

Determinação de Mecanismo Cinético Para Hidrogenação Industrial de Óleo de Soja Usando Otimização Por Enxame de Partículas

RESUMO

Gabriela Possebon

gabriela_Possebon@alunos.utfpr.edu.br

UTFPR, Campo Mourão, Paraná, Brasil

Jorge Leonardo Sanchez

jorgeleonardosanchez@hotmail.com

UTFPR, Campo Mourão, Paraná, Brasil

Sérgio Benedito Gonçalves Pereira

sergio-bgp@hotmail.com

UTFPR, Campo Mourão, Paraná, Brasil

Patricia Casarin de Lima

limap@alunos.utfpr.edu.br

UTFPR, Campo Mourão, Paraná, Brasil

Augusto Tanamati

atanamati@utfpr.edu.br

UTFPR, Campo Mourão, Paraná, Brasil

Ailey Aparecida Coelho Tanamati

aactanamati@utfpr.edu.br

UTFPR, Campo Mourão, Paraná, Brasil

Evandro Bona

ebona@utfpr.edu.br

UTFPR, Campo Mourão, Paraná, Brasil

A hidrogenação do óleo de soja é um processo importante na indústria alimentícia. Múltiplas reações químicas ocorrem simultaneamente à hidrogenação com diferentes constantes de velocidade efetiva (k), assim, a determinação dos mecanismos cinéticos que descrevem o processo é complexa. Além disso, a hipótese da existência de compostos intermediários de transição eleva a possibilidade de mecanismos reacionais. Coletaram-se amostras de gorduras parcialmente hidrogenadas em uma planta industrial cuja variação na concentração de $C_{18:3}$, $C_{18:2}$, $C_{18:1}$ (cis e trans) e $C_{18:0}$, obtidas por cromatografia gasosa, foram simuladas por diferentes mecanismos cinéticos descritos por um conjunto de equações diferenciais ordinárias. Obtiveram-se os valores de k para cada etapa do mecanismo através de otimização por enxame de partículas. O mecanismo com menor erro quadrático médio (1,91) considerava a presença de compostos intermediários antes da hidrogenação das insaturações. Os valores de k obtidos confirmaram a hidrogenação preferencial do $C_{18:3}$ seguida pelo $C_{18:2}$ e $C_{18:1}$ e a hidrogenação preferencial do $C_{18:3}$ e $C_{18:2}$ em relação a conversão em seus isômeros geométricos trans. O inverso ocorre para o $C_{18:1}$. Portanto, os mecanismos e metodologia propostos são úteis para simular as consequências da alteração de parâmetros de processo nas taxas de formação dos ácidos graxos durante a hidrogenação.

PALAVRAS-CHAVE: Constantes de velocidade efetiva. Enxame de partículas. Equações diferenciais ordinárias.

1. INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais passam pelo processo de hidrogenação nas indústrias alimentícias, o qual tem como princípio elevar a estabilidade oxidativa de lipídeos mono e poli-insaturados através da quebra de ligações químicas, gerando lipídeos saturados sendo assim mais sólido e com maior ponto de fusão e, portanto, dando origem a produtos comestíveis como margarina e gorduras hidrogenadas.

A cinética da reação de hidrogenação depende de fatores como a isomerização geométrica e posicional em que forma-se gorduras trans intrínseca do processo, dessa forma determinando o rumo da reação devido aos caminhos preferenciais seguidos e influenciando na dificuldade de determinar os mecanismos cinéticos de hidrogenação. Outro fator a ser considerado é a possível existência de um composto hidrogenado intermediário.

Este trabalho consiste em avaliar possíveis mecanismos para a reação de hidrogenação de óleo de soja, a fim de identificar aquele que melhor descreve o processo em escala industrial. Assim, foi obtida uma ferramenta de simulação para acompanhar a formação/consumo de ácidos graxos durante o processo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Maiores detalhes sobre a metodologia experimental estão disponíveis em SANCHEZ et al. (2017).

2. 1. HIDROGENAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

As amostras foram coletadas a cada 5 minutos, até o fim do processo, de uma planta industrial que produz dois produtos, com diferentes graus de hidrogenação, em reator de batelada.

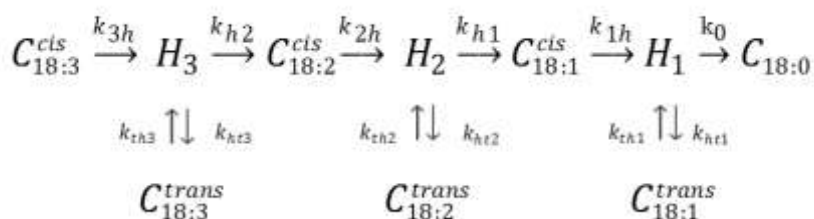
2. 2. QUANTIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS UTILIZANDO CROMATOGRAFIA GASOSA

As amostras foram esterificadas e analisadas por cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama para obter a composição de ácidos graxos insaturados, cis/trans e saturados.

2. 3. MECANISMOS CINÉTICOS

Testou-se 10 mecanismos cinéticos hipotéticos, dos quais 5 assumem a existência de compostos hidrogenados intermediários. Na Figura 1 foi apresentado, como exemplo, o mecanismo 7.

Figura 1- Mecanismo Cinético Hipotético com constantes e compostos hidrogenados intermediários



Fonte: Autoria Própria (2017)

2. 4. EQUAÇÕES DIFERENCIAIS ORDINÁRIAS

Os mecanismos de hidrogenação foram expressos através de Equações Diferenciais Ordinárias (EDO). A constante k de velocidade é negativa quando há consumo da espécie química e positiva quando há formação. Posteriormente, o sistema de EDO de cada mecanismo foi resolvido através da aplicação do método de Runge-Kutta de 4ª ordem.

