva do teor de gordura retirada para o GRAN.7.8

RMSD		
GRAN.7.8.A	GRAN.7.8.B	GRAN.7.8.C
0.007	0.007	0.007

Apesar de se observar um declive mais acentuado do que para o granulado com humidade média de 7, demorou-se mais tempo até se conseguir retirar toda a gordura da amostra. Aplicando a equação conclui-se que se demora cerca de 64 minutos para se retirar 90% da gordura da amostra.

Observando o gráfico 3.7 pode-se assumir que se conseguiu extrair toda a gordura entre os 180 minutos e os 420, no entanto seriam precisos mais pontos experimentais para se poder tirar uma conclusão rigorosa.

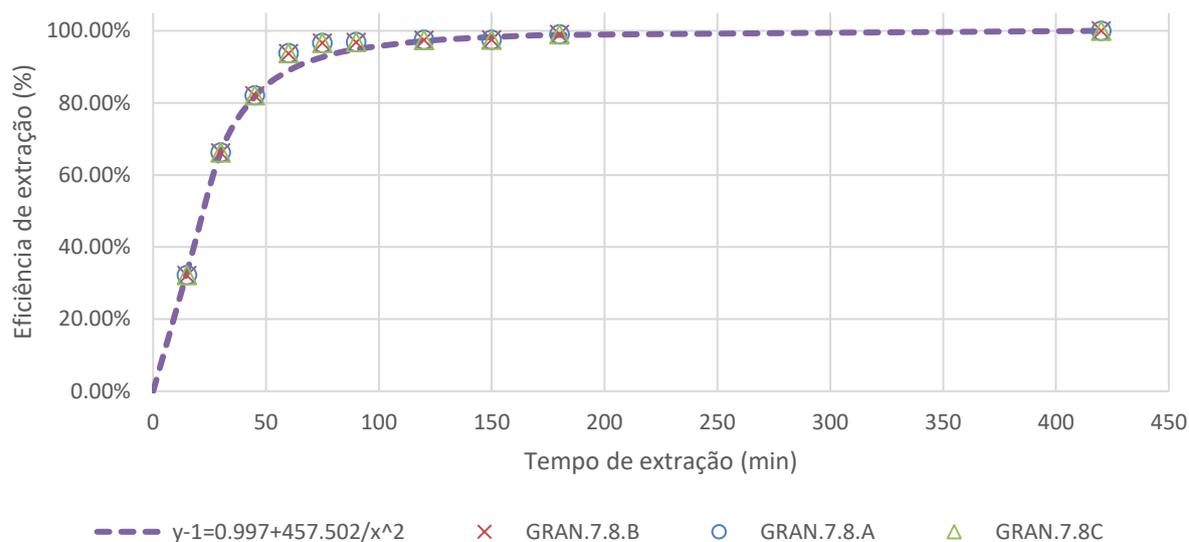


Gráfico 3.7 - Curva de ajuste do teor de gordura retirada para o GRAN.7.8

Granulado, $d_p=7\text{mm}$, $h=9$

Os valores experimentais do teor de gordura calculado e do teor de gordura retirados ao longo do tempo de extração para o GRAN.7.9 podem observar-se na tabela 3.19.

Tabela 3.19 - Teor de gordura e gordura retirada do GRAN.7.9

TEMPO (min)	% Gordura massa seca ± 0.7			%gordura retirada		
	GRAN.7.9. A	GRAN.7.9. B	GRAN.7.9. C	GRAN.7.9. A	GRAN.7.9. B	GRAN.7.9. C
15	3.99	4.01	4.02	30	30	29
30	7.04	7.01	7.05	52	52	51
45	8.91	8.88	8.92	66	66	65
60	10.05	10.02	10.09	74	74	74
75	10.97	10.96	11.07	81	81	81
90	11.68	11.67	11.77	86	86	86
120	13.04	13.05	13.19	96	96	96
150	13.19	13.20	13.35	97	98	97

180	13.35	13.36	13.51	99	99	99
420	13.53	13.53	13.70	100	100	100

Observando os valores da tabela 3.19 podemos verificar que se atinge um patamar de estabilização aos 120 minutos de extração. Também se pode observar que após 15 minutos se consegue extrair 30% da gordura presente na amostra.

Os valores de RMSD da tabela 3.20 são relativos ao modelo que se ajusta aos pontos da gordura retirada ao longo do tempo. São valores baixos pelo que se pode considerar que este é um bom modelo para este conjunto de dados.

Tabela 3.20 - Valores de RMSD relativos ao ajuste do teor de gordura retirada para o GRAN.7.9

RMSD		
GRAN.7.9.A	GRAN.7.9.B	GRAN.7.9.C
0.0096	0.0100	0.0105

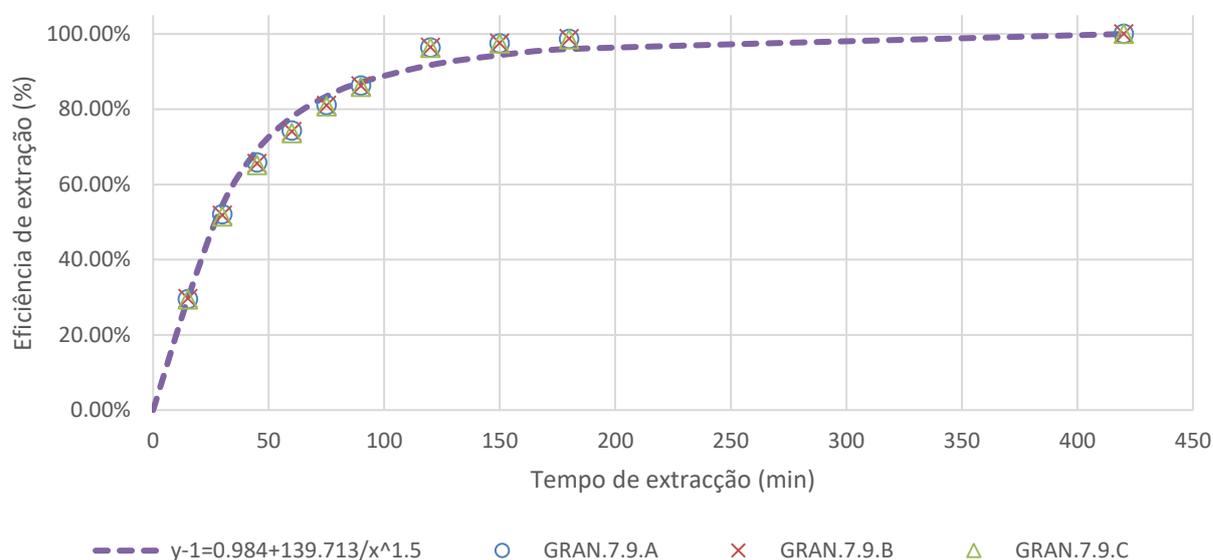


Gráfico 3.8 - Modelo que descreve a percentagem de gordura retirada ao longo do tempo para o GRAN.7.9

Observando os valores do gráfico 3.8 pode-se afirmar que a totalidade da extração deverá ser atingida entre os 325 minutos e os 420 minutos, no entanto não é possível uma conclusão mais rigorosa devido à falta de dados experimentais neste intervalo de tempo. Aplicando o modelo conclui-se que a totalidade da extração se atinge após 5 horas e 51 minutos, poupando 1h e 10 de tempo de análise em laboratório.

Granulado, $d_p=5\text{mm}$, $h=6$

Os valores calculados do teor de gordura e o teor de gordura retirado do GRAN.5.6 encontram-se na tabela 3.21.

Tabela 3.21 - Teor de gordura e gordura retirada do GRAN.5.6

Tempo (min)	% gordura na matéria seca ± 0.7			Eficiência de extração (%)		
	GRAN.5.6. A	GRAN.5.6. B	GRAN.5.6. C	GRAN.5.6. A	GRAN.5.6. B	GRAN.5.6. C
15	7.38	7.53	7.35	50	51	50
30	11.20	11.45	11.19	76	78	75
45	12.81	13.07	12.84	87	89	87
60	13.49	13.79	13.62	92	94	92
75	14.09	14.10	14.15	96	96	95
90	14.28	14.26	14.29	97	97	96
120	14.45	14.42	14.54	98	98	98
150	14.56	14.62	14.65	99	99	99
180	14.62	14.71	14.74	99	100	99
420	14.74	14.72	14.83	100	100	100

Fez-se um ajuste aos dados do teor de gordura retirada e calcularam-se os valores de RMSD relativos ao mesmo, que podem ser consultados na tabela 3.22.

Tabela 3.22 - Valores de RMSD para a curva de ajuste aos dados do teor de gordura retirada para o GRAN.5.6

RMSD		
GRAN.5.6.A	GRAN.5.6.B	GRAN.5.6.C
0.3122	0.3122	0.3122

O ajuste aos valores de teor de gordura retirada calculados para o GRAN.5.6 encontra-se no gráfico 3.9.

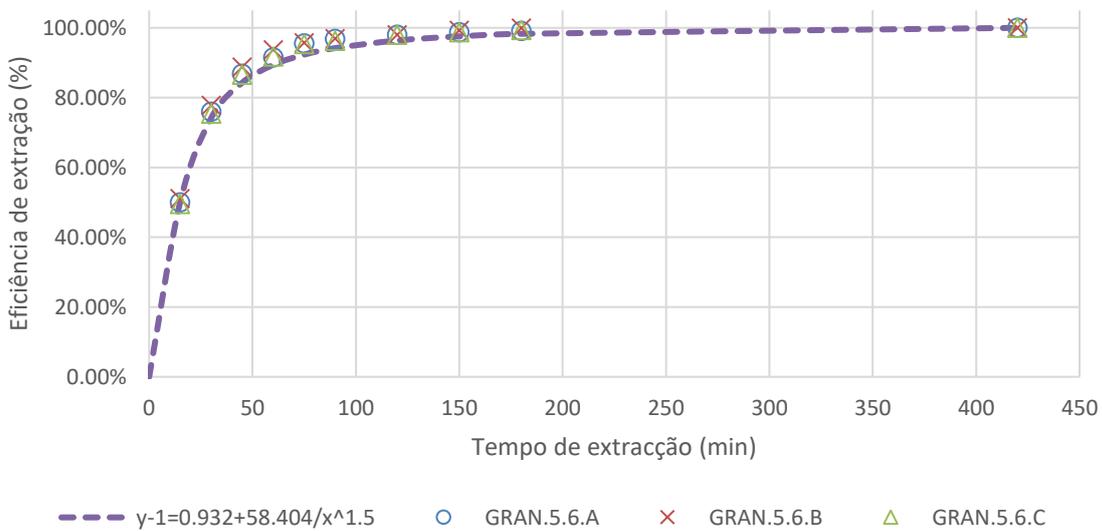


Gráfico 3.9 - Modelo que descreve o teor de gordura retirada para o GRAN.5.6

Analisando o gráfico 3.9, pode-se supor que se consegue extrair a totalidade da gordura entre os 150 minutos e os 420 minutos. Aplicando a equação do modelo, conclui-se que são necessárias 4 horas e 51 minutos para se extrair totalmente a gordura da amostra, poupando-se assim 2h e 10 minutos de tempo de análise em laboratório.

Granulado, $d_p=5\text{mm}$, $h=8$

Os valores do teor de gordura calculados e a eficiência de extração para o GRAN.5.8 encontram-se na tabela 3.23.

Em análise da tabela 3.23, verifica-se que os resultados atingem um patamar de estabilização após 90 minutos de extração, sendo que após 7 horas se atingiu um teor de gordura de 14%.

Tabela 3.23 - Teor de gordura calculada e eficiência de extração para o GRAN.5.8

tempo	% gordura na matéria seca \pm 0.7			Eficiência de extração (%)		
	GRAN.5.8.A	GRAN.5.8.B	GRAN.5.8.C	GRAN.5.8.A	GRAN.5.8.B	GRAN.5.8.C
15	4.52	4.51	4.51	32	32	32
30	9.04	9.04	9.03	64	64	64
45	11.01	11.02	11.01	78	78	78
60	12.18	12.17	12.17	86	86	86
75	12.71	12.71	12.71	90	90	90
90	13.05	13.05	13.05	92	92	92
120	13.76	13.73	13.74	97	97	97
150	13.91	13.89	13.89	98	98	98
180	14.10	14.03	14.03	99	99	99
420	14.17	14.15	14.16	100	100	100

Após 15 minutos de extração, cerca de 30% da gordura já tinha sido retirado. O mesmo aconteceu com os GRAN.7.8 e GRAN.7.9 e BSO.8. Aparentemente pode dizer-se que, entre um teor de humidade de 8-9% para os primeiros 15 minutos de extração não se verifica uma diferença significativa entre granular o material ou o alterar o tamanho de *pellet*.

Estudando a eficiência da extração como apresentada na tabela 3.23, são necessárias 7 horas para se fazer uma extração completa de um material deste tipo.

Os dois conjuntos de dados da tabela acima foram colocados no *table curve 2D* e obtiveram-se dois modelos descritivos das curvas do teor de gordura e eficiência da extração. O primeiro modelo e os valores de RMSD calculados em relação ao mesmo encontram-se no anexo IV.

O modelo que descreve a curva da eficiência de extração para o GRAN.5.8 encontra-se no gráfico 3.10 e os valores de RMSD que provam que o mesmo é um bom ajuste na tabela 3.24.

