

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos**

ALESSANDRA ELUAN DA SILVA

**FRACIONAMENTO E DESACIDIFICAÇÃO DO ÓLEO
DE PALMA (*Elaeis guineensis* Jacq.)**

BELÉM

2007



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

ALESSANDRA ELUAN DA SILVA

**FRACIONAMENTO E DESACIDIFICAÇÃO DO ÓLEO
DE PALMA (*Elaeis guineensis* Jacq.)**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Pará, para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Luiza Helena Meller da Silva – CT/DEQAL/UFPA

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles – FEA/DEA/UNICAMP

BELÉM

2007

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca Setorial do Curso de Mestrado em Engenharia Química

Silva, Alessandra Eluan da

Fracionamento e desacidificação do óleo de palma (*Elaeis guineensis* Jacq.) / Alessandra Eluan da Silva, orientador, Luiza Helena Meller da Silva; co-Orientador, Antonio José de Almeida Meirelles. _ 2007.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará,
Centro Tecnológico, Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia
de Alimentos, 2007

1. Dendê 2. Extração por Solventes 3. Equilíbrio Líquido-Líquido
4. Carotenóides 5. Vitamina E I. Título

CDD 19 ed. 660.28424



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos

ALESSANDRA ELUAN DA SILVA

**FRACIONAMENTO E DESACIDIFICAÇÃO DO ÓLEO
DE PALMA (*Elaeis guineensis* Jacq.)**

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Dr^a. Luiza Helena Meller da Silva
(DEQAL/CT/UFPA – Orientadora)

Prof. Dr. Antonio José de A. Meirelles
(FEA/DEA/UNICAMP – Co-Orientador)

Prof^a. Dr^a. Jane Sélia dos Reis Coimbra
(DTA/UFV – Membro)

Prof. Dr. Sylvain Henri Darnet
(Pesquisador DCR – CB/UFPA - Membro)

Prof. Dr. Luiz Ferreira de França
(DEQAL/CT/UFPA – Membro)

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Roberto e Nagibe e irmãs, Ana Carla e
Adriana.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por iluminar meu caminho dando-me forças sempre para enfrentar os obstáculos durante a realização deste trabalho.

Aos meus pais e minhas queridas irmãs que me apóiam, incentivam e torcem pela realização dos meus sonhos. Obrigado Família!

A Prof. Dra. Luiza Helena Meller da Silva que durante os anos de orientação deu-me oportunidades que jamais serão esquecidas, além da sua amizade, orientação, confiança, apoio e dedicação durante os anos de orientação. Muito Obrigado!

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles que em pouco tempo de convivência sempre esteve muito presente na realização deste trabalho. Muito Obrigado!

Ao Grupo Agropalma pela doação da matéria-prima utilizada na parte experimental deste trabalho, pelas informações e hospitalidade sempre que necessário.

Aos professores que participaram da Banca Examinadora, pelas inúmeras sugestões que contribuíram na formação deste trabalho.

Aos queridos Cíntia Gonçalves e Eduardo Batista por todo apoio dado durante a realização experimental deste trabalho.

Ao meu braço direito em Campinas (como sempre disse!) querida Bárbara Jordão, carinhosamente chamada de Babi, que sempre esteve muito presente e disponível a me ajudar durante os experimentos e pela companhia nas intermináveis titulações. Valeu Babi!

A amiga Letícia Sá pelo seu astral contagiante e sua prestatividade; ao amigo Walter Rammazzina pessoa adorável que me fez companhia nos sábados de trabalho; ao

amigo Marcelo Lanza pelas dicas; e a todos do EXTRAE em especial a Christianne Rodrigues, Camila Peixoto, Losiane, Elaine Peixoto e Érika Cren.

Aos eternos amigos Alda Alves e Victor Lamarão pela amizade, compreensão nos momentos em que estive ausente e por todos os momentos vividos durante os anos de graduação e pós-graduação.

Aos amigos Adriano Braga, Ana Carla Pelais, Carissa Bichara e Darly Pompeu, pelo carinho, apoio e companhia por mais esses dois anos de pós-graduação.

A amiga Ariadne Arrais e Maria da Graça Arrais pela hospitalidade concedida em sua casa durante minha estadia em Campinas para a realização experimental.

Aos amigos da pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

A bibliotecária Maria Ivone Costa que sempre se prontificou para correção das referências bibliográficas.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

E a todos os amigos, colegas e funcionários que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho e que tenha esquecido de citá-los. Muito Obrigado!