2. 5. OTIMIZAÇÃO

Para o ajuste das constantes de velocidade de cada mecanismo foram testados três algoritmos de otimização por busca direta (Simplex Sequencial, Enxame de Partículas e Recozimento Simulado) com objetivo de minimizar os erros entre os valores previstos e observados.

2. 6. IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL

As análises foram feitas no software MATLAB R2008b.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos 10 mecanismos cinéticos avaliados, apenas 3 se destacaram por apresentarem menores valores de RMSEP, no caso 4, 5 e 7. Além disso, a otimização por Enxame de Partículas foi escolhida por sempre apresentar menor erro de previsão para os mecanismos selecionados.

Tabela 1 – Constantes Cinéticas Efetivas dos Mecanismos Hipotéticos

Constantes Cinéticas	Mecanismos		Constantes Cinéticas	Mecanismo
	4	5		7
kc3	0,0788	0,0798	k3h	0,0848
kct3	0,0011	0,0010	kht3	9,7321
ktc3	-	0,0077	kth3	2,8166
kt3	0,0434	0,0344	kh2	6,4199
kc2	0,0457	0,0455	k2h	0,0533
kct2	0,0042	0,0045	kht2	0,0490
ktc2	-	0,0012	kth2	0,0508
kt2	0,0438	0,0486	kh1	0,5227
kc1	0,0030	0,0041	k1h	0,0215
kct1	0,0161	0,0151	kht1	9,9684
ktc1	-	0,0010	kth1	0,3197
kt1	0,0070	0,0031	k0	0,4520

Fonte: Autoria Própria (2017)

A partir dos resultados das constantes de velocidade efetivas, Tabela 1 acima, nota-se que quanto mais insaturado o ácido graxo mais rapidamente este é hidrogenado, ou seja, maior a seletividade. Outra observação vista nos resultados é a prioridade da conformação $C_{18:3}$ e $C_{18:2}$ em hidrogenar e não isomerizar em trans.

Para o mecanismo 7 quando $k_{ht1} > k_0$, tem-se o desligamento do composto hidrogenado intermediário do sítio ativo do catalisador com consequente isomerização do mesmo ao invés da conclusão da hidrogenação de $C_{18:1}$. De forma análoga, $k_{ht2} < k_{h1}$ mostra a permanência do composto intermediário no catalisador até a adição do segundo átomo de hidrogênio ao segundo carbono do ácido graxo.

4. CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos, demonstrou-se que a otimização por enxame de partículas foi a mais eficiente para ajustar as constantes de velocidades das reações dos mecanismos 4, 5 e 7. Esses mesmo mecanismos por sua vez se destacaram devido à coerência das análises feitas em relação à literatura proposta para a reação de hidrogenação do óleo vegetal.

Kinetic Mechanism Determination For Industrial Hydrogenation Of Soybean Oil Using Particle Swarm Optimization

ABSTRACT

The hydrogenation of soybean oil is an important process in the food industry, generating products with improved oxidative stability. Multiple chemical reactions occur simultaneously during hydrogenation with different rate constants (k). Thus, the determination of the kinetic mechanism that describe the process is complex, since several factors influence the reaction and parallel reactions of geometric isomerization result in the formation of trans fatty acids. Besides, the hypothesis of the existence of intermediary transition compounds raises the possibility of reaction mechanisms. Partially hydrogenated fat samples were collected at different hydrogenation times at an industry in Campo Mourão (Brazil). The variation in C18:3, C18:2, C18:1 (cis and trans) and C18:0 content, obtained by gas chromatography, were simulated by different kinetic mechanisms. Each mechanism was described by a set of ordinary differential equations solved by an explicit 4th order Runge-Kutta method. The values of k for each step of the mechanism were adjusted to the experimental data using the particle swarm optimization. The mechanism taking into account the presence of intermediate compounds before the hydrogenation of the unsaturated bound obtained the lowest root mean square error (RMSE = 1.91). The values adjusted for k confirmed the preferential hydrogenation of C18:3 followed by C18:2 and C18:1. It has also been observed that the hydrogenation of C18:3 and C18:2 are preferred over the conversion of these fatty acids to their trans geometric isomers. On the other hand, for C18:1 the conversion to the trans isomer takes place prior to its hydrogenation. So, it is concluded that the mechanisms and the proposed methodology were efficient to model a complex kinetic reaction occurred on an industrial scale. The approach applied in this work may be useful to simulate the effect of the alteration of process parameters in the formation rates of the fatty acids during the hydrogenation.

KEYWORDS: Rate Constant. Particle Swarm. Ordinary differential equations;

AGRADECIMENTOS

À CNPq, CAPES e UTFPR pelo auxílio financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

SANCHEZ, J. L. et al. Mid-infrared spectroscopy and support vector machines applied to control the hydrogenation process of soybean oil. **European Food Research and Technology**, v. 243, n. 8, p. 1447–1457, 2017.

Recebido: 31 ago. 2017.

Aprovado: 02 out. 2017.

Como citar:

POSSEBON, G. et al. Determinação de Mecanismo Cinético para Hidrogenação de Óleo de Soja Usando Otimização por Enxame de Partículas. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 22., 2017, Londrina. **Anais eletrônicos...** Londrina: UTFPR, 2017. Disponível em: <<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2017/index>>. Acesso em: XXX.

Correspondência:

Gabriela Possebon

Rua Prefeito Devete de Paula Xavier, número 670, Bairro Centro, Campo Mourão, Paraná, Brasil.

Direito autoral:

Este resumo expandido está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição-Não Comercial 4.0 Internacional.