Tabela 3.24 - Valores de RMSD para a curva de ajuste à eficiência de extração calculada para o GRAN.5.8

RMSD		
GRAN.5.8.A	GRAN.5.8.B	GRAN.5.8.C
0.0048	0.0046	0.0046

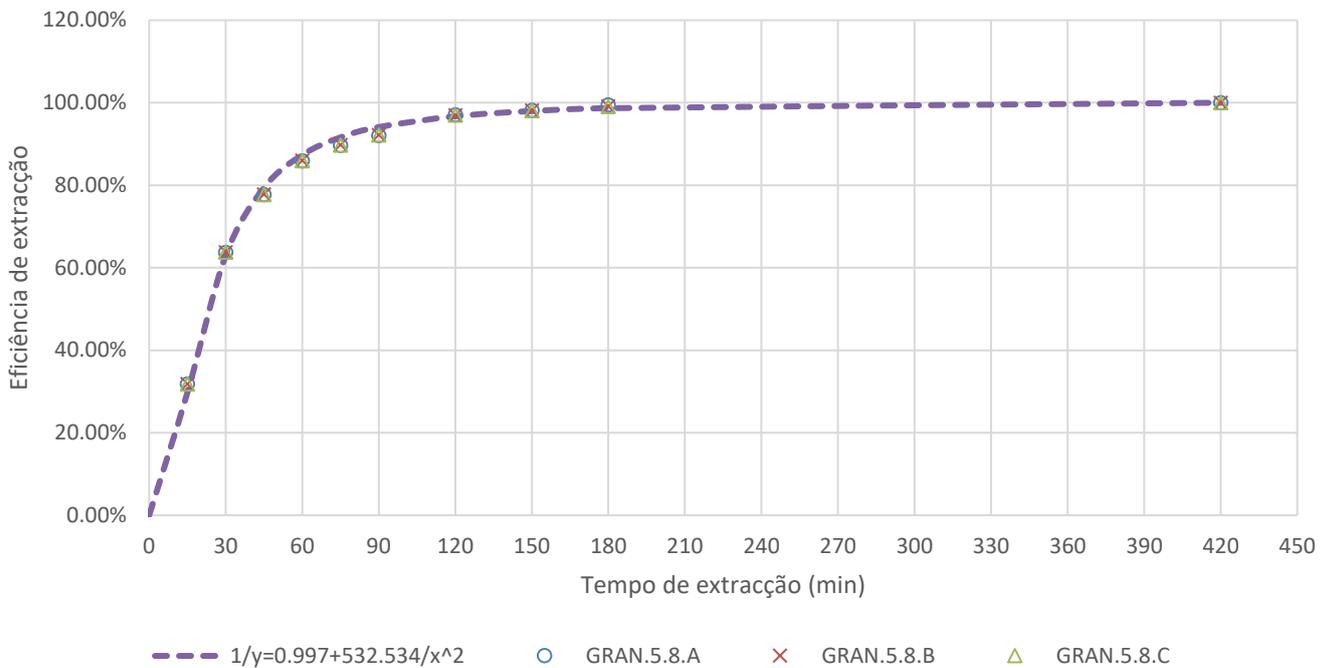


Gráfico 3.10 - Curva de ajuste aos dados da eficiência de extração do GRAN.5.8

Aplicando o modelo escolhido para descrever a curva da eficiência de extração verifica-se que 4h e 18 minutos são suficientes para extrair toda a gordura da amostra, poupando-se assim cerca de 2h e 40 minutos de trabalho em laboratório.

Granulado, $d_p=4\text{mm}$, $h=8\%$

Os valores do teor de gordura calculados, e a eficiência de extração para o GRAN.4.8 podem ser consultados na tabela 3.25.

Tabela 3.25 - Valores do teor de gordura e eficiência da extração para o GRAN.4.8

TEMPO (min)	Teor de gordura \pm 0.4 (%)			Eficiência de extração (%)		
	GRAN.4.8.A	GRAN.4.8.B	GRAN.4.8.C	GRAN.4.8.A	GRAN.4.8.B	GRAN.4.8.C
15	2.69	2.68	2.69	38	38	38
30	3.72	3.77	3.75	53	53	53
45	4.82	4.84	4.85	68	69	69
60	5.44	5.41	5.45	77	77	77
75	5.97	5.92	5.95	84	84	84
90	6.19	6.19	6.19	88	88	88
120	6.38	6.39	6.39	90	90	90
150	6.65	6.70	6.63	94	95	94
180	6.84	6.82	6.85	97	97	97
420	7.07	7.06	7.07	100	100	100

Analisando os valores do teor de gordura consegue-se observar um patamar de estabilização a partir dos 90 minutos de extração.

O valor total de gordura retirado é baixo para o que seria esperado para este tipo de material.

O valor de gordura retirado é semelhante ao que seria esperado para o BSO não granulado, ou seja, pode ser devido ao tamanho de *pellet* ser demasiado pequeno. Apesar de com um tamanho de *pellet* mais pequeno haver um aumento da área de contacto do solvente com a matriz do leite, pode não haver um fluxo da miscela eficiente, sendo que o solvente não se consegue difundir corretamente dentro da extratora.

Após 30 minutos mais de metade da gordura já tinha sido extraída da amostra e pela tabela são necessárias 7 horas para extrair totalmente toda a gordura da amostra.

O modelo para os dados do teor de gordura e os respetivos valores de RMSD encontram-se no anexo IV.

O modelo escolhido como ajuste para a eficiência de extração ao longo do tempo para o GRAN.4.8 encontra-se no gráfico 3.11. Os valores de RMSD, que mostram que o modelo do gráfico 3.11, é um ajuste aceitável para as eficiências de extração calculadas encontram-se na tabela 3.26.

Tabela 3.26 - Valores de RMSD relativos ao ajuste para a eficiência de extração do GRAN.4.8

RMSD		
GRAN.4.8. A	GRAN.4.8.B	GRAN.4.8.C
0.0131	0.0129	0.0130

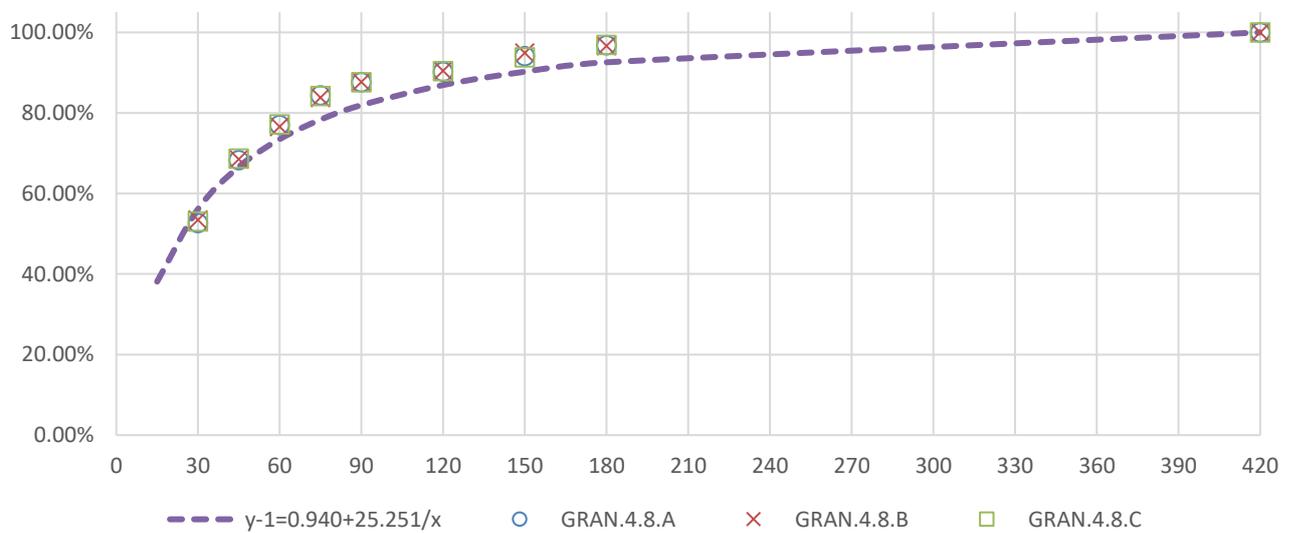


Gráfico 3.11 - Curva de ajuste à eficiência de extração do GRAN.4.8

3.2.4 Efeito do teor de humidade na eficiência da extração

O teor de humidade é um dos fatores que mais influencia a eficiência de extração

Neste contexto, analisou-se a eficiência de extração de bagaço de azeitona, para material granulado de diâmetro de 7mm, para amostras com teores de humidade de 7% (GRAN.7.7), 8% (GRAN.7.8) e 9% (GRAN.7.9). Os resultados estão apresentados no gráfico 3.12.

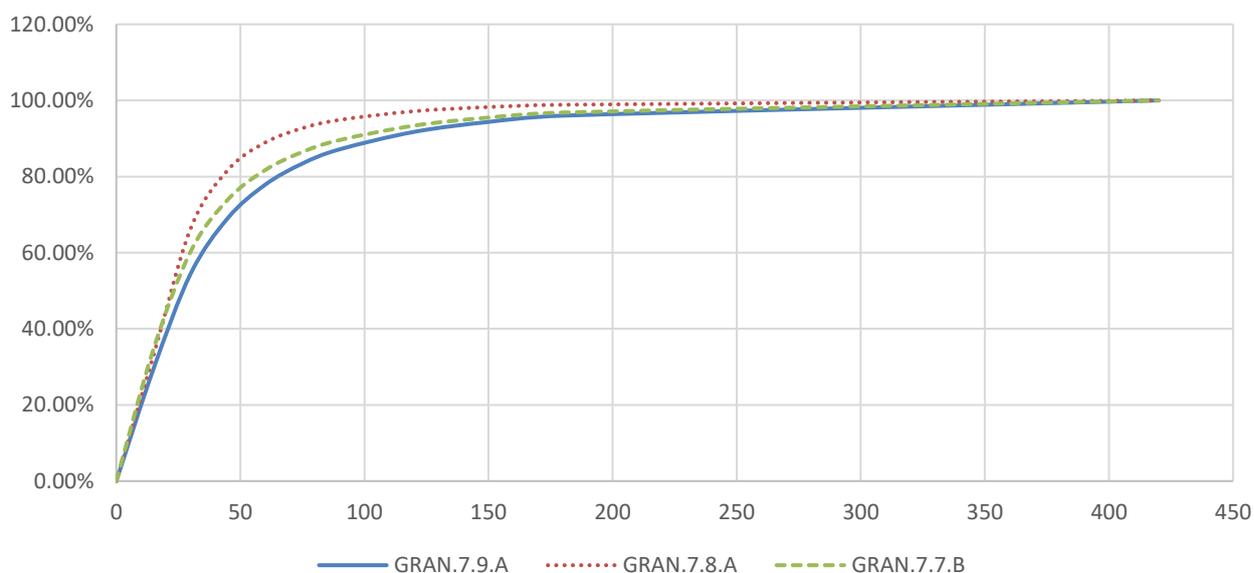


Gráfico 3.12 – Curvas da eficiência de extração do GRAN, $d_p=7\text{mm}$, $h= 7, 8, 9 \%$

Em estudos que examinam a extração de lípidos de sementes oleosas, um teor de humidade intermédio entre 8-10%, resulta num aumento da eficiência de extração, enquanto que teores de humidade mais altos interferem diretamente com a penetração do solvente na amostra e a difusão do óleo para a miscela pois o hexano é altamente insolúvel em água [36-40]. Isto está de acordo com os resultados obtidos visto que para o maior teor de humidade se obteve a menor eficiência de extração.

Observando o gráfico 3.13 verifica-se pior eficiência de extração para $h=9\%$, melhor eficiência de extração para $h=8\%$ e uma eficiência de extração média para $h=7\%$. A maior diferença entre as 3 curvas observa-se até aos 150 minutos, sendo que a partir deste tempo nos encontramos na área dos patamares de estabilização. Partindo do pressuposto que as pellets se encontram dentro do extrator entre 60 a 150 minutos, para uma melhor eficiência de extração obtém-se uma gordura residual final de 2%, para o granulado de 7mm e teor de humidade 8%.

No entanto, este efeito pode não ser significativo numa unidade industrial, uma vez o processo de extração em *scale-up* é menos sensível ao parâmetro da humidade comparativamente ao método laboratorial utilizado, o soxhlet. Desta forma, apesar das curvas de extração por soxhlet nos levarem a

concluir que maior teor de humidade leva a menor eficiência de extração, a nível industrial existe uma maior sensibilidade ao parâmetro da humidade, existindo uma maior margem de erro para flutuações deste teor no produto granulado à entrada. Isto pode potencialmente dever-se ao tipo de contacto em contracorrente da alimentação com o solvente [41].

3.2.5 Efeito do diâmetro de pellet na eficiência da extração

Outros fatores que influenciam a eficiência de extração é o diâmetro de pellet, a sua dureza e porosidade. Estas características interferem diretamente na forma como o solvente extrai a gordura do BSO.

Os tamanhos de pellet estudados foram granulados de 4mm (GRAN.4.8), 5 mm (GRAN.5.8) e 7 mm (GRAN.7.8) e ainda o material sem estar granulado (BSO), todas estas amostras com um teor de humidade médio de 8%.

Como se pode observar no gráfico 3.13 os modelos apresentados nas secções anteriores, para as amostras com um teor médio de humidade de 8% foram traçados contra o tempo de extração, de forma a averiguar qual o efeito do tamanho de pellet na eficiência da extração.

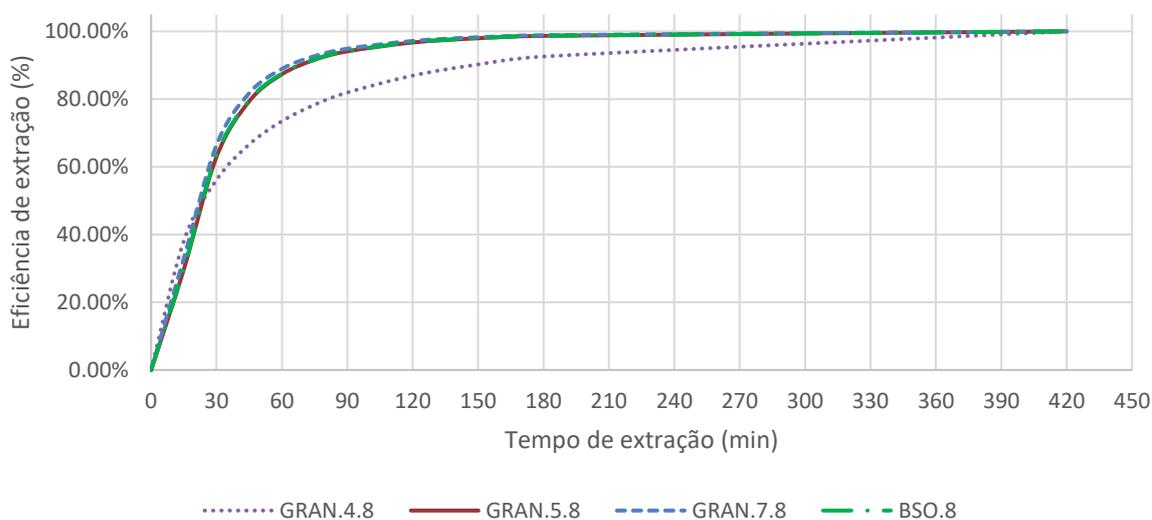


Gráfico 3.13 - Eficiência de extração VS tempo de extração; Teor de humidade constante de 8% para diferentes amostras GRAN com diferentes diâmetros de pellet e BSO

Observando as curvas, pode-se concluir que há uma grande diferença entre um diâmetro de pellet de 4 mm e as outras amostras, sendo o diâmetro de pellet para o qual a extração completa é mais demorada. Estes resultados são compatíveis com os da literatura, sendo que geralmente, material com uma espessura reduzida, apresenta uma boa permeabilidade do solvente e difusão do óleo, mas má

percolação do solvente. As amostras com maior espessura têm propriedades inversas devido ao decréscimo da área de superfície da amostra com o solvente [40].

Normalmente, as condições de operação para a indústria são empiricamente calculadas e depois ajustadas à situação real por tentativa e erro. No entanto, em várias fontes da literatura é sugerido que um equilíbrio entre as duas situações limitantes acima descritas leva a valores ótimas da eficiência de extração [37-40] [42].