RESUMO

A extração líquido-líquido é um método alternativo na desacidificação de óleos vegetais, que minimiza a perda do óleo neutro, utiliza baixas temperaturas preservando os compostos nutracêuticos (carotenóides e tocoferóis) no óleo. Essas características são o diferencial desse método quando comparado aos métodos convencionais de refino, como o químico e físico. Este trabalho teve como objetivo avaliar o processo de extração líquido-líquido, em células de equilíbrio, na desacidificação das frações do óleo de palma bruto (oleína e estearina) visando uma menor perda de óleo neutro e dos compostos nutracêuticos. O óleo de palma bruto foi submetido a um fracionamento, por filtração a vácuo, e a partir das frações separadas os sistemas foram preparados. Os sistemas estudados foram oleína/ácido comercial/solvente nas temperaturas de 25 °C e 45 °C e estearina/ácido comercial/solvente a 50 °C, para diferentes concentrações de água no solvente. Os resultados indicam que o etanol com 5,46% massa de água é adequado ao processo de extração líquido-líquido, por extrair os ácidos graxos livres do óleo sem a perda de óleo neutro e sem a destruição dos carotenóides e tocoferóis.

Palavras-chaves: fracionamento, oleína, estearina, extração líquido-líquido, carotenóides, tocoferóis.

ABSTRACT

The liquid-liquid extraction is an alternative method to the deacidification of vegetable oils with characteristics are: use low temperatures, minimized the loss of neutral oil and preserve the nutraceuticals compounds. All that characteristics are important and a good differential between the liquid-liquid extraction and the others methods; therefore it contributes to the global cost. In that research had as objective evaluate of process the liquid-liquid extraction for as fractions (palm olein and stearin) of the crude palm oil, in glass cell maintained at constant temperature, decreasing loss of neutral oil and of carotenoids and tocopherols preservation. The natural palm oil was fractionated and as fractions characterized. Diagram equilibrium of determined at 298.2 K and 318.2 K for systems palm olein/acid/solvent and 323.2 K for system palm stearin/acid/solvent, and different water contents. Is necessary ratify that the percentage of water was varied to diminish the consuming of neutral oil without affect the distribution coefficient. The results indicated at ethanol 5,42% mass of water in ethanol and low temperatures around ambient is a positive factor to the liquid-liquid extraction because preservation of nutraceuticals compounds minimized loss neutral oil.

Key-words: fractions, palm olein, palm stearin, liquid-liquid equilibria, carotenoids, tocopherols.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reação de formação dos triglicerídios.	15
Figura 2 – Ácidos graxos essenciais.	17
Figura 3 – Estrutura dos principais carotenóides encontrados em alimentos.	19
Figura 4 – Estrutura dos tocoferóis e tocotrienóis.	22
Figura 5 – Fruto de palma	25
Figura 6 – Fluxograma de obtenção do óleo de palma.	28
Figura 7 – Diagrama de equilíbrio em coordenadas retangulares.	31
Figura 8 – Diagrama de equilíbrio em coordenadas triangulares.	32
Figura 9 – Processo de filtração para obtenção da oleína e estearina.	36
Figura 10 – Esquema da célula de equilíbrio líquido-líquido.	39
Figura 11 – Esquema experimental da célula usada para a determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido.	40
Figura 12 – Sistema oleína/ácido oléico comercial/etanol anidro a 25 °C.	50
Figura 13 – Sistema oleína/ácido oléico comercial/etanol aquoso 5,46% massa de água a 25 °C.	50
Figura 14 – Sistema estearina/ácido palmítico comercial/etanol anidro a 50 °C.	52
Figura 15 – Comparação de diagramas de equilíbrio experimental com diagramas da literatura.	53
Figura 16 – Curvas binodais a diferentes temperaturas para o sistema oleína/ácido oléico comercial/etanol anidro.	55
Figura 17 – Curvas binodais a diferentes temperaturas para o sistema oleína/ácido oléico comercial/etanol aquoso 5,46% massa de água.	55
Figura 18 – Curvas binodais a 25 °C para os sistemas oleína/ácido oléico comercial/solvente.	56
Figura 19 – Curvas binodais a 45 °C para os sistemas oleína/ácido oléico comercial/solvente.	57
Figura 20 – Diagrama de distribuição para os sistemas oleína/ácido oléico comercial/solvente a 25 °C e 45 °C.	57
Figura 21 – Superfície de resposta para o coeficiente de distribuição do ácido oléico ($k_{\text{ácido oléico}}$) expressado em função do teor de água no etanol (% massa de água) e da temperatura (°C).	59
Figura 22 – Curvas binodais a 50 °C para os sistemas estearina/ácido palmítico comercial/solvente.	59
Figura 23 – Diagrama de distribuição para os sistemas estearina/ácido palmítico comercial/solvente a 50 °C.	60
Figura 24 – Coeficiente de distribuição do óleo refinado para os sistemas de oleína/ácido oléico comercial/solvente.	61