No entanto, por ter uma diferença tão grande de todas as outras pode-se discutir que os resultados para a amostra de granulado com 4 mm de diâmetro têm algum erro associado. O facto de haver uma diferença tão grande entre o granulado de 4mm e as outras amostras, pode ter algo a ver com as características físicas da pellet.

De facto, em fábrica apesar de se ter obtido material granulado de 4 mm nunca chegou a ser utilizado, pois as condições necessárias à transformação de um material com uma espessura tão reduzida são desfavoráveis ao processo. Para além disso, a amostra utilizada já tinha mais de 2 anos e é possível que não tenha mantido as suas características físicas.

Observando o gráfico 3.13 consegue perceber-se que há uma diferença positiva, ainda que ligeira, entre um diâmetro de pellet de 7mm e de 5mm. No entanto, parece não haver diferença entre um material granulado de 5 mm e BSO não granulado. Assim, é pertinente analisar com mais detalhe a diferença entre estas três curvas.

Para isto, calculou-se a diferença relativa entre o granulado de diâmetro de pellet de 7 mm e 5 mm, o granulado de diâmetro de pellet de 7mm e o BSO não granulado, e o BSO não granulado e o granulado de diâmetro de pellet de 5 mm.

Em análise à tabela 3.27, verifica-se a pouca diferença entre o BSO e o GRAN.5, sendo que a maior diferença se verifica nos primeiros 30 minutos do processo de extração. A partir deste tempo, as diferenças são inferiores a 1% pelo que se pode afirmar que o comportamento dos 2 tipos de material durante a extração é semelhante.

Isto posto, durante a extração organizando as diferentes amostras de forma por eficiência de extração de forma crescente tem-se $GRAN.5 < BSO < GRAN.7$.

Tabela 3.27 - Diferença relativa entre as curvas da eficiência de extração para GRAN.7, GRAN.5 e BSO;
Humidade média de 8 %

Tempo de extração (min)	Diferença relativa entre A-B (%)		
	GRAN.7.8 - BSO.8	GRAN.7.8 - GRAN.5.8	BSO.8 - GRAN.5.8
15	8.77%	9.91%	1.26%
30	4.60%	5.23%	0.66%
45	2.55%	2.91%	0.37%
60	1.56%	1.79%	0.23%
75	1.04%	1.18%	0.15%
90	0.73%	0.83%	0.11%
120	0.40%	0.46%	0.06%
150	0.25%	0.29%	0.04%
180	0.16%	0.19%	0.02%
420	0.00%	0.00%	0.00%

Admitindo que após 400 minutos a extração estava completa, determinou-se o defeito de moagem para cada um dos diâmetros das *pellets*. Como foi descrito no capítulo inicial, este representa a percentagem de gordura que não consegue ser extraída, inerente à estrutura do granulado. Para esta determinação moeram-se os pellets e procedeu-se a uma nova extração de acordo com procedimento experimental do subcapítulo 2.4.2.

O defeito de moagem das amostras estudadas encontra-se na tabela 3.28.

Tabela 3.28 - Comparação do defeito de moagem das amostras com teor de humidade médio de 8

Amostra	Defeito de moagem (%)	Média
GRAN.4.8.A	0.3342	
GRAN.4.8.B	0.3309	0.33
GRAN.4.8.C	0.3349	
GRAN.5.8.A	0.1988	
GRAN.5.8.B	0.1980	0.20
GRAN.5.8.C	0.1999	
GRAN.7.8.A	0.1622	0.16

GRAN.7.8.B	0.1621
------------	--------

GRAN.7.8.C	0.1617
------------	--------

Observando os valores de defeito de moagem verifica-se um defeito de moagem maior para as pellets de menor dimensão, apresentando as pellets de 4 mm o dobro do teor de gordura residual comparativamente às pellets de 7 mm. Apesar de estes resultados parecerem contrários ao esperado, uma vez que quanto menor o diâmetro de pellet maior será a área de superfície exposta ao solvente, existem outros fatores que afetam o defeito de moagem, como o efeito da caramelização.

Com as altas temperaturas e taxas de compressão a que o material é sujeito durante o processo de granulação, os açúcares presentes podem caramelizar, obtendo-se uma pellet mais compacta e menos porosa, afetando diretamente o processo de dissolução através da superfície e interior das pellets.

O efeito da adição de açúcares foi estudado, num processo de granulação. Verificou-se que a adição de açúcares e a consequente caramelização levou a uma melhoria da qualidade da pellet, o que é desejável em situações cujo produto final é destinado à alimentação animal [43]. A reação de caramelização afeta a granulação e pode-se assumir que as condições de processo quando as amostras de 4 mm foram recolhidas levaram a um aumento da caramelização e a uma consequente dificuldade de penetração do solvente na nos micróporos da pellet [44].

É também importante referir que, o defeito de moagem para os pellets de 7 mm é o mais baixo e, portanto, estas apresentam (entre as estudadas) o melhor comportamento durante o processo de extração. A curva de extração para este granulado apresenta a melhor eficiência e tem o teor de gordura residual mais baixo. Isto vai de encontro à escolha da casa alta, visto que este é o diâmetro de pellet utilizado neste momento na unidade industrial.

3.3 Influência do tempo de armazenagem do BH e do BSO no teor de acidez do óleo de bagaço de azeitona

O parâmetro mais importante na avaliação da qualidade do óleo de bagaço (e restantes azeites) é o teor de acidez. O preço de venda do óleo de bagaço de azeitona está definido para uma base de 10º de acidez, sendo ajustado consoante o teor de acidez final do óleo produzido em fábrica [45]. Uma vez que o aumento de acidez começa assim que a azeitona é apanhada da árvore, durante todo o processo de produção de azeite, armazenamento do BH e produção de óleo de bagaço de azeitona está a ocorrer um aumento que vai afetar o teor de acidez final do óleo.

Assim, é pertinente averiguar o tempo de armazenagem ótimo para que não haja um ajuste negativo ao preço de venda do bagaço de azeitona. Este estudo incidu sob o BH proveniente dos lagares, que fica armazenado nas charcas e sob o BSO armazenado após a secagem.

Também é de ter em atenção que esta experiência decorreu sobre uma escala muito menor do que a realidade, sendo que os resultados obtidos podem não traduzir com exatidão os efeitos observados em condições de maiores dimensões.

3.3.1 Evolução da acidez no BH

Em primeiro lugar, deve-se destacar a dificuldade de garantir a homogeneidade das amostras ao longo das 10 semanas de estudo. Apesar de se misturar o bagaço húmido na caixa, as condições atmosféricas e a dimensão da caixa não garantia que uma amostra fosse igual a outra retirada na semana seguinte. O aspeto do bagaço húmido à superfície é distinto do aspeto interior. A superfície fica escura e oxidada perdendo volume, formando uma crosta seca tanto maior quanto maior o tempo de armazenamento.

O gráfico 3.14. descreve a evolução da acidez do óleo extraído do BH ao longo de 10 semanas de armazenagem e a sua comparação com a evolução da acidez ao longo de 3 meses (para o mesmo tipo de amostra) obtida no artigo [47].

Anteriormente à determinação do teor de acidez fez-se a secagem e extração das amostras, sendo que o teor de humidade e gordura foram determinados em conjunto com o teor de acidez e se mantém constantes ao longo do tempo de estudo. Em relação à referência da literatura ([47]) o teor de gordura obtido foi semelhante e o de humidade um pouco mais baixo, entre 62-68%.

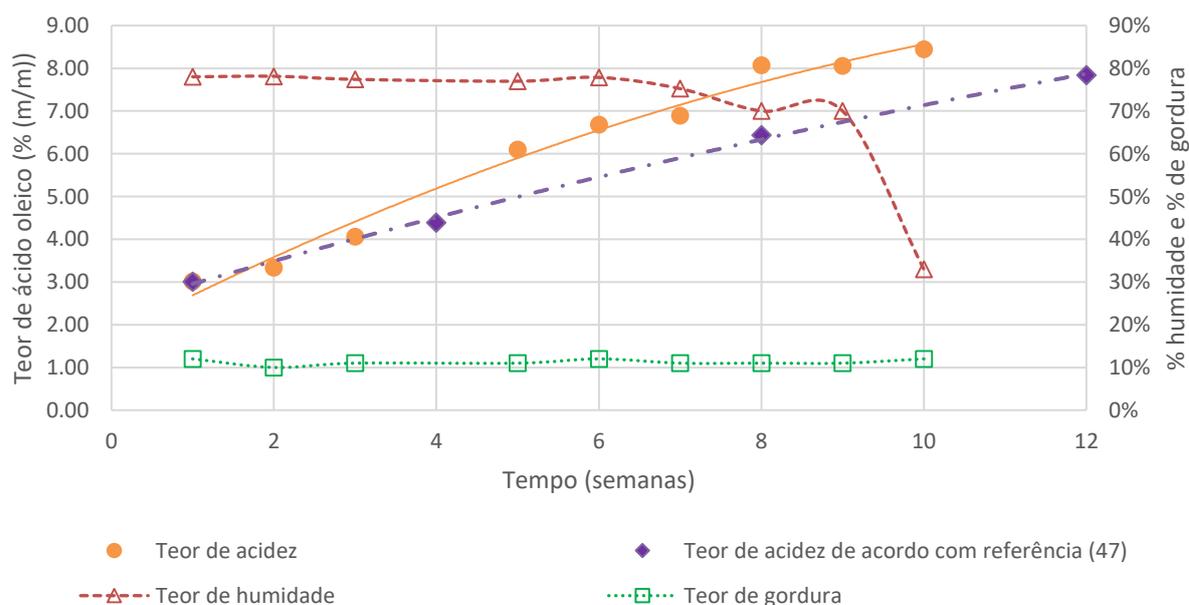


Gráfico 3.14 - Evolução do teor de acidez no BH ao longo de 10 semanas de armazenagem

Observando o gráfico concluímos que há um aumento do teor de acidez ao longo do tempo, sendo que este desacelerou nas últimas 3 semanas do estudo.

Sabe-se que a hidrólise leva à consequente degradação dos lípidos e aumento da quantidade de ácido oleico. Vários estudos sugerem que um teor de humidade alto acelera a degradação dos lípidos originando óleos com maior grau de acidez [46]. Isto pode ser observado, comparando a evolução do teor de acidez experimental e da literatura, sendo que o segundo por ter um teor de humidade mais baixo tem uma evolução mais lenta.

Os resultados do gráfico 3.14 podem ser atribuídos ao fato da charca de BH se encontrar exposta às condições meteorológicas, sendo que a gordura é mais suscetível de sofrer oxidação e/ou hidrólise. Como já foi mencionado antes, as charcas da fábrica têm capacidade para milhares de toneladas, sendo que os efeitos estudados acontecem de forma menos exponencial.

Conforme esperado, o teor de gordura extraído manteve-se constante ao longo do tempo de armazenagem.

Como não houve um controlo individual das variáveis a que estas amostras foram sujeitas, é possível que haja fatores que afetam mais ou menos o aumento do teor de acidez, cujo efeito singular não foi estudado.

3.3.2 Evolução da acidez no BSO

De forma análoga ao BH, o gráfico 3.15. descreve a evolução da acidez do óleo extraído do BSO ao longo de 6 semanas de armazenagem. Anteriormente à determinação do teor de acidez fez-se a secagem e extração das amostras, sendo que o teor de humidade e gordura foram determinados em conjunto com o teor de acidez.

Analisando o gráfico 3.15, o teor de acidez tem um crescimento mais lento que para o óleo obtido a partir do bagaço húmido atingindo um patamar de estabilização após 3 semanas.

Concluindo, para o óleo obtido a partir do bagaço húmido, em 10 semanas houve um aumento de 5.43% no teor de acidez, que se traduz em 0.5% de aumento por semana, em média. Comparando com os valores da literatura, consegue observar-se uma progressão semelhante do teor de acidez com um aumento médio de 0.4% por semana [47].

Para o óleo obtido através das amostras de BSO, em 6 semanas observou-se um aumento de 1.30%, sendo que isto se traduz em 0.2% de aumento por semana.

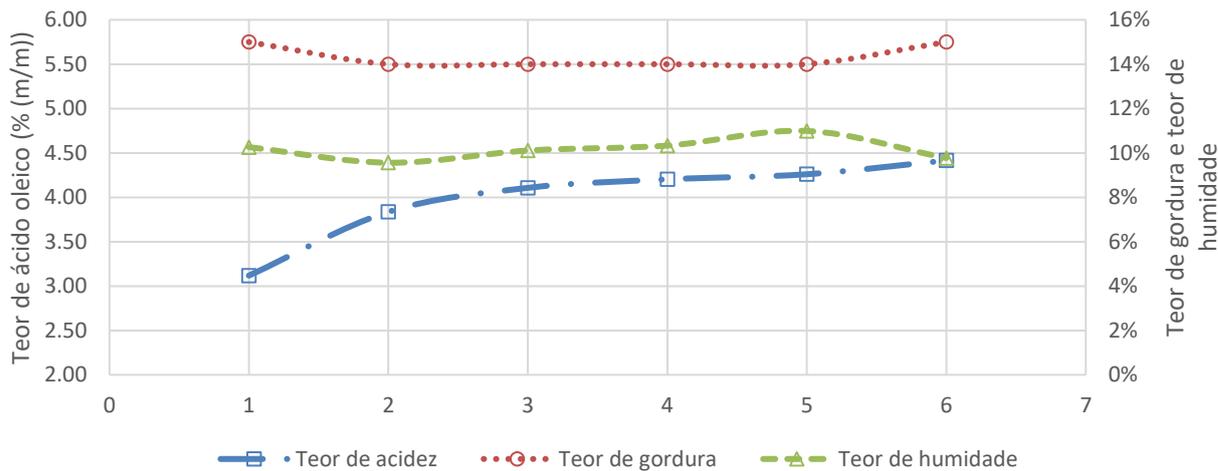


Gráfico 3.15 - Evolução do teor de acidez, teor de gordura na base seca e teor de humidade do óleo de bagaço de azeitona ao longo de 6 semanas de armazenagem de BSO

3.3.3 Impacto económico do aumento da acidez

O aumento de um grau de acidez significa uma redução de 2% no preço do óleo de bagaço de azeitona ditado pela olimerca [45]. Consultando o preço do óleo de bagaço de azeitona neste momento, verificamos que são 1700 €/ton, sendo que 2% deste preço são 34 € por tonelada de óleo de bagaço de azeitona produzida.

Para o BH, a variação de 1 grau corresponde a 2 semanas de armazenamento. No final das 10 semanas estudadas, obteve-se um acréscimo de 5.43% que representa uma perda de 187 €/ton de óleo de bagaço de azeitona. No entanto, para se ter capacidade para processar todo o BH em apenas 2 semanas, seria necessária uma capacidade de tratamento aproximadamente 15 vezes superior à atual condensada em 4 meses do ano, o que a nível de investimento, logística e pessoal, é inviável e ilógico, uma vez que o valor acrescentado ao produto final não justifica o aumento produtivo e a operação descontínua.

Tendo em conta os resultados obtidos o aumento de 1 grau de acidez no BSO acontece após 5 semanas.

4 Conclusões

Para os diferentes tipos de amostra estudados apresentam-se as tabelas 4.1, 4.2 com as principais conclusões das secções de otimização do tempo de secagem e extração.

Tabela 4.1 - Resultados principais da otimização do tempo de secagem

Otimização do tempo de secagem					
Tipo de amostra	Eq. Curva da eficiência de secagem	50% humidade retirada	90% humidade retirada	100% humidade retirada	Tempo ganho em análise
BH	$y^{(-1)} = 0.97 + 0.961/x^{1.993}$	1h50min	4h54min	10h	11h
BSO	-	-	<3h	16h	13h
BHMIX	-	-	<3h	15h	13h
BE	-	< 1h	<3h	5h	13h

Como se pode observar na tabela 4.1, determinou-se o tempo que se poupa em análise para o BH e para o BE e também se ajustou um modelo à curva de secagem do BH, não foi possível fazer a modelagem das curvas de secagem do BSO, BHMIX devido à falta de pontos experimentais nas primeiras 3 horas de secagem e BE devido à falta de pontos nos primeiros 60 min. Para o BH, verificou-se que para preparar a amostra para a extração são necessárias apenas 4h e 54 minutos.

As conclusões principais da secção da eficiência de extração encontram-se na tabela 4.2. Pode ler-se o tempo que foi poupado em análise em laboratório e verificar-se que em relação ao granulado, a amostra com diâmetro de 7 mm e teor de humidade de 8%, foi aquela para a qual se conseguiu uma melhor otimização.

Tabela 4.2 - Conclusões da otimização da extração

Otimização da extração					
Tipo de amostra	Eq. Curva da eficiência de extração	Tempo (min) para atingir x% de eficiência da extração			Tempo ganho em análise (h)
		50%	85%	100%	
GRAN.4.8	$y^{(-1)} = 0.940 + 25.251/x$	24	107	388	32 min
GRAN.5.8	$y^{(-1)} = 0.997 + 532.534/x$	23	54	258	2h 42 min
GRAN.5.6	$y^{(-1)} = 0.932 + 58.404/x^{1.5}$	15	47	291	2h 9 min
GRAN.7.7	$y^{(-1)} = 0.987 + 110.055/x^2$	23	69	337	1h 23 min
GRAN.7.8	$y^{(-1)} = 0.997 + 457.502/x^2$	22	50	246	2h 54 min
GRAN.7.9	$y^{(-1)} = 0.984 + 139.713/x^{1.5}$	27	79	351	1h 9 min
BE.7	$e^{(6.524E(-4) - 115.0826/x^2)}$	13	27	143	4h 37 min
BE.12	$y^{(-1)} = 0.99 + 0.707 \times \ln x/x$	-	-	259	2h 41 min
BSO.8	$y^{(-1)} = 0.977 + 523.021/x^2$	23	53	256	2h 44 min

Em relação ao aumento da acidez ao longo do tempo, estudou-se o BH e o BSO e conclui-se que o BH deve ser processado o mais rapidamente possível, sendo que foram necessárias apenas 2 semanas para o aumento de 1 grau de acidez do óleo obtido, à escala estudada. Também se concluiu que o óleo obtido a partir do BSO tem um aumento da acidez mais lento que o BH sendo preferencial armazenar o material na forma seca.

5 Trabalhos futuros

Dando seguimento ao trabalho realizado nesta dissertação, deverá fazer-se um estudo sobre o comportamento das amostras de BE, BHMIX e BSO durante as primeiras três horas de secagem. Isto poderá ser atingido medindo a humidade das amostras de 15 em 15 minutos ou utilizando o medidor de humidade para construir curvas de secagem e modelando matematicamente para um peso de amostra maior.

Além disso, poder-se-á também averiguar qual a composição química do material granulado, nomeadamente a composição em açúcares para determinar a possível extensão da caramelização nas amostras. Também, quantificar as diferentes variáveis envolvidas no processo de granulação, temperatura e quantidade de vapor, por exemplo de forma a poder melhor avaliar os fatores que influenciam a eficiência de extração.

Simultaneamente, em relação à evolução da acidez se os ensaios forem repetidos, deverá ser feito um controlo individual de todos os fatores que afetam o aumento da acidez, como a temperatura e no caso do bagaço húmido, a quantidade de águas ruças a cobrir o material. Assim, para além da determinação do tempo ótimo de armazenagem poderá também ser feita uma otimização das condições de armazenagem do bagaço húmido e bagaço seco oleoso.

6 Bibliografia

- [1] “Food and agriculture organization of the united nations,” [Online]. Available: <http://www.fao.org/faostat/en/?#data/QD>. [Acedido em 14 Setembro 2017].
- [2] “Infopédia Porto Editora,” [Online]. Available: [https://www.infopedia.pt/apoio/artigos/\\$azeite](https://www.infopedia.pt/apoio/artigos/$azeite). [Acedido em 02 Novembro 2017].
- [3] “Dem-uc,” [Online]. Available: http://www2.dem.uc.pt/CenterIndustrialEcology/projects/Outputs%20Ecodeep/Relatorios/Ecodeep_relatorio%20fileira%20azeite%20e%20oleos%20vegetais.pdf. [Acedido em 02 Novembro 2018].
- [4] “Azeite do Alentejo,” [Online]. Available: <http://www.azeitedoalentejo.pt/azeite-do-alentejo.html>. [Acedido em 22 Fevereiro 2018].
- [5] “Agroportal,” [Online]. Available: <https://www.agroportal.pt/azeite-portugues-premiado-nacional-mundialmente/>. [Acedido em 22 Fevereiro 2018].
- [6] “Ecodeep - Relatório fileira azeite e óleos vegetais,” [Online]. Available: http://ecodeep.org/wp-content/uploads/2016/01/4-Ecodeep_relatorio-fileira-azeite-e-oleos-vegetais.pdf. [Acedido em 16 Fevereiro 2018].
- [7] L. M. G. M. Gomes, “Scientificus,” 7 Julho 2015. [Online]. Available: <https://scientificusblogpt.wordpress.com/2015/07/07/oliveira-azeite-e-aguas-residuais-parte-v/>. [Acedido em 22 Fevereiro 2018].
- [8] P. J. H. Kellie L tuck, “Major phenolic compounds in olive oil: metabolism and health effects,” *The Journal of Nutritional Biochemistry*, vol. 13, nº 11, pp. 636-644, 2002.
- [9] P. R. A. D. B. R. F. M. S. G. F. M. G. M. Roberto Fabiani, “oxford academic - the journal of nutrition,” 1 Agosto 2008. [Online]. Available: <https://academic.oup.com/jn/article/138/8/1411/4750790>. [Acedido em 20 Fevereiro 2018].
- [10] APA, “APA - Agência portuguesa do ambiente,” 6 Junho 2000. [Online]. Available: <https://dre.pt/application/dir/pdf2sdip/2000/06/131000000/0967609677.pdf>. [Acedido em 21 Fevereiro 2018].
- [11] G. Bastos, 18 Maio 2015. [Online]. Available: <http://artesanalbh.com.br/cptf/hidroxitirosol-presente-no-azeite-de-oliva/>. [Acedido em 2018 Janeiro 18].
- [12] CAR/PP, “Prévention de la pollution dans la production d'huile d'olive,” Janeiro 2000. [Online]. Available: <http://www.sba-int.ch/spec/sba/download/Publications%20principales/Production%20huile%20dOlive.pdf>. [Acedido em 22 Fevereiro 2018].

- [13] B. R. F. R. Rafael Borja, "Grasas y aceites," 2006. [Online]. Available: <http://grasasyaceites.revistas.csic.es/index.php/grasasyaceites/article/view/20>. [Acedido em 23 Fevereiro 2018].
- [14] "Instituto Macrobiótico," [Online]. Available: <https://www.institutomacrobio.com/pt-pt/imp/artigos/alimentacao/hidratos-de-carbono>. [Acedido em 23 Fevereiro 2018].
- [15] M. A. K. A. A. N. Kountori AM, "Bioavailability of the phenolic compounds of the fruits (drupes) of *Olea europaea* (olives): impact on plasma antioxidant status in humans.," *Phytomedicine*, vol. 14, nº 10, pp. 659-667, 2007.
- [16] M. R. a. M. I. M.-M. Lourdes Gallardo-Guerrero, "Distribution of Chlorophylls and Carotenoids in Ripening," 2002. [Online]. Available: <http://lib3.dss.go.th/fulltext/Journal/J.AOCS/J.AOCS/2002/no.1/v.79n1p105-109.pdf>. [Acedido em 21 Fevereiro 2018].
- [17] S. Balbino, "Vegetable oil yield and composition influenced by environmental stress factors," em P. Ahmad *Oilseed crops: Yield and adaptations under environmental stress*, John Wiley & Sons, 2017, pp. 89-90.
- [18] A. T. S. D. R. S. Carlos Atalla Hidalgo Hijazin, "Tratamento de água," Junho 2010. [Online]. Available: <https://www.tratamentodeagua.com.br/wp-content/uploads/2016/10/Hidr%C3%B3lise-%C3%A1cida-alcalina-e-enzim%C3%A1tica.pdf>. [Acedido em 23 Fevereiro 2018].
- [19] Portal do biogás, "Portal do biogás," Fevereiro 2016. [Online]. Available: <https://www.portaldobiogas.com/wp-content/uploads/2016/02/Exemplos-de-reacoes-na-fase-de-hidrolise.png>. [Acedido em 23 Fevereiro 2018].
- [20] "Oil expeller," [Online]. Available: <http://oil-expeller.net/oil-solvent-extraction-equipment/dtdc-desolventizer-toaster-dryer-cooler.html>. [Acedido em 23 Fevereiro 2018].
- [21] J. V. Damme., "Desolventizado y Acondicionamiento de Harinas Vegetales," *Libro de Oro de A&G*, pp. 572-578, 2000.
- [22] [Online]. Available: <http://wamgroup.com/en-GB/corporate/Product/RVC/Drop-Through-Rotary-Valves>. [Acedido em 23 Fevereiro 2018].
- [23] [Online]. Available: http://www.mavi.com.br/produto.php?pagina_id=17. [Acedido em 23 Fevereiro 2018].
- [24] Crown iron, [Online]. Available: <http://www.crowniron.com.br/wp-content/themes/tweetmeblue/catalogos/03-extracao/06-oleomineral.pdf>. [Acedido em 22 Fevereiro 2018].
- [25] R. J. H. G. C. Wolf Hamm, "Edible oil processing," em *Edible oil processing*, John Wiley & Sons, 2013, pp. 60-61.
- [26] Tiefenbacher et al. , "MANUFACTURE OF PELLETS FROM FEED," 1980. [Online]. Available:

<https://patentimages.storage.googleapis.com/25/4a/1c/864a6b89d29860/US4212890.pdf>. [Acedido em 22 Fevereiro 2018].

- [27] D. C. W. Haresign, "Recent Advances in Animal Nutrition," em *Recent Advances in Animal Nutrition*, Elsevier, 2013, p. 98.
- [28] California Pellet Mill Co. , "The pelleting process," [Online]. Available: <https://www.cpm.net/downloads/Animal%20Feed%20Pelleting.pdf>. [Acedido em 21 Fevereiro 2018].
- [29] M. H. Farahat, "Good quality feed pellets: Does it make sense?," Compound Feed, 13 Julho 2015. [Online]. Available: <http://www.allaboutfeed.net/Compound-Feed/Articles/2015/7/Good-quality-feed-pellets-Does-it-make-sense-1785760W/>. [Acedido em 21 Fevereiro 2018].
- [30] G. & I. C. Brueske, "Procesos de Separación Aceite/Harina. Libro de Oro de A&G - 10. Aniversário," em *Procesos de Separación Aceite/Harina. Libro de Oro de A&G - 10. Aniversário*, 2000, pp. 533-542.
- [31] A. Leo, "Principios da extração por solvente," [Online]. Available: <https://pt.slideshare.net/AntonioLeo6/principios-da-extracao-por-solvente>. [Acedido em 21 Janeiro 2018].
- [32] "Laboratório online," [Online]. Available: <http://www.fciencias.com/2015/01/15/soxhlet-laboratorio-online>. [Acedido em 18 Janeiro 2018].
- [33] mettler toledo, "mettler toledo," [Online]. Available: https://www.mt.com/int/en/home/products/Laboratory_Weighing_Solutions/moisture-analyzer/entry_moistureanalyzer.html. [Acedido em 13 02 2018].
- [34] F. UNL, "TRATAMENTO DE DADOS EXPERIMENTAIS EM FÍSICA I," 2015.
- [35] Comissão Europeia, 11 July 1991. [Online]. Available: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:31991R2568&from=PT>. [Acedido em 2 February 2018].
- [36] R. J. H. G. C. Wolf Hamm, "Edible oil processing," em *Edible oil processing*, John Wiley & Sons, 2013, pp. 60-61.
- [37] O. O. A. O. F. O. A. Lawson, "Evaluation of the parameters affecting the solvent extraction of soybean oil.," *ARPJ. Eng. Appl. Sci.* , 2010.
- [38] Journal of Kerbala University, Vol. 8 No. 3 Scientific, "Factors affecting the extraction process of oil-bearing flakes of sunflower, cotton and soybean seeds," 2010. [Online]. Available: 2. Factors affecting the extraction process of oil-bearing flakes of sunflower, cotton and soybean seeds. Journal of Kerbala Un<http://www.iasj.net/iasj?func=fulltext&ald=69798>. [Acedido em 17 Fevereiro 2018].
- [39] C. M. D. Akoh, "Food Lipids," em *Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*, Boca Raton, CRC Press, 2008, p. 215.
- [40] J. Lajara, "Lajara, J.R.: Solvent extraction of oil from oilseeds: the real basics," em *Edible Fats and Oils Processing: Basic Principles and Modern Practices*, The American

Oil Chemists Society, Champaign , Lajara, J.R.: Solvent extraction of oil from oilseeds: the real basics. In: Erickson, D.R. (ed.) *Edible Fats and Oils Processes* 1990, p. 51–52.