Figura 25 – Coeficiente de distribuição do óleo refinado para os sistemas de estearina/ácido palmítico comercial/solvente a 50 °C.	62
Figura 26 – Diagrama de distribuição dos carotenóides em função do ácido oléico para os sistemas de oleína/ácido oléico comercial/solvente a 25 °C.	66
Figura 27 – Diagrama de distribuição dos carotenóides em função do ácido oléico para os sistemas de oleína/ácido oléico comercial/solvente a 45 °C.	66
Figura 28 – Diagrama de distribuição dos carotenóides em função do ácido palmítico para os sistemas de estearina/ácido palmítico comercial/solvente a 50 °C.	67
Figura A1 – Curva de titulação potenciométrica da fase oleosa.....	82
Figura A2 – Curva de derivada primeira da força eletromotriz em (mV/mL) em função do volume de NaOH (em mL).....	83
Figura A3 – Curva de derivada segunda da força eletromotriz em (mV/mL) em função do volume de NaOH (em mL).....	83
Figura B1 – Cromatograma do óleo de palma bruto.	84
Figura B2 – Cromatograma da oleína de palma.....	85
Figura B3 – Cromatograma da estearina de palma.....	86
Figura C1 – Laudo de controle de qualidade da empresa Agropalma.....	87
Figura E1 – Sistema oleína/ácido oléico comercial/etanol anidro a 45 °C.....	90
Figura E2 – Sistema oleína/ácido oléico comercial/etanol aquoso 5,46% massa de água a 45 °C.	90
Figura E3 – Sistema oleína/ácido oléico comercial/etanol aquoso 10,42% massa de água a 45 °C.	92
Figura E4 – Sistema estearina/ácido palmítico comercial/etanol aquoso 5,46% massa de água a 50 °C.....	94
Figura E5 – Sistema estearina/ácido palmítico comercial/etanol aquoso 10,42% massa de água a 50 °C.....	13

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição do óleo de palma bruto.....	26
Tabela 2 – Composição de ácidos graxos do óleo de palma bruto.....	26
Tabela 3 – Perfil de ácidos graxos para cada fração.	44
Tabela 4 – Resultado da caracterização físico-química.....	45
Tabela 5 – Condições experimentais dos sistemas.	47
Tabela 6 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema oleína/ácido oléico comercial/etanol anidro a 25 °C.	49
Tabela 7 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para a oleína/ácido oléico comercial/etanol aquoso 5,46% massa de água a 25 °C.	49
Tabela 8 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema estearina/ácido palmítico comercial/etanol anidro a 50 °C.	52
Tabela 9 – Carotenóides totais e o coeficiente de distribuição nos sistemas de oleína.	63
Tabela 10 – Carotenóides totais e o coeficiente de distribuição nos sistemas de estearina.....	64
Tabela 11 – Concentração em ppm dos isômeros de tocoferóis e tocotrienóis e o coeficiente de distribuição para os sistemas de oleína e estearina.....	69
Tabela D1 – Valores do erro relativo e r^2 para o sistema oleína/ácido oléico comercial/solvente a 25 °C.....	88
Tabela D2 – Valores do erro relativo e r^2 para o sistema oleína/ácido oléico comercial/solvente a 45 °C.....	88
Tabela D3 – Valores do erro relativo e r^2 para o sistema estearina/ácido palmítico comercial/solvente a 50 °C.....	88
Tabela E1 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema oleína/ácido oléico comercial/etanol anidro a 45 °C.	89
Tabela E2 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema oleína/ácido oléico comercial/etanol aquoso 5,46% massa de água a 45 °C.	89
Tabela E3 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema oleína/ácido oléico comercial/etanol aquoso 10,42% massa de água a 45 °C.	91
Tabela E4 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema estearina/ácido palmítico comercial/etanol aquoso 5,46% massa de água a 50 °C.....	93
Tabela E5 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema estearina/ácido palmítico comercial/etanol aquoso 10,42% massa de água a 50 °C.....	93

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo Geral	14
2.2 Objetivos Específicos	14
3 REVISÃO DA LITERATURA	15
3.1 Óleos Vegetais	15
3.2 Componentes Nutricionais dos Óleos Vegetais	16
3.2.1 Ácidos graxos	16
3.2.2 Vitaminas.....	18
3.2.2.1 Carotenóides	18
3.2.2.2 Tocoferóis.....	22
3.3 Óleo de Palma	24
3.4 Composição do Óleo de Palma	25
3.5 Processo de Extração do Óleo de Palma	26
3.6 Refino de Óleos Vegetais.....	29
3.7 Extração Líquido-Líquido (ELL)	30
4 MATERIAL E MÉTODOS	34
4.1 Material	34
4.1.1 Matéria-Prima	34
4.1.2 Reagentes.....	34
4.1.3 Equipamentos	35
4.2 Métodos	35
4.2.1 Fracionamento	35
4.2.2 Caracterização da Matéria-Prima	36
4.2.2.1 Perfil de Ácidos Graxos	36
4.2.2.2 Caracterização Físico-Química	37
4.2.2.2.1 Concentração de Ácidos Graxos Livres (Acidez)	37
4.2.2.2.2 Índice de Saponificação	37
4.2.2.2.3 Índice de Iodo.....	37
4.2.2.2.4 Índice de Peróxido.....	37