- [41] I. H. P. L. N. e. a. Efthymiopoulos, “Waste biomass valor,” 2017. [Online]. Available: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs12649-017-0061-4.pdf>. [Acedido em 16 Fevereiro 2018].
- [42] T. T. C. Varzakas, “Food Safety, Quality, and Manufacturing Processes,” em *Handbook of Food Processing: Food Safety, Quality, and Manufacturing Processes*, Boca Raton, Taylor & Francis, 2015, p. 389.
- [43] J. W. Carlos Blas, “Nutrition of the rabbit,” em *Nutrition of the rabbit*, CABI, 2010, p. 211.
- [44] J. J. Carberry, “Chemical and Catalytic Reaction Engineering,” em *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, Courier Corporation, 2001, p. 466.
- [45] “Olimerca,” 15 fevereiro 2017. [Online]. Available: <https://www.olimerca.com/precios.aspx>. [Acedido em 21 Fevereiro 2017].
- [46] D. D. B. P. Dr. S. S. Arya, “Effect of moisture and temperature on storage changes in lipids and carotenoids of atta (wheat flour),” *Molecular Nutrition & Food Research*, vol. 25, nº 2, pp. 121-126, 1981.
- [47] A. E. Ramos Hinojosa, M.V. Ruiz Méndez. Orujos de dos fases almacenados en balsas. *Grasas y Aceites* 2004, 55, 251-258

7 Anexos

Anexo I – REGULAMENTO (CEE) N° 2568 / 91 DA COMISSÃO de 11 de julho de 1991 relativo às características dos azeites e dos óleos de bagaço de azeitona, bem como aos métodos de análise relacionados

DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ

1. **OBJECTIVO**

Determinação dos ácidos gordos livres em azeites. O teor de ácidos gordos livres é expresso em termos de acidez, calculada convencionalmente, ou em índice de acidez.
- 1.1. **Princípio**

Dissolução da amostra numa mistura de solventes, seguida de titulação dos ácidos gordos livres presentes com uma solução etanólica de hidróxido de potássio.
- 1.2. **Reagentes**

Todos os reagentes devem ser de qualidade analítica reconhecida e a água a utilizar deve ser destilada ou de pureza equivalente.

 - 1.2.1. Éter etílico e etanol a 95% (V/V), mistura 1 + 1 em volume

Advertência: O éter etílico é muito inflamável e pode formar peróxidos explosivos, pelo que deve ser utilizado com as devidas precauções.

Neutraliza-se exactamente no momento de utilização com a solução de hidróxido de potássio (ponto 1.2.2), em presença de 0,3 ml de solução de fenolftaleína (ponto 1.2.3) por 100 ml de mistura.

Nota: Se não for possível utilizar éter etílico, poderá ser utilizada uma mistura de solventes constituída por etanol e tolueno. Se necessário, o etanol pode ser substituído por 2-propanol.
 - 1.2.2. Solução etanólica titulada de hidróxido de potássio, $c(\text{KOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ aproximadamente ou, se necessário, $c(\text{KOH}) = 0,5 \text{ mol/l}$ aproximadamente.

A concentração exacta da solução etanólica de hidróxido de potássio deve ser conhecida e verificada antes da utilização. A solução deve ser incolor ou amarelo-palha. Decantação para um frasco de vidro castanho fechado com uma rolha de borracha.

Nota: Uma solução incolor estável de hidróxido de potássio pode ser preparada do seguinte modo: mantém-se durante uma hora em ebulição, sob refluxo, 1000 ml de etanol com 8 g de hidróxido de potássio e 0,5 g de aparas de alumínio. Destila-se imediatamente. Dissolve-se no destilado a quantidade necessária de hidróxido de potássio. Deixa-se repousar durante vários dias e decanta-se o líquido claro sobrenadante do precipitado de carbonato de potássio.

A solução pode também ser preparada sem destilação, do seguinte modo:

Adicionam-se 4 ml de butilato de alumínio e deixa-se repousar a mistura durante alguns dias. Decanta-se o líquido sobrenadante e dissolve-se nele a quantidade necessária de hidróxido de potássio. Esta solução está pronta para ser utilizada.
 - 1.2.3. Fenolftaleína, solução de 10 g/l em etanol a 95–96% (V/V) ou azul alcalino (no caso de matérias gordas fortemente coradas), solução de 20 g/l em etanol a 95–96% (V/V).
- 1.3. **Aparelhos e utensílios**

Material corrente de laboratório, designadamente:

 - 1.3.1. Balança analítica.
 - 1.3.2. Erlenmeyer de 250 ml de capacidade.
 - 1.3.3. Galheta de 10 ml de capacidade, graduada em 0,05 ml.
- 1.4. **Processo**
 - 1.4.1. Preparação da amostra para análise

A determinação é efectuada a partir da amostra filtrada. Se o teor total da humidade e impurezas for inferior a 1% a análise é efectuada na amostra não filtrada.
 - 1.4.2. Tomas de ensaio

Colhem-se as tomas de ensaio, de acordo com o índice de acidez presumido, em conformidade com as indicações do quadro seguinte.

Índice de acidez presumido	Peso da toma de ensaio (g)	Precisão da pesagem da toma de ensaio
< 1	20	0,05
1—4	10	0,02
4—15	2,5	0,01
15—75	0,5	0,001
> 75	0,1	0,0002

A pesagem deverá ser efectuada no erlenmeyer (ponto 1.3.2).

1.4.3. Determinação

Dissolve-se a toma em 50 a 100 ml de mistura éter/etanol (ponto 1.2.1) previamente neutralizada. Titula-se, com agitação, com a solução de hidróxido de potássio (ver nota 2) até à viragem do indicador (coloração carmim da fenolftaleína persistente durante pelo menos 10 s).

Nota 1: A solução etanólica de hidróxido de potássio (ponto 1.2.2) pode ser substituída por solução aquosa de hidróxido de potássio ou de sódio desde que o volume de água introduzido não conduza a uma separação de fases.

Nota 2: Se a quantidade necessária de solução de hidróxido de potássio a 0,1 mol/l ultrapassar 10 ml, utiliza-se uma solução a 0,5 mol/l.

Nota 3: Se a solução se tornar turva durante a titulação, junta-se uma quantidade suficiente da mistura de solventes (ponto 1.2.1) para obter uma solução límpida.

1.5. Expressão da acidez em percentagem de ácido oleico

A acidez, expressa em percentagem em massa, é igual a:

$$V \times c \times \frac{M}{1\,000} \times \frac{100}{m} = \frac{V \times c \times M}{10 \times m}$$

em que:

V = é o volume consumido, expresso em mililitros de solução titulada de hidróxido de potássio.

c = é a concentração exacta, em moles por litro, da solução titulada de hidróxido de potássio utilizada.

M = é a massa molar, em gramas por mole, do ácido adoptado para a expressão dos resultados (= 282).

m = é a massa, em gramas, da toma do ensaio.

Toma-se como resultado a média aritmética de duas determinações.

Anexo II – Massas do bagaço húmido ao longo do tempo de secagem

Tabela 7.1 – Massas da média de 3 tomas de bagaço húmido ao longo do tempo de secagem

Tempo de secagem (h)	Massa da amostra (g)		
	BH.1	BH.2	BH.3
0	103.79	103.46	103.62
1	79.35	-	-
2	65.54	-	-
3	56.82	55.10	54.64
4	52.07	49.23	48.48
5	48.06	44.44	44.28
6	45.40	41.24	41.66
7	43.27	39.64	39.95
8	40.37	38.17	38.93
9	39.63	37.43	38.25
10	39.30	37.17	37.95
11	39.15	37.08	37.86
12	39.04	37.69	37.89
13	39.00	37.02	37.81
14	38.96	36.98	37.76
15	38.92	36.95	37.74
16	38.90	36.92	37.71

Anexo III – Massas do bagaço seco oleoso, bagaço extratado e BHMIX ao longo do tempo de secagem

Tabela 7.2 - Dados iniciais para cálculo da humidade do bagaço extratado

Identificação	BE.1	BE.2	BE.3	BE.4	BE.5	BE.6
Massa cápsula (g)	3.0356	3.0392	3.0356	3.0392	3.0601	3.2088
Massa amostra (g)	20.0154	20.0095	20.0154	20.0095	20.6184	20.5187

Tabela 7.3 - Massa das amostras de bagaço extratado ao longo do tempo de secagem

Massa das amostras (g)						
Tempo de secagem (h)	BE.1	BE.2	BE.3	BE.4	BE.5	BE.6
0	23.05	23.05	23.05	23.05	23.68	23.73
1	20.64	20.65	20.59	20.62	-	-
2	20.64	20.64	20.58	20.62	-	-
3	20.64	20.63	20.58	20.62	21.19	21.25
4	20.63	20.63	20.57	20.62	21.19	21.25
5	20.63	20.63	20.56	20.61	21.18	21.24
6	20.63	20.63	20.56	20.60	21.17	21.23
7	20.63	20.63	20.56	20.60	21.17	21.23

Tabela 7.4 - Dados iniciais para cálculo da humidade do BHMIX

Identificação	BHMIX.1	BHMIX.2	BHMIX.3	BHMIX.4	BHMIX.5	BHMIX.6
Massa cápsula (g)	3.0987	3.0762	3.0478	3.1068	3.0411	3.0454
Massa amostra (g)	30.2175	30.783	30.4444	30.6161	30.4886	30.3824

Tabela 7.5 - Massa das amostras de BHMIX ao longo do tempo de secagem

Massa das amostras (g)						
Tempo de secagem (h)	BHMIX.1	BHMIX.2	BHMIX.3	BHMIX.4	BHMIX.5	BHMIX.6
0	33.32	33.86	33.49	33.72	33.53	33.43
3	23.98	23.84	23.59	23.60	23.61	23.54
6	23.97	23.80	23.57	23.56	23.56	23.50
9	24.00	23.72	23.47	23.48	23.55	23.48
12	23.90	23.72	23.48	23.47	23.49	23.42
15	23.85	23.69	23.45	23.42	21.05	23.30
16	23.80	23.66	23.42	23.41	23.44	23.29

Tabela 7.6 - Dados iniciais para cálculo da humidade do bagaço seco oleoso

Identificação	BSO.1	BSO.2	BSO.3	BSO.4	BSO.5	BSO.6
Massa cápsula (g)	3.1967	3.2198	3.0666	3.2185	3.0435	2.9656
Massa amostra (g)	20.2346	20.2346	20.4955	20.1444	20.7139	20.4908

Tabela 7.7 - Massa das amostras de bagaço seco oleoso ao longo do tempo de secagem

Massa das amostras (g)						
Tempo de secagem (h)	BSO.1	BSO.2	BSO.3	BSO.4	BSO.5	BSO.6
0	23.43	23.45	23.56	23.36	23.76	23.46
3	21.50	21.52	21.61	21.44	21.78	21.50
6	21.48	21.50	21.59	21.42	21.76	21.48
9	21.48	21.50	21.59	21.41	21.75	21.48

12	21.48	21.50	21.58	21.41	21.90	21.47
15	21.46	21.48	21.57	21.41	21.74	21.46
16	21.45	21.47	21.55	21.39	21.72	21.44

Anexo IV

Bagaço extratado, teor de humidade=7%

Tabela 7.8 - Cálculo do teor de gordura do BE.7.A

TEMPO (min)	15	30	45	60	75	90	120	150	180	420
m balão	169.18	151.72	158.81	163.61	180.51	142.97	145.01	187.30	167.93	194.32
m amostra (g)	40.29	40.29	40.29	40.29	40.29	40.29	40.29	40.29	40.29	40.29
m fim (g)	169.26	151.75	158.83	163.61	180.51	142.97	145.01	187.30	167.93	194.32
% gordura	0.20	0.09	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
mf-mb (g)	0.08	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
%gordura acumulada	0.20	0.29	0.33	0.33	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
Peso seco (g)	37.38	37.38	37.38	37.38	37.38	37.38	37.38	37.38	37.38	37.38
% gordura massa seca	0.21	0.31	0.35	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.37

Tabela 7.9 - Cálculo do teor de gordura do BE.7.B

TEMPO (min)	15	30	45	60	75	90	120	150	180	420
m balão (g)	169.72	169.19	184.61	178.90	145.10	163.73	161.98	151.73	164.65	148.72
m amostra (g)	40.20	40.20	40.20	40.20	40.20	40.20	40.20	40.20	40.20	40.20
m fim (g)	169.80	169.22	184.62	178.90	145.10	163.73	161.98	151.73	164.65	148.72
% gordura	0.20	0.09	0.04	0.0037	0.0037	0.0007	0.0005	0.0002	0.0002	0.0012
mf-mb (g)	0.08	0.04	0.01	0.0015	0.0015	0.0003	0.0002	0.0001	0.0001	0.0005
%gordura acumulada	0.20	0.29	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.34
Peso seco (g)	37.30	37.30	37.30	37.30	37.30	37.30	37.30	37.30	37.30	37.30
% gordura massa seca	0.22	0.31	0.35	0.35	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36

Tabela 7.10 - Cálculo do teor de gordura do BE.7.C

Tempo (min)	15	30	45	60	75	90	120	150	180	420
m balão (g)	168.36	142.93	169.18	184.60	194.98	169.72	163.61	167.93	178.91	164.17
m amostra (g)	40.11	40.11	40.11	40.11	40.11	40.11	40.11	40.11	40.11	40.11
m fim (g)	168.44	142.96	169.20	184.60	194.98	169.72	163.61	167.93	178.91	164.17
% Gordura	0.20	0.09	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
mf-mb (g)	0.08	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
%gordura corrigida	0.20	0.29	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.34	0.34	0.34
Peso seco (g)	37.22	37.22	37.22	37.22	37.22	37.22	37.22	37.22	37.22	37.22
% Gordura massa seca	0.22	0.31	0.35	0.35	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36

Tabela 7.11 - Valores de RMSD para o modleio que descreve o teor de gordura do BE.7

	RMSD	
BE.7.A	BE.7.B	BE.7.C
0.0018	0.0014	0.0015

Bagaço extratado, teor de humidade=12%

Tabela 7.12 - Cálculo do teor de gordura do BE.12.A

Tempo (min)	15	30	45	60	75	90	120	150	180	420
m balão (g)	215.5618	168.3407	164.2009	194.9909	169.1822	161.9872	168.3560	180.5787	169.7349	145.0094
m amostra (g)	40.6310	40.6310	40.6310	40.6310	40.6310	40.6310	40.6310	40.6310	40.6310	40.6310
m fim (g)	215.6826	168.3478	164.2018	194.9912	169.1852	161.9892	168.3571	180.5789	169.7351	145.0095
% Gordura	0.2973	0.0175	0.0022	0.0007	0.0074	0.0049	0.0027	0.0005	0.0005	0.0002
mf-mb (g)	0.1208	0.0071	0.0009	0.0003	0.0030	0.0020	0.0011	0.0002	0.0002	0.0001
%gordura corrigida	0.2973	0.3148	0.3170	0.3177	0.3251	0.3300	0.3328	0.3332	0.3337	0.3340
Peso seco (g)	35.3359	35.3359	35.3359	35.3359	35.3359	35.3359	35.3359	35.3359	35.3359	35.3359
% Gordura massa seca	0.3419	0.3620	0.3645	0.3654	0.3738	0.3795	0.3826	0.3832	0.3837	0.3840