4.2.3 Condições dos Sistemas	37
4.2.4 Preparo das Soluções Estoque.....	39
4.2.5 Determinação dos Dados de Equilíbrio.....	39
4.2.5.1 <i>Análise das Fases</i>	40
4.2.5.1.1 <i>Concentração de Ácidos Graxos Livres (Acidez)</i>	40
4.2.5.1.2 <i>Concentração de Solvente</i>	41
4.2.5.1.3 <i>Concentração de Água.....</i>	41
4.2.5.1.4 <i>Concentração de Óleo.....</i>	41
4.2.6 Quantificação das Vitaminas.....	41
4.2.6.1 <i>Carotenóides Totais.....</i>	41
4.2.6.2 <i>Tocoferóis e Tocotrienóis</i>	41
4.3 Balanço de Massa e Erro Experimental.....	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
5.1 Caracterização da Matéria-prima	43
5.2 Diagramas de Equilíbrio.....	45
5.2.1 Dados de Equilíbrio	46
5.2.1.1 <i>Sistemas de Oleína a 25 °C</i>	48
5.2.1.2 <i>Sistemas de Estearina 50 °C.....</i>	51
5.2.2 Influência da Temperatura	54
5.2.3 Influência da Concentração de Água no Solvente	56
5.2.4 Coeficiente de Distribuição do Óleo Refinado.....	60
5.3 Vitaminas.....	62
5.3.1 <i>Carotenóides.....</i>	62
5.3.2 <i>Tocoferóis e Tocotrienóis.....</i>	67
6 CONCLUSÃO	71
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	73
8 REFERÊNCIAS.....	74
ANEXOS	81

1 INTRODUÇÃO

O óleo de palma é um destaque dentre os diversos tipos de óleos existentes, por possuir característica peculiar como a separação natural de suas frações, a oleína e estearina, e ser fonte de compostos nutracêuticos importantes como os carotenóides e tocoferóis, que melhoram a estabilidade oxidativa do óleo. Entretanto, para ampliar sua vida de prateleira e utilização industrial, o mesmo deve passar por um processo de refino para a remoção dos ácidos graxos livres.

Convencionalmente, essa remoção é realizada através de processos químico ou físico. Segundo O'Brien (2004) e Trujillo-Quijano (1999) o refino químico é realizado com soda cáustica gerando perdas devido a saponificação do óleo neutro principalmente no caso de óleos com elevada acidez (maior que 5%), enquanto no refino físico, os ácidos graxos livres são removidos por destilação a vácuo com o uso de alta temperatura (225 °C) causando a destruição dos carotenóides e parte dos tocoferóis presentes no óleo. Sendo assim, torna-se necessário o estudo de processos alternativos para a etapa de desacidificação de óleos.

A extração líquido-líquido (ELL) é uma técnica que vem sendo motivo de estudo no processo de desacidificação de óleos vegetais, por ser realizada a temperaturas próximas à ambiente, consome menos energia, utiliza solventes adequados e submete o óleo a tratamentos mais brandos, permitindo a preservação dos compostos nutracêuticos, evitando a produção de poluentes e reduzindo as perdas de óleo neutro (PINA; MEIRELLES, 2000).

Atualmente, na literatura encontram-se vários trabalhos que se utilizaram da técnica de ELL para a desacidificação de óleos vegetais (MONNERAT, 1995; BATISTA et al., 1999; GONÇALVES, 2004; RODRIGUES, 2004), sendo que o óleo de palma já foi motivo de estudo principalmente devido a presença de seus componentes nutracêuticos, os carotenóides e tocoferóis. No entanto este trabalho terá o diferencial de estudar o processo de ELL em cada uma das frações oleína e estearina do óleo de palma bruto, uma vez que no processo de obtenção dessas frações, elas são separadas e na elaboração das formulações de gorduras são unidas em determinadas proporções referente ao que se deseja produzir (TRUJILLO-QUIJANO, 1997; TRUJILLO-QUIJANO, 1999).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o processo de extração líquido-líquido na desacidificação das frações oleína e estearina, do óleo de palma bruto visando uma menor perda de óleo neutro e dos compostos nutracêuticos, carotenóides e tocoferóis.

2.2 Objetivos Específicos

- Obtenção das frações oleína e estearina através de filtração a vácuo
- Caracterização físico-química das frações
- Levantamentos de diagramas de equilíbrio para o sistema oleína/ácido comercial/solvente nas temperaturas de 25 °C e 45 °C
- Levantamentos de diagramas de equilíbrio para o sistema estearina/ácido comercial/solvente na temperatura de 50 °C
- Determinação do coeficiente de distribuição dos carotenóides nos sistemas compostos por oleína e estearina
- Determinação do coeficiente de distribuição dos tocoferóis nos sistemas compostos por oleína e estearina

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Óleos Vegetais

Os óleos vegetais são substâncias líquidas, insolúveis em água constituídos predominantemente de ésteres de glicerol de ácidos graxos ou triglicerídios, com alguns não-glicerídios presentes em pequenas quantidades (O' BRIEN, 2004). Seu maior componente, os triglicerídios são formados pela reação de condensação entre uma molécula de glicerol e três moléculas de ácidos graxos (Figura 1), onde R₁, R₂ e R₃ são os ácidos graxos, que geram uma molécula de triglicerídios e três moléculas de água.