Tabela 7.13 - Cálculo do teor de gordura do BE.12.B

Tempo (min)	15	30	45	60	75	90	120	150	180	420
m balão (g)	158.80	180.51	169.71	145.00	215.56	158.81	164.03	194.99	169.18	162.98
m amostra (g)	40.40	40.40	40.40	40.40	40.40	40.40	40.40	40.40	40.40	40.40
m fim (g)	158.92	180.51	169.71	145.00	215.56	158.82	164.03	194.99	169.18	162.98
% Gordura	2.97E-01	1.83E-02	4.70E-03	1.24E-03	4.95E-03	4.70E-03	3.71E-03	2.48E-04	4.95E-04	2.48E-04
mf-mb (g)	1.20E-01	7.40E-03	1.90E-03	5.00E-04	2.00E-03	1.90E-03	1.50E-03	1.00E-04	2.00E-04	1.00E-04
%gordura corrigida	2.97E-01	1.83E-02	4.70E-03	1.24E-03	4.95E-03	4.70E-03	3.71E-03	2.48E-04	4.95E-04	2.48E-04
Peso seco (g)	35.34	35.34	35.34	35.34	35.34	35.34	35.34	35.34	35.34	35.34
% Gordura massa seca	0.34	0.36	0.37	0.37	0.37	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38

Tabela 7.14 - Valores de RMSD para o modelo do teor de gordura do BE.12

RMSD	
BE.12.A	BE.12.B
1.47E-03	1.03E-03

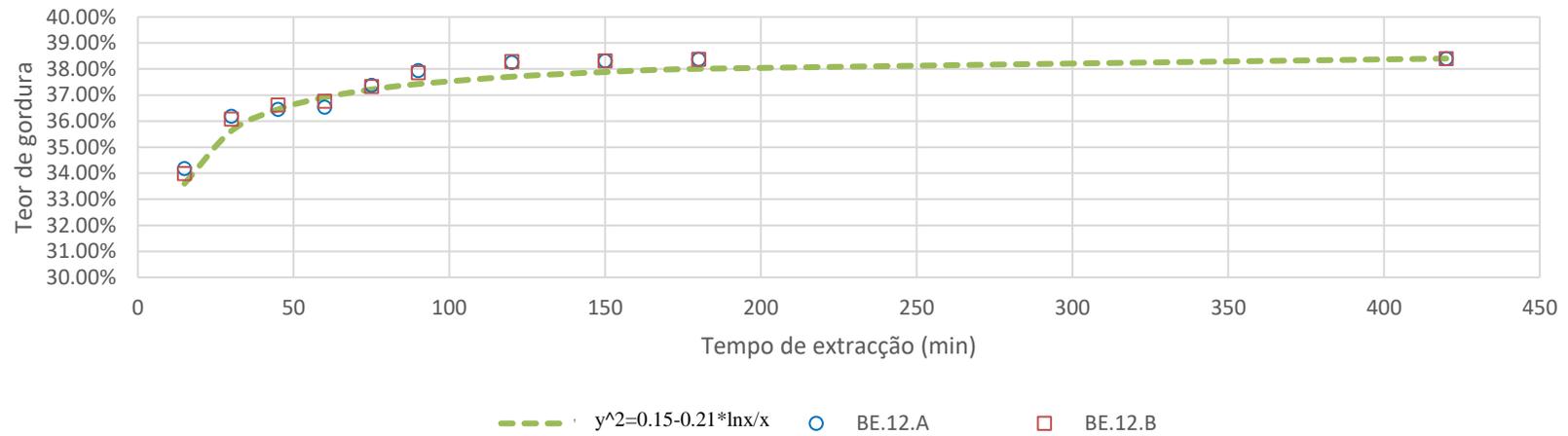


Gráfico 7.1 - Teor de gordura do BE.12 ao longo do tempo de extração

Bagaço seco oleoso, teor de humidade h=8%

Tabela 7.15 - Cálculo do teor de gordura do BSO.8.A

Tempo (min)	15	30	45	60	75	90	120	150	180	420
m balão (g)	194.99	151.73	158.72	215.54	168.52	169.71	157.72	180.48	158.81	150.48
m amostra (g)	40.39	40.39	40.39	40.39	40.39	40.39	40.39	40.39	40.39	40.39
m fim (g)	196.21	152.40	160.00	215.87	168.72	169.78	157.81	180.54	158.81	150.60
% Gordura	3.01	1.66	3.18	0.81	0.50	0.19	0.20	0.14	0.01	0.30
mf-mb (g)	1.22	0.67	1.28	0.33	0.20	0.08	0.08	0.06	0.00	0.12
%gordura corrigida	3.01	4.67	7.85	8.66	9.16	9.35	9.55	9.69	9.70	10.00
Peso seco (g)	37.16	37.16	37.16	37.16	37.16	37.16	37.16	37.16	37.16	37.16
% Gordura massa seca	3.27	5.08	8.53	9.41	9.95	10.16	10.38	10.53	10.54	10.87

Tabela 7.16 - Cálculo do teor de gordura do BSO.8.B

Tempo (min)	15	30	45	60	75	90	120	150	180	420
m balão (g)	169.13	142.96	145.05	180.46	157.00	187.29	163.60	178.89	191.34	215.54
m amostra (g)	40.66	40.66	40.66	40.66	40.66	40.66	40.66	40.66	40.66	40.66
m fim (g)	170.34	143.65	146.34	180.78	157.20	187.36	163.68	178.95	191.34	215.66
% Gordura	2.98	1.69	3.17	0.81	0.50	0.19	0.20	0.14	0.01	0.30
mf-mb (g)	1.21	0.69	1.29	0.33	0.20	0.08	0.08	0.06	0.01	0.12
%gordura corrigida	2.98	4.67	7.85	8.66	9.16	9.34	9.55	9.69	9.70	10.00
Peso seco (g)	37.41	37.41	37.41	37.41	37.41	37.41	37.41	37.41	37.41	37.41
% Gordura massa seca	3.24	5.08	8.53	9.41	9.95	10.16	10.38	10.53	10.55	10.87

Tabela 7.17 – Cálculo do teor de gordura do BSO.8.C

Tempo (min)	15	30	45	60	75	90	120	150	180	420
m balão (g)	169.71	178.94	150.41	164.37	169.00	161.93	144.89	143.00	151.73	164.14
m amostra (g)	40.55	40.55	40.55	40.55	40.55	40.55	40.55	40.55	40.55	40.55
m fim (g)	170.92	179.62	151.70	164.70	169.20	162.01	144.97	143.05	151.74	164.26
% Gordura	2.98	1.69	3.18	0.81	0.50	0.19	0.21	0.14	0.02	0.29
mf-mb (g)	1.21	0.68	1.29	0.33	0.20	0.08	0.08	0.06	0.01	0.12
%gordura corrigida	2.98	4.67	7.85	8.66	9.16	9.34	9.55	9.69	9.71	10.00
Peso seco (g)	37.31	37.31	37.31	37.31	37.31	37.31	37.31	37.31	37.31	37.31
% Gordura massa seca	3.24	5.08	8.53	9.41	9.95	10.16	10.38	10.53	10.55	10.87

Tabela 7.18 - Valores de RMSD para o teor de gordura do BSO.8

RMSD		
BSO.8.A	BSO.8.B	BSO.8.C
0.16	0.16	0.16

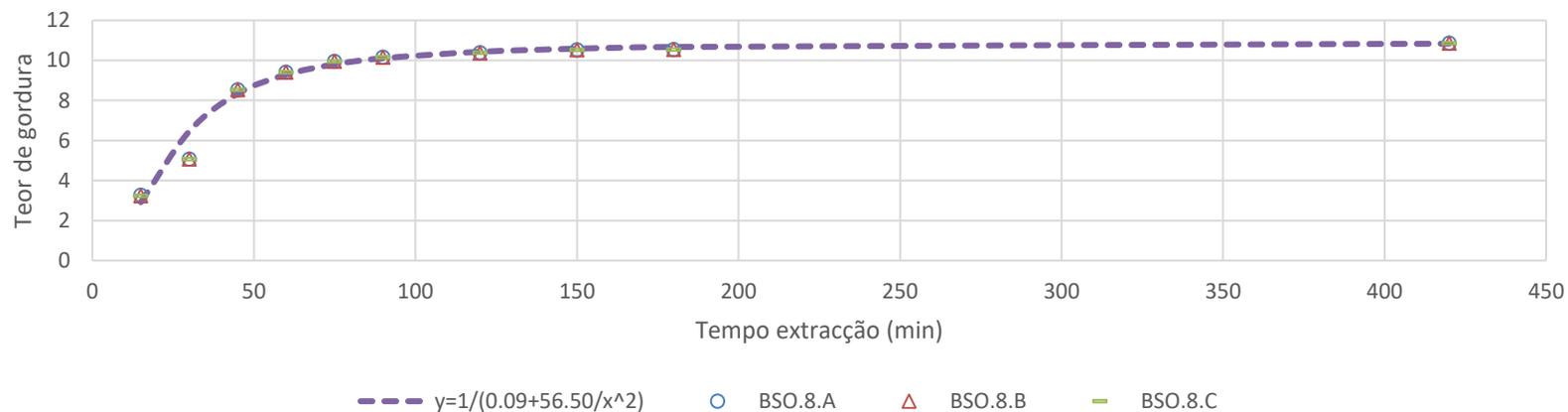


Gráfico 7.2 - Teor de gordura do BSO.8 ao longo do tempo de extração

Granulado, $d_p=7\text{mm}$, teor de humidade=7%

Tabela 7.19 – Cálculo do teor de gordura do GRAN.7.7.A

TEMPO (min)	15	30	45	60	75	90	120	150	180	420
amostra	16.12.8.1	16.12.8.1	16.12.8.1	16.12.8.1	16.12.8.1	16.12.8.1	16.12.8.1	16.12.8.1	16.12.8.1	16.12.8.1
m balão	157.72	151.72	168.32	148.73	164.17	191.37	150.50	151.35	148.74	157.73
m amostra	38.60	38.60	38.60	38.60	38.60	38.60	38.60	38.60	38.60	38.60
m fim	159.74	152.44	169.82	149.12	164.44	191.54	150.62	151.66	148.74	157.74
% gordura	5.22	1.86	3.88	1.00	0.72	0.44	0.31	0.81	0.02	0.02
mf-mb	2.01	0.72	1.50	0.38	0.28	0.17	0.12	0.31	0.01	0.01
%gordura corrigida	5.22	7.08	10.96	11.96	12.68	13.11	13.42	14.23	14.25	14.26

peso seco	35.89	35.89	35.89	35.89	35.89	35.89	35.89	35.89	35.89	35.89
% gordura massa seca	5.61	7.61	11.78	12.86	13.63	14.10	14.43	15.30	15.32	15.34

Tabela 7.20 - Cálculo do teor de gordura do GRAN.7.7.B

TEMPO (min)	15	30	45	60	75	90	120	150	180	420
amostra	16.12.8.2	16.12.8.2	16.12.8.2	16.12.8.2	16.12.8.2	16.12.8.2	16.12.8.2	16.12.8.2	16.12.8.2	16.12.8.2
m balão	145.01	161.97	168.32	157.67	180.50	145.03	161.97	168.05	215.56	180.51
m amostra	41.48	41.48	41.48	41.48	41.48	41.48	41.48	41.48	41.48	41.48
m fim	147.17	162.74	169.93	158.08	180.80	145.21	162.10	168.39	215.57	180.51
% gordura	5.22	1.86	3.88	1.00	0.72	0.44	0.31	0.81	0.02	0.01
mf-mb	2.17	0.77	1.61	0.41	0.30	0.18	0.13	0.33	0.01	0.00
%gordura corrigida	5.22	7.08	10.96	11.96	12.68	13.11	13.42	14.23	14.25	14.25
peso seco	38.58	38.58	38.58	38.58	38.58	38.58	38.58	38.58	38.58	38.58
% gordura massa seca	5.62	7.61	11.78	12.86	13.63	14.10	14.44	15.30	15.32	15.33

Tabela 7.21 - Valores de RMSD para o modelo do teor de gordura do GRAN.7.7

RMSD	
GRAN.7.7.A	GRAN.7.7.B
0.20	0.20

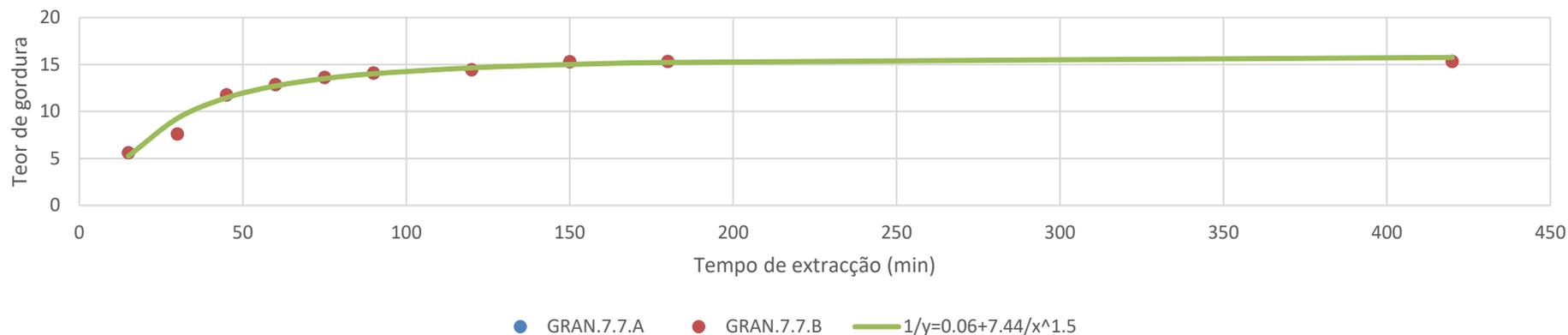


Gráfico 7.3 - Teor de gordura do GRAN.7.7 ao longo do tempo de extração

Granulado, dp=7mm, teor de humidade=8%

Tabela 7.22 - Cálculo do teor de gordura do GRAN.7.8.A

TEMPO (min)	15	30	45	60	75	90	120	150	180	420
m balão	145.00	147.60	161.90	180.49	158.80	165.20	187.30	164.17	145.00	142.96
m amostra	40.41	40.41	40.41	40.41	40.41	40.41	40.41	40.41	40.41	40.41
m fim	146.52	149.20	162.65	181.05	158.94	165.21	187.33	164.17	145.08	143.01
% gordura	3.76	3.97	1.85	1.37	0.33	0.03	0.07	0.00	0.18	0.11
mf-mb	1.52	1.61	0.75	0.55	0.13	0.01	0.03	0.00	0.07	0.04
%gordura corrigida	3.76	7.73	9.58	10.95	11.29	11.31	11.39	11.39	11.57	11.68
peso seco	37.18	37.18	37.18	37.18	37.18	37.18	37.18	37.18	37.18	37.18
% gordura massa seca	4.09	8.41	10.42	11.90	12.27	12.30	12.37	12.38	12.57	12.69