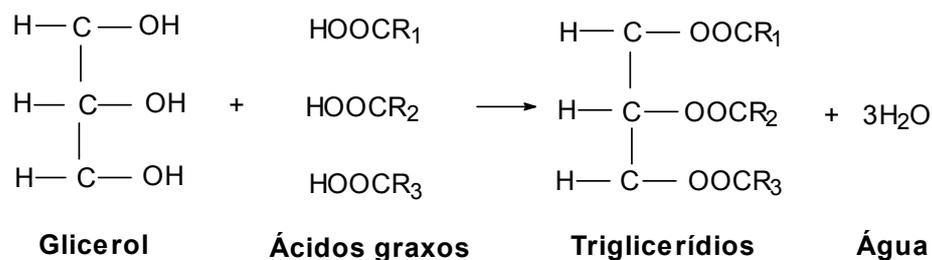


Figura 1 – Reação de formação dos triglicerídios.

As propriedades físicas, químicas e nutricionais dos óleos dependem da estrutura dos triglicerídios e seus ácidos graxos, estando relacionado com o comprimento da cadeia hidrocarbonada e o número e posição das duplas ligações dos ácidos graxos (MORETTO; FETT, 1998).

Dentre a variedade de óleos vegetais existentes, merecem destaque os óleos originados de sementes (canola, palmiste), grãos (soja, milho) e de frutos (dendê, oliva, coco), sendo estes últimos chamados de azeite por derivarem de um fruto. Segundo Igwe (2004), os óleos com maior aplicação nas indústrias alimentícia e na indústria química são os óleos de dendê, palmiste, soja e coco.

No entanto, o processo de obtenção dos óleos vegetais é uma etapa importante diretamente ligada à qualidade do produto final. Dessa forma, os óleos podem ser obtidos por prensagem mecânica ou extração com solvente para sua utilização tanto na indústria alimentícia como na indústria química e de cosméticos.

De acordo com Guedes (2006), uma outra forma de obtenção de óleos vegetais são os métodos ditos não-convencionais, como a extração por fluidos supercríticos, que gera um rendimento semelhante à extração por solvente, utiliza baixas temperaturas de operação tanto na extração como na separação, o óleo obtido é isento de solvente e suas características nutricionais e sensoriais são preservadas.

Para que os óleos vegetais sejam comercializados, devem se adequar aos padrões exigidos pela legislação (ANVISA, 2005). Segundo a resolução de nº 270 de 22/09/2005 para óleos vegetais são necessárias as seguintes análises: acidez, índice de peróxido, índice de saponificação e índice de iodo, pois são utilizadas para avaliar a qualidade do produto final.

3.2 Componentes Nutricionais dos Óleos Vegetais

Sob o aspecto nutricional, os óleos vegetais são principais fontes de ácidos graxos e vitaminas necessários para o metabolismo do organismo humano. De acordo com Nelson e Cox (2002), os ácidos graxos principalmente os essenciais, são precursores necessários para a síntese de outros produtos; enquanto as vitaminas são precursores de hormônios e agem como protetores de oxidação em muitos alimentos.

3.2.1 Ácidos graxos

Os óleos vegetais desempenham um papel de fundamental importância na dieta humana como armazenadores de energia, proveniente dos ácidos graxos. Além disso, os ácidos graxos são os maiores constituintes dos óleos vegetais, sendo os responsáveis por 95% da massa molar dos triglicerídios (MORETTO; FETT, 1998; NELSON; COX, 2002).

Por definição, os ácidos graxos são ácidos carboxílicos, alifáticos, podendo ser saturados ou insaturados (mono e poliinsaturados), com cadeias hidrocarbonadas de 4 a 36 átomos de carbono (NELSON; COX, 2002). Entretanto, os ácidos graxos de maior ocorrência natural em óleos são os que possuem número par de átomos de carbono e apresentam cadeia sem ramificações. Dentre os

saturados destacam-se os ácidos butírico, cáprico, láurico, palmítico, estéarico, araquídico, behênico e os insaturados, o oléico, linoléico, linolênico e araquidônico (MORETTO; FETT, 1998; OLIVEIRA et al., 2003).

Os ácidos graxos insaturados são considerados os mais importantes por englobarem os ácidos graxos essenciais (Figura 2), ou seja, aqueles ácidos necessários à dieta alimentar que não são sintetizados pelo organismo humano. De acordo com Moretto e Fett (1998), os ácidos graxos essenciais, são chamados também de ácidos graxos poliinsaturados (PUFAS), e estão agrupados em famílias conhecidas como ômega (ω), onde se incluem o ω -9, tendo o principal representante o ácido oléico; ω -6 o ácido linoléico e o ω -3 o ácido linolênico. Essa família (ω) oferece para o organismo humano benefícios como a redução da fração de lipoproteínas de baixa densidade (LDL) do colesterol sanguíneo (“mau colesterol”) e a diminuição dos riscos de doenças cardiovasculares e de doenças inflamatórias (RUXTON et al., 2004; SIMOPOULOS; CLELAND, 2004).

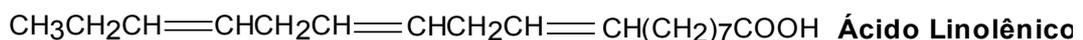
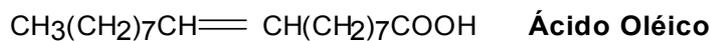


Figura 2 – Ácidos graxos essenciais.

Com base nas suas propriedades funcionais, o interesse na investigação dos ácidos graxos presentes nos alimentos vem se tornando foco de muitos estudos nos últimos anos, sendo que a análise destes compostos é importante para a caracterização de óleos vegetais comestíveis (OLIVEIRA et al., 2003). O método mais comum de análise é a cromatografia gasosa (CG) que inclui a etapa de separação dos ácidos graxos da gordura (HELRICH, 1990 apud OLIVEIRA et al., 2003).

3.2.2 Vitaminas

Assim como os ácidos graxos, as vitaminas são substâncias necessárias ao metabolismo dos seres vivos, sendo requeridas em pequenas quantidades. Dependendo da solubilidade, as vitaminas são classificadas em hidrossolúveis (vitamina C e as do complexo B) que se dissolvem apenas em água, e as lipossolúveis (vitamina A, D, E e K) que se dissolvem apenas em lipídios (MAHAN; ESCOTT-STUMP, 2005).

Nos óleos vegetais encontram-se as vitaminas lipossolúveis de moléculas relativamente apolares e das mais variadas estruturas químicas. Não são sintetizadas pelo organismo, embora alguns compostos pertencentes a classe dos esteróis e carotenóides possam ser transformados no organismo humano em vitaminas, razão pela qual tais substâncias são denominadas pró-vitaminas (BOBBIO; BOBBIO, 2003; MOURÃO et al., 2005).

3.2.2.1 Carotenóides

➤ Histórico

Em 1831 Wackenroder isolou o pigmento laranja da cenoura (*Daucus carota*) que depois ficou conhecido por “caroteno”, que provém da palavra em latim carota. Seis anos mais tarde, Berzelius designou o nome de xantofilas ao pigmento amarelo referente à maturação de plantas. Após 1906, Tswett separou os pigmentos de extratos de folhas de plantas, através da cromatografia. Por volta de 1929, trabalhos de Euler, Karrer e Moore demonstraram a relação entre os carotenóides e a vitamina A revelando seu valor nutricional (MÍNGUEZ-MOSQUERA et al., 2002).

➤ Estrutura

Os carotenóides são poliisoprenóides formados estruturalmente por moléculas de carbono e hidrogênio com um número variável de duplas ligações conjugadas as quais conferem aos carotenóides a propriedade de absorver a luz

visível responsável pela cor amarela, laranja ou vermelha presente em muitos alimentos (OLIVER; PALOU, 2000; RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

Constituem o mais amplo grupo de pigmentos naturais, devido às suas numerosas funções, larga distribuição e diversidade estrutural (OLIVER; PALOU, 2000). Dos 650 carotenóides encontrados na natureza, apenas 40 são regularmente consumidos por humanos (FAULKS; SOUTHON, 1997; MÍNGUEZ-MOSQUERA et al., 2002).

Os carotenóides são classificados em dois grupos: os carotenos ou hidrocarotenóides, com apenas hidrogênio e carbonos na estrutura; e as xantofilas ou oxicarotenóides, derivados de oxigênio. Os mais comuns nos alimentos são o α -caroteno e β -caroteno presentes nos frutos e vegetais de coloração laranja ou amarelo e o licopeno de coloração vermelha (Figura 3) (THANE; REDDY, 1997; MÍNGUEZ-MOSQUERA et al., 2002).