Tabela 7.23 - Cálculo do teor de gordura do GRAN.7.8.B

TEMPO (min)	15	30	45	60	75	90	120	150	180	420
m balão	165.203	150.4274	142.9553	164.1738	195.0041	157.1406	165.2072	144.9686	164.1809	165.2136
m amostra	40.6681	40.6681	40.6681	40.6681	40.6681	40.6681	40.6681	40.6681	40.6681	40.6681
m fim	166.7321	152.0433	143.7086	164.7294	195.1405	157.1513	165.2354	144.9708	164.2536	165.2598
% gordura	3.7599494	3.9733845	1.8523117	1.3661813	0.3353980	0.0263105	0.0693418	0.0054096	0.1787641	0.1136025
	44	45	63	56	15	48	2	5	9	53
mf-mb	1.5291	1.6159	0.7533	0.5556	0.1364	0.0107	0.0282	0.0022	0.0727	0.0462
%gordura corrigida	3.7599494	7.7333339	9.5856457	10.951827	11.287225	11.313535	11.382877	11.388287	11.567051	11.680653
	44	89	52	11	12	67	5	1	3	88
peso seco	37.4187	37.418718	37.418718	37.418718	37.418718	37.418718	37.418718	37.418718	37.418718	37.418718
		81	81	81	81	81	8	8	8	81
% gordura massa seca	4.0865	8.4048842	10.418047	11.902866	12.267389	12.295984	12.371348	12.377227	12.571515	12.694983
		4	77	11	55	86	2	6	4	02

Tabela 7.24 - Cálculo do teor de gordura do GRAN.7.8.C

TEMPO (min)	15	30	45	60	75	90	120	150	180	420
m balão	169.173	157.0793	167.8466	145.0104	180.5103	191.3618	142.9587	169.1966	194.957	191.3748
m amostra	40.6595	40.6595	40.6595	40.6595	40.6595	40.6595	40.6595	40.6595	40.6595	40.6595
m fim	170.702	158.6951	168.5999	145.5664	180.6462	191.3725	142.9866	169.1988	195.0288	191.4216
% gordura	3.7604987	3.9739790	1.8527035	1.3674541	0.3342392	0.0263161	0.0686186	0.0054107	0.1765885	0.1151022
	76	21	5	01	31	13	5	9		52
mf-mb	1.529	1.6158	0.7533	0.556	0.1359	0.0107	0.0279	0.0022	0.0718	0.0468

%gordura corrigida	3.7604987 76	7.7344777 97	9.5871813 48	10.954635 45	11.288874 68	11.315190 79	11.383809 4	11.389220 2	11.565808 7	11.680910 98
peso seco	37.410805 95	37.410805 95	37.410805 95	37.410805 95	37.410805 95	37.410805 95	37.410806	37.410806	37.410806	37.410805 95
% gordura massa seca	4.0870544 25	8.4061273 75	10.419716 71	11.905918 32	12.269182 35	12.297783 71	12.372361 1	12.378241 7	12.570164 9	12.695262 45

Tabela 7.25 - Valores do RMSD para o modelo do teor de gordura do GRAN.7.8

RMSD		
GRAN.7.8.A	GRAN.7.8.B	GRAN.7.8C
0.08	0.08	0.08

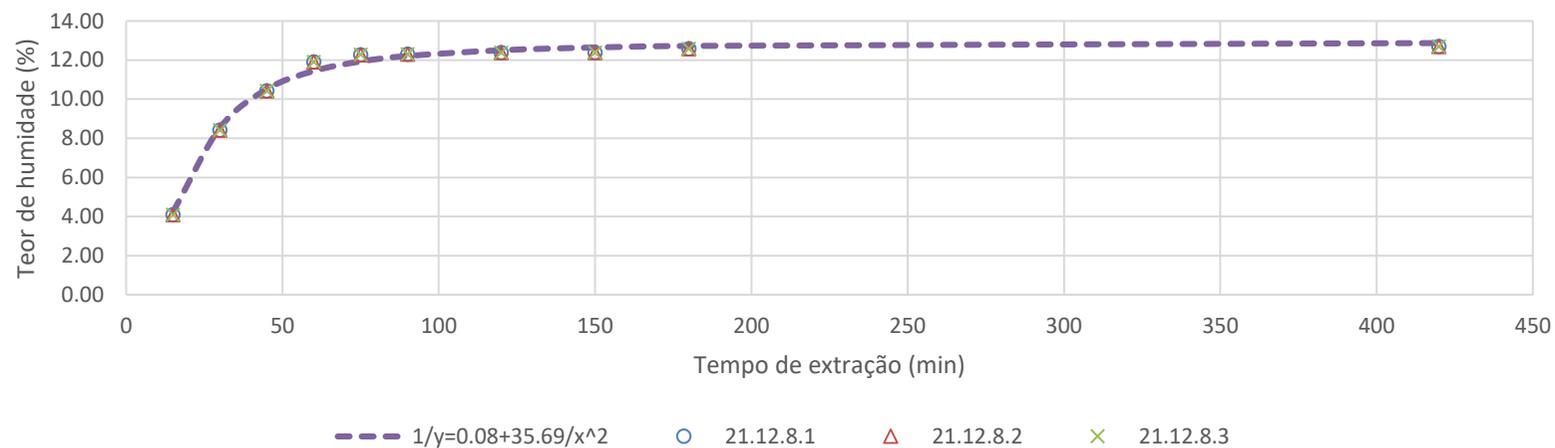


Gráfico 7.4 - Teor de gordura ao longo do tempo de extração para o GRAN.7.8

Granulado, dp=7mm, teor de humidade=9%

Tabela 7.26 - Cálculo do teor de gordura do GRAN.7.9.A

TEMPO (min)	15	30	45	60	75	90	120	150	180	420
m balão	163.6138	145.01	168.3386	142.9768	169.0733	145.9778	169.1914	148.749	178.8863	180.5129
m amostra	40.6644	40.6644	40.6644	40.6644	40.6644	40.6644	40.6644	40.6644	40.6644	40.6644
m fim	165.0876	146.1356	169.0282	143.3981	169.412	146.2385	169.6953	148.8038	178.9465	180.5786
% gordura	3.6243003 71	2.7680231 36	1.6958322 27	1.0360413 53	0.8329152 77	0.6411013 07	1.239167	0.134762	0.148041	0.161566
mf-mb	1.4738	1.1256	0.6896	0.4213	0.3387	0.2607	0.5039	0.0548	0.0602	0.0657
%gordura corrigida	3.6243003 71	6.3923235 07	8.0881557 33	9.1241970 86	9.9571123 64	10.598213 67	11.83738	11.97214	12.12018	12.28175
peso seco	36.907009 44	36.907009 44	36.907009 44	36.907009 44	36.907009 44	36.907009 44	36.90701	36.90701	36.90701	36.90701
% gordura massa seca	3.9932793 86	7.0431065 52	8.9115863 08	10.053103 89	10.970815 74	11.677185 62	13.04251	13.19099	13.3541	13.53212

Tabela 7.27 - Cálculo do teor de gordura do GRAN.7.9.B

TEMPO (min)	15	30	45	60	75	90	120	150	180	420
m balão	169.7156	169.1971	180.5071	215.5552	151.7171	157.0996	150.099 6	167.905 1	161.961 7	164.181 7
m amostra	40.4352	40.4352	40.4352	40.4352	40.4352	40.4352	40.4352	40.4352	40.4352	40.4352
m fim	171.1881	170.297	181.1918	215.9767	152.0617	157.3592	150.606 9	167.959 3	162.021 8	164.244 2
% gordura	3.64162907 6	2.72015471 7	1.69332660 7	1.04240859 4	0.85222776 2	0.64201487 8	1.2546	0.13404 2	0.14863 3	0.15456 8
mf-mb	1.4725	1.0999	0.6847	0.4215	0.3446	0.2596	0.5073	0.0542	0.0601	0.0625
%gordura corrigida	3.64162907 6	6.36178379 2	8.05511039 9	9.09751899 3	9.94974675 5	10.5917616 3	11.8463 6	11.9804	12.1290 4	12.2836
peso seco	36.6989875 2	36.6989875 2	36.6989875 2	36.6989875 2	36.6989875 2	36.6989875 2	36.6989 9	36.6989 9	36.6989 9	36.6989 9
% gordura massa seca	4.01237227 4	7.00945768 2	8.87517672 9	10.0237097 8	10.9627002 6	11.6700767 2	13.0524	13.2000 9	13.3638 6	13.5341 6

Tabela 7.28 - Cálculo do teor de gordura do GRAN.7.9.C

TEMPO (min)	15	30	45	60	75	90	120	150	180	420
amostra	20.12.8.3									
m balão	165.2331	157.135	178.9134	147.6403	163.601	165.1967	157.668 1	194.999	187.307 9	158.667 1
m amostra	40.3891	40.3891	40.3891	40.3891	40.3891	40.3891	40.3891	40.3891	40.3891	40.3891
m fim	166.7083	158.2449	179.5974	148.07	163.9585	165.4561	158.186 5	195.058 9	187.365 9	158.736 1

% gordura	3.65247059 2	2.74801864 9	1.69352622 4	1.06390090 4	0.88513980 3	0.64225248 9	1.28351 5	0.14830 7	0.14360 3	0.17083 8
mf-mb	1.4752	1.1099	0.684	0.4297	0.3575	0.2594	0.5184	0.0599	0.058	0.069
%gordura corrigida	3.65247059 2	6.40048924 1	8.09401546 5	9.15791636 9	10.0430561 7	10.6853086 6	11.9688 2	12.1171 3	12.2607 3	12.4315 7
peso seco	36.6571471 6	36.6571471 6	36.6571471 6	36.6571471 6	36.6571471 6	36.6571471 6	36.6571 5	36.6571 5	36.6571 5	36.6571 5
% gordura massa seca	4.02431753 2	7.05210361 5	8.91804260 1	10.0902560 3	11.0655092 2	11.7731474 9	13.1873 3	13.3507 4	13.5089 6	13.6971 9

Tabela 7.29 - Valores de RMSD para o GRAN.7.9

	RMSD		
GRAN.7.9.A	GRAN.7.9.B	GRAN.7.9.C	
0.135	0.137	0.165	

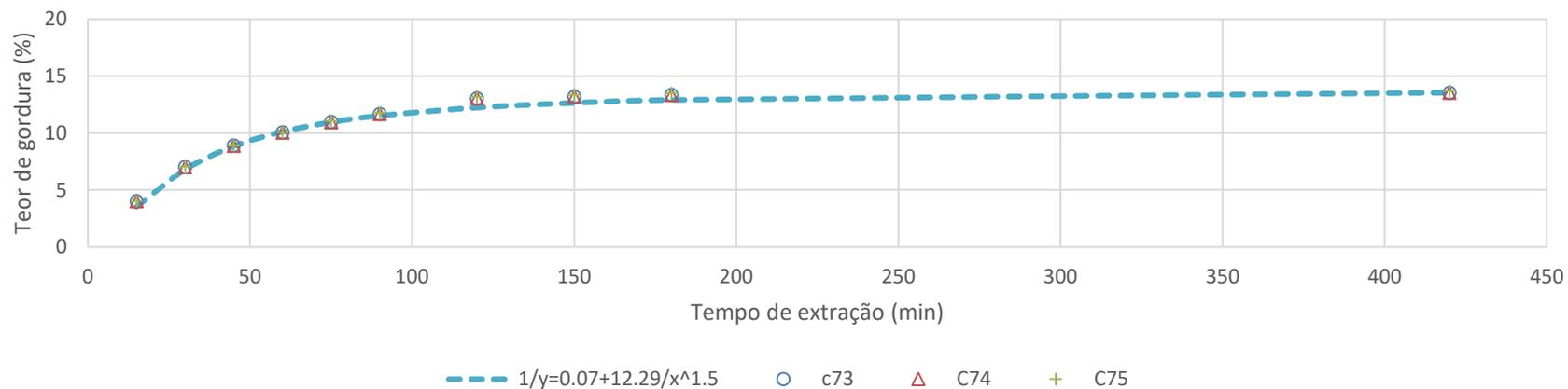


Gráfico 7.5 - Teor de gordura ao longo do tempo para o GRAN.7.9

Granulado, dp=5mm, teor de humidade=6%

Tabela 7.30 - Cálculo do teor de gordura do GRAN.5.6.A

Tempo (min)	15	30	45	60	75	90	120	150	180	420
m balão (g)	148.56	142.82	157.55	147.79	158.94	187.11	168.03	145.15	180.61	164.33
m amostra (g)	40.13	40.13	40.13	40.13	40.13	40.13	40.13	40.13	40.13	40.13
m fim (g)	151.34	144.26	158.16	148.04	159.16	187.18	168.09	145.19	180.63	164.38
% Gordura	6.94	3.59	1.52	0.64	0.56	0.17	0.16	0.10	0.06	0.12
mf-mb (g)	2.78	1.44	0.61	0.26	0.22	0.07	0.06	0.04	0.02	0.05
%gordura corrigida	6.94	10.53	12.05	12.69	13.25	13.42	13.58	13.69	13.75	13.86
Peso seco (g)	37.73	37.73	37.73	37.73	37.73	37.73	37.73	37.73	37.73	37.73
% Gordura massa seca	7.38	11.20	12.81	13.49	14.09	14.28	14.45	14.56	14.62	14.74

Tabela 7.31 - Cálculo do teor de gordura do GRAN.5.6.B

Tempo (min)	15	30	45	60	75	90	120	150	180	420
m balão (g)	162.55	158.81	142.97	151.72	215.57	163.58	150.49	165.21	164.21	147.99
m amostra (g)	40.04	40.04	40.04	40.04	40.04	40.04	40.04	40.04	40.04	40.04
m fim (g)	165.39	160.29	143.57	151.99	215.68	163.64	150.55	165.28	164.24	148.00
% Gordura	7.08	3.69	1.52	0.68	0.29	0.16	0.15	0.19	0.09	0.00
mf-mb (g)	2.83	1.48	0.61	0.27	0.12	0.06	0.06	0.07	0.03	0.00
%gordura corrigida	7.08	10.77	12.29	12.96	13.25	13.41	13.56	13.74	13.83	13.84
Peso seco (g)	37.64	37.64	37.64	37.64	37.64	37.64	37.64	37.64	37.64	37.64
% Gordura massa seca	7.53	11.45	13.07	13.79	14.10	14.26	14.42	14.62	14.71	14.72

Tabela 7.32 - Cálculo do teor de gordura do GRAN.5.6.C

Tempo (min)	15	30	45	60	75	90	120	150	180	420
m balão (g)	191.66	145.01	180.50	187.30	157.13	169.69	148.72	195.00	169.49	167.91
m amostra (g)	40.47	40.47	40.47	40.47	40.47	40.47	40.47	40.47	40.47	40.47
m fim (g)	194.46	146.47	181.13	187.60	157.33	169.74	148.81	195.04	169.52	167.95
% Gordura	6.91	3.61	1.56	0.73	0.50	0.12	0.24	0.11	0.08	0.09
mf-mb (g)	2.80	1.46	0.63	0.30	0.20	0.05	0.10	0.04	0.03	0.04
%gordura corrigida	6.91	10.52	12.07	12.81	13.31	13.43	13.67	13.78	13.86	13.95
Peso seco (g)	38.05	38.05	38.05	38.05	38.05	38.05	38.05	38.05	38.05	38.05
% Gordura massa seca	7.35	11.19	12.84	13.62	14.15	14.29	14.54	14.65	14.74	14.83

Tabela 7.33 - Valores de RMSD para o modelo do teor de gordura do GRAN.5.6

RMSD		
<i>GRAN.5.6.A</i>	<i>GRAN.5.6.B</i>	<i>GRAN.5.6.C</i>
0.02	0.05	0.03

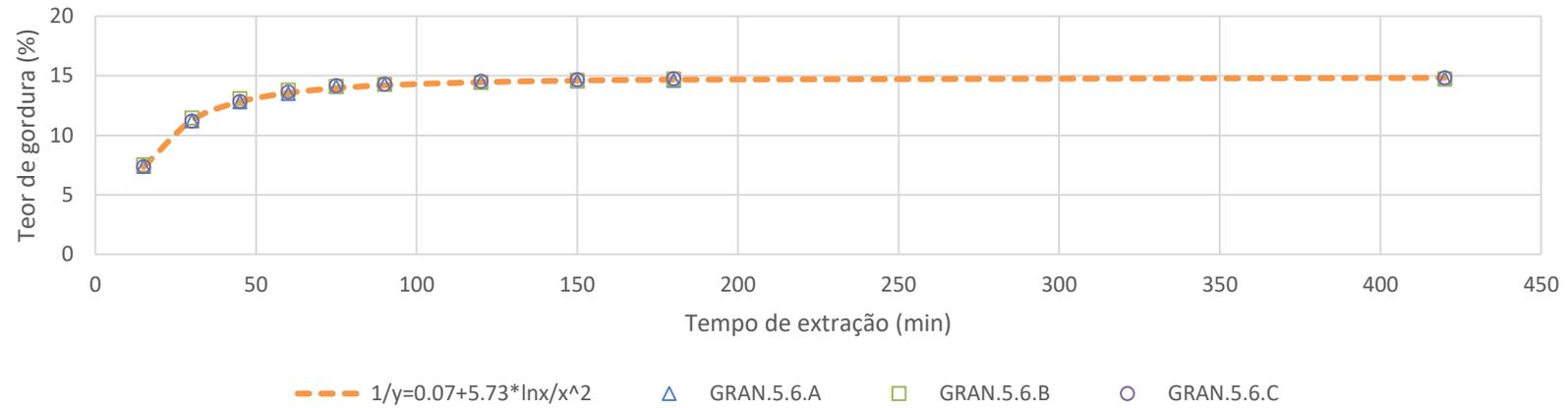


Gráfico 7.6 - Teor de gordura do GRAN.5.6 ao longo do tempo de extração

Granulado, dp=5mm, teor de humidade=8%

Tabela 7.34 - Cálculo do teor de gordura GRAN.5.8.A

Tempo (min)	15	30	45	60	75	90	120	150	180	420
m balão	215.33	184.42	161.80	169.02	147.48	157.55	187.10	167.73	169.54	150.33
m amostra	40.35	40.35	40.35	40.35	40.35	40.35	40.35	40.35	40.35	40.35
m fim	217.01	186.09	162.54	169.45	147.68	157.68	187.36	167.78	169.61	150.36
% gordura	4.15	4.15	1.82	1.07	0.49	0.32	0.66	0.13	0.17	0.07
mf-mb	1.67	1.67	0.73	0.43	0.20	0.13	0.26	0.05	0.07	0.03
%gordura corrigida	4.15	8.30	10.11	11.18	11.67	11.98	12.64	12.77	12.94	13.01
peso seco	37.05	37.05	37.05	37.05	37.05	37.05	37.05	37.05	37.05	37.05
% gordura massa seca	4.52	9.04	11.01	12.18	12.71	13.05	13.76	13.91	14.10	14.17

Tabela 7.35 - Cálculo do teor de gordura do GRAN.5.8.B

Tempo (min)	15	30	45	60	75	90	120	150	180	420
m balão (g)	164.00	151.56	156.98	148.56	158.64	142.81	144.75	180.33	163.43	191.13
m amostra (g)	40.33	40.33	40.33	40.33	40.33	40.33	40.33	40.33	40.33	40.33
m fim (g)	165.67	153.24	157.71	148.98	158.84	142.94	145.01	180.39	163.48	191.17
% Gordura	4.14	4.15	1.82	1.06	0.49	0.32	0.63	0.14	0.13	0.11
mf-mb (g)	1.67	1.68	0.73	0.43	0.20	0.13	0.25	0.06	0.05	0.04
%gordura corrigida	4.14	8.30	10.12	11.18	11.67	11.98	12.61	12.76	12.89	13.00
Peso seco (g)	37.03	37.03	37.03	37.03	37.03	37.03	37.03	37.03	37.03	37.03
% Gordura massa seca	4.51	9.04	11.02	12.17	12.71	13.05	13.73	13.89	14.03	14.15

Tabela 7.36 - Cálculo do teor de gordura do GRAN.5.8.c

Tempo (min)	15	30	45	60	75	90	120	150	180	420
m balão (g)	165.02	178.71	194.79	164.00	151.56	215.33	184.42	156.97	169.00	161.80
m amostra (g)	40.36	40.36	40.36	40.36	40.36	40.36	40.36	40.36	40.36	40.36
m fim (g)	166.69	180.38	195.52	164.43	151.76	215.45	184.67	157.02	169.05	161.85
% Gordura	4.14	4.15	1.82	1.07	0.49	0.32	0.63	0.14	0.13	0.12
mf-mb (g)	1.67	1.68	0.73	0.43	0.20	0.13	0.25	0.06	0.05	0.05
%gordura corrigida	4.14	8.29	10.11	11.18	11.67	11.99	12.61	12.75	12.88	13.00
Peso seco (g)	37.06	37.06	37.06	37.06	37.06	37.06	37.06	37.06	37.06	37.06
% Gordura massa seca	4.51	9.03	11.01	12.17	12.71	13.05	13.74	13.89	14.03	14.16

Tabela 7.37 - Valores de RMSD para o modelo do teor de gordura do GRAN.5.8

RMSD		
GRAN.5.8.A	GRAN.5.8.B	GRAN.5.8.C
0.06	0.06	0.06

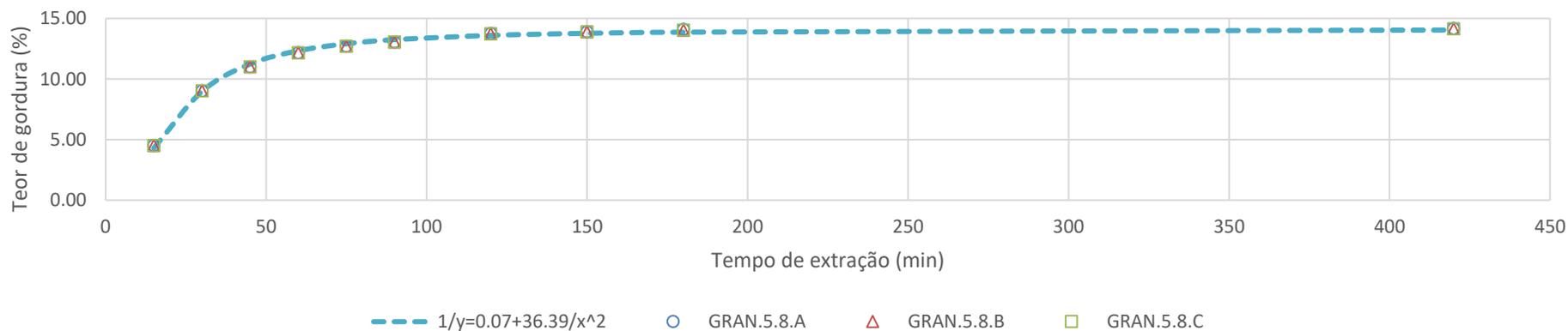


Gráfico 7.7 - Teor de gordura ao longo do tempo para o GRAN.5.8

Granulado, dp=4mm, teor de humidade=8%

Tabela 7.38 - Cálculo do teor de gordura do GRAN.4.8.A

Tempo (min)	15	30	45	60	75	90	120	150	180	420
m balão (g)	184.91	169.11	168.18	150.48	163.58	169.70	215.56	144.38	184.64	158.82
m amostra (g)	40.05	40.05	40.05	40.05	40.05	40.05	40.05	40.05	40.05	40.05
m fim (g)	185.92	169.50	168.59	150.71	163.78	169.79	215.63	144.48	184.71	158.90
% Gordura	2.53	0.97	1.04	0.58	0.49	0.21	0.17	0.26	0.18	0.21
mf-mb (g)	1.01	0.39	0.42	0.23	0.20	0.09	0.07	0.10	0.07	0.08
%gordura corrigida	2.53	3.50	4.54	5.11	5.61	5.82	5.99	6.26	6.43	6.65
Peso seco (g)	37.66	37.66	37.66	37.66	37.66	37.66	37.66	37.66	37.66	37.66
% Gordura massa seca	2.69	3.72	4.82	5.44	5.97	6.19	6.38	6.65	6.84	7.07

Tabela 7.39 - Cálculo do teor de gordura do GRAN.4.8.B

Tempo (min)	15	30	45	60	75	90	120	150	180	420
m balão (g)	178.90	187.23	165.49	161.96	151.72	142.96	180.52	191.38	178.90	169.19
m amostra (g)	40.02	40.02	40.02	40.02	40.02	40.02	40.02	40.02	40.02	40.02
m fim (g)	179.91	187.64	165.89	162.17	151.91	143.06	180.59	191.50	178.95	169.28
% Gordura	2.52	1.03	1.00	0.54	0.48	0.26	0.19	0.30	0.11	0.22
mf-mb (g)	1.01	0.41	0.40	0.21	0.19	0.10	0.07	0.12	0.04	0.09
%gordura corrigida	2.52	3.55	4.55	5.09	5.57	5.82	6.01	6.30	6.42	6.64
Peso seco (g)	37.62	37.62	37.62	37.62	37.62	37.62	37.62	37.62	37.62	37.62
% Gordura massa seca	2.68	3.77	4.84	5.41	5.92	6.19	6.39	6.70	6.82	7.06

Tabela 7.40 - Cálculo do teor de gordura do GRAN.4.8.C

Tempo (min)	15	30	45	60	75	90	120	150	180	420
m balão (g)	157.73	144.99	158.82	148.71	164.16	194.99	157.14	147.64	187.58	157.76
m amostra (g)	40.32	40.32	40.32	40.32	40.32	40.32	40.32	40.32	40.32	40.32
m fim (g)	158.75	145.39	159.23	148.94	164.35	195.08	157.21	147.74	187.66	157.84
% Gordura	2.53	0.99	1.04	0.57	0.47	0.22	0.19	0.23	0.20	0.21
mf-mb (g)	1.02	0.40	0.42	0.23	0.19	0.09	0.07	0.09	0.08	0.08
%gordura corrigida	2.53	3.53	4.56	5.13	5.60	5.82	6.01	6.23	6.44	6.65
Peso seco (g)	37.91	37.91	37.91	37.91	37.91	37.91	37.91	37.91	37.91	37.91
% Gordura massa seca	2.69	3.75	4.85	5.45	5.95	6.19	6.39	6.63	6.85	7.07

Tabela 7.41 - Valores de RMSD para o modelo do teor de gordura do GRAN.4.8

RMSD		
<i>GRAN.4.8.A</i>	<i>GRAN.4.8.B</i>	<i>GRAN.4.8.C</i>
0.10	0.09	0.09

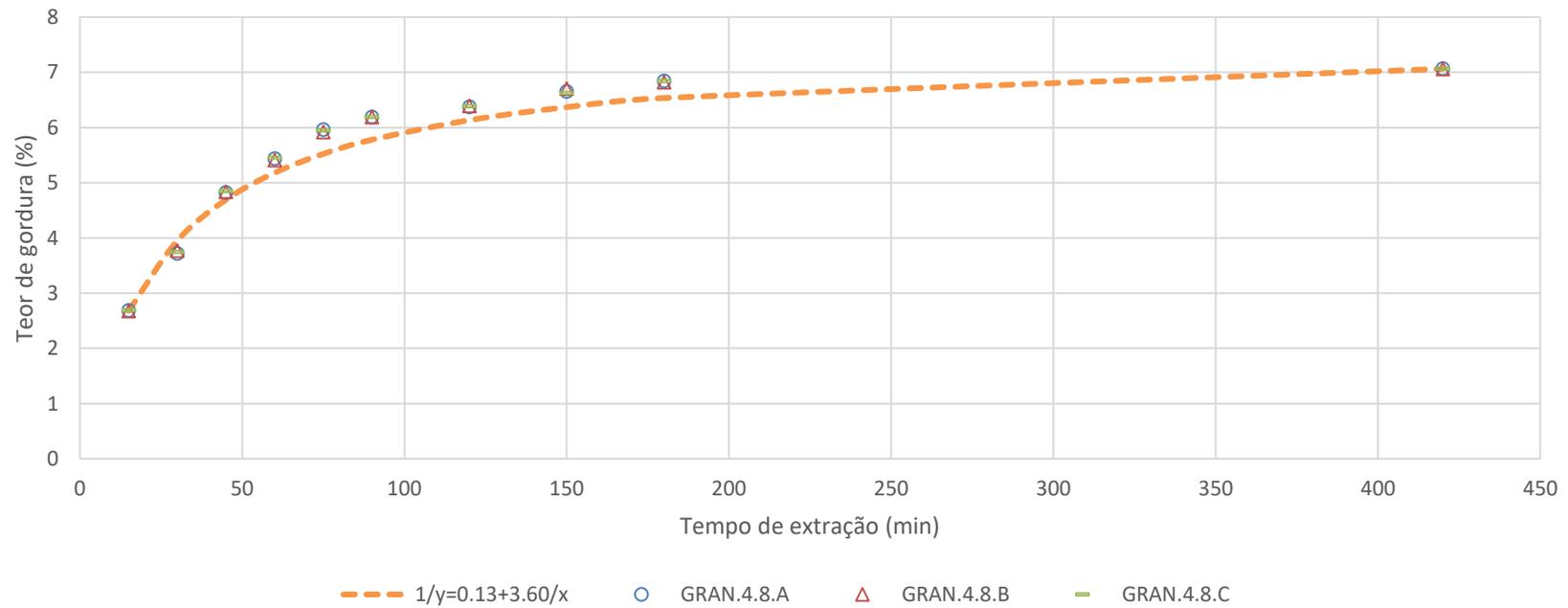


Gráfico 7.8 -Modelo para o teor de gordura ao longo do tempo de extração para o GRAN.4.8