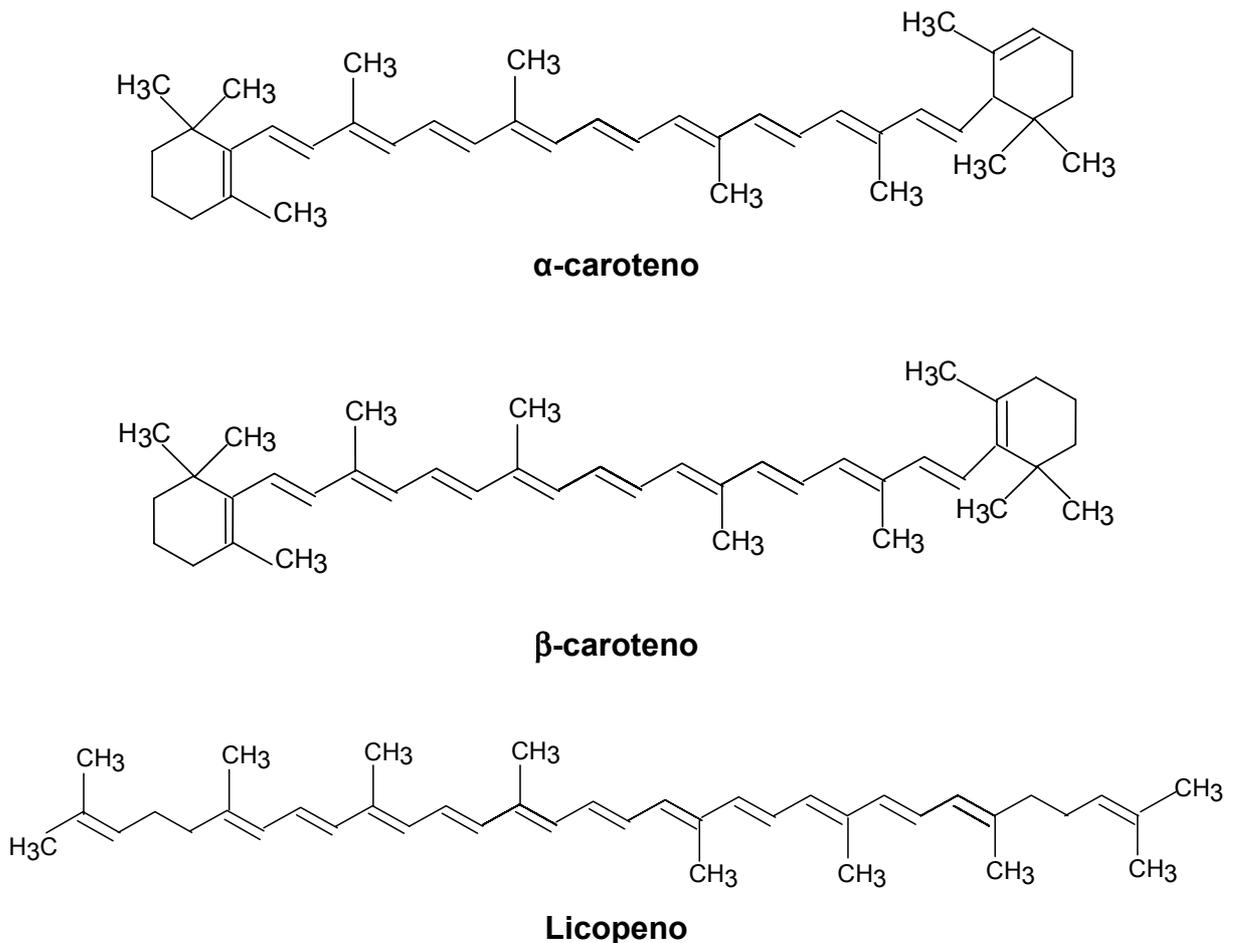


Figura 3 – Estrutura dos principais carotenóides encontrados em alimentos.

➤ Funções

Os carotenóides possuem diversas funções benéficas não só para o alimento, mas também para a saúde humana. Nos alimentos, eles são responsáveis pelo pigmento visível aos olhos dos vertebrados e são eficientes antioxidantes que agem como protetores contra certos tipos de câncer, cataratas e doenças cardiovasculares no organismo humano (RICE-EVANS; MILLER, 1995; NELSON; COX, 2002).

➤ Propriedade Nutricional

Os carotenóides são sintetizados somente pelas plantas. O organismo humano não possui a capacidade de sintetizá-los devendo ser adquiridos por meio da dieta alimentar para sintetizar a vitamina A. Quando ingeridos, parte dos carotenóides são absorvidos e depositados em vários tecidos e no plasma sanguíneo, estando associadas às frações de lipoproteínas referentes à de baixa densidade (LDL) e a de alta densidade (HDL); e a outra parte é convertida na mucosa intestinal em retinol (vitamina A) (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001; MÍNGUEZ-MOSQUERA et al., 2002).

A maior atividade pró-vitamina A encontra-se presente na forma β -caroteno, sendo recomendada que a ingestão do conteúdo de vitamina A seja em retinol equivalente (RE) para β -caroteno, ou seja, 1RE = 6 μ g de β -caroteno. A deficiência de vitamina A causa cegueira noturna, secura de pele, olhos e membranas mucosas (FAULKS; SOUTHON, 1997; NELSON; COX, 2002).

➤ Fontes

Os carotenóides são encontrados em alimentos de origem animal como manteiga, leite, queijo e gema (SOUZA; VILAS BOAS, 2002) e nos alimentos de origem vegetal como as cenouras, tomates, laranjas, mamão (THANE; REDDY, 1997) e nos óleos como o de palma e buriti (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

➤ Degradação

A principal degradação dos carotenóides é a oxidativa. Esses compostos são sensíveis à isomerização, calor e oxidação durante o processamento e armazenamento, podendo levar a perda de cor, perda da atividade pró-vitamina A e a formação de compostos voláteis que causam impacto desejável ou indesejável no *flavours* dos alimentos. A ocorrência da oxidação depende da presença de oxigênio, metais, enzimas como a lipoxigenase, ácidos, pró-oxidantes, exposição à luz, seriedade no tratamento e condições de armazenamento (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

➤ Utilização em alimentos

Os carotenóides são utilizados nos alimentos como corantes de margarina, queijos, bebidas, carnes que podem ser extraídos a partir de extratos vegetais dos próprios compostos (BELITZ; GROSCH, 1992).

➤ Quantificação

O procedimento de análise dos carotenóides nos alimentos consiste na amostragem, preparação da amostra, extração, compatibilidade do solvente com o método a ser usado na quantificação, saponificação (simplificar a separação), concentração e evaporação do solvente, e finalmente a análise por cromatografia, identificação e quantificação dos carotenóides presentes nos alimentos (OLIVER et al., 1998; RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

O método cromatográfico mais usado na quantificação dos carotenóides em alimentos é a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com o detector UV-visível. Nela se utiliza um detector com ampla faixa de comprimento de onda podendo identificar e quantificar o perfil de carotenóides em um determinado alimento. Uma outra técnica também utilizada é a espectrofotometria UV-visível, que difere da CLAE por quantificar a concentração total dos carotenóides, possui vantagens em relação a CLAE por ser mais simples e rápida (OLIVER; PALOU, 2000; MÍNGUEZ-MOSQUERA et al., 2002).

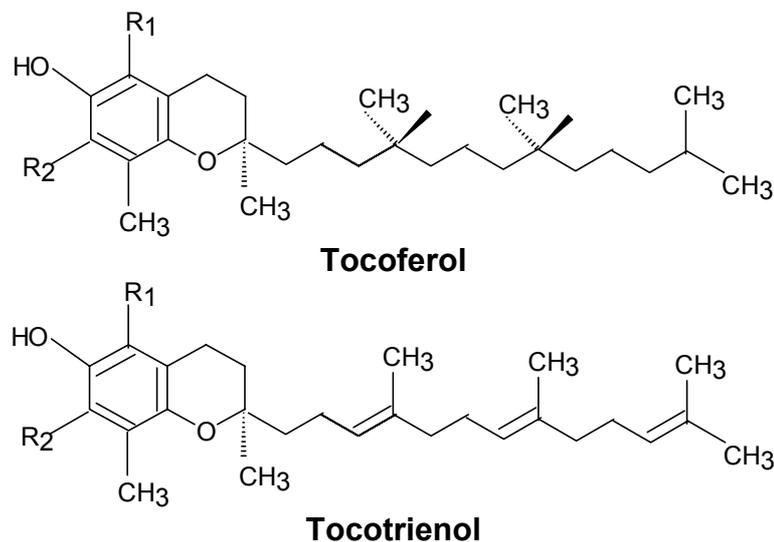
3.2.2.2 Tocoferóis

➤ Histórico

Os tocoferóis constituem o grupo da Vitamina E e foram descobertos no ano de 1922, em pesquisas realizadas pela Universidade da Califórnia, onde observou-se que a vitamina E era essencial na reprodução de ratos. Em 1936, a vitamina E foi isolada do gérmen de trigo, e a partir daí desenvolvida sua estrutura, sendo chamada de tocoferol, do grego *tokos* (prole) e *pherein* (suportar) (SALDEEN; SALDEEN, 2005).

➤ Estrutura

Os tocoferóis são constituídos de um anel aromático e uma longa cadeia lateral isoprenóide. Dentre os grupos de tocoferóis existem oito compostos químicos: alfa (α -), beta (β -), gama (γ -), delta (δ -) tocoferol / tocotrienol, que se diferenciam na mudança de posição do grupo metila (CH_3) e na cadeia lateral, pois nos tocoferóis esta é saturada e nos tocotrienóis insaturada com 3 duplas ligações (Figura 4). Os principais grupos presentes em alimentos são α e γ -tocoferóis (RODRÍGUEZ, 1997; KAMAL-ELDIN et al., 2000; NELSON; COX, 2002).



Tocoferol	Tocotrienol	R₁	R₂
α -Tocoferol	α -Tocotrienol	CH_3	CH_3
β -Tocoferol	β -Tocotrienol	CH_3	H
γ -Tocoferol	γ -Tocotrienol	H	CH_3
δ -Tocoferol	δ -Tocotrienol	H	H

Figura 4 – Estrutura dos tocoferóis e tocotrienóis.

➤ Funções

Sua função principal é a atividade antioxidante que se dá pela reação do anel aromático com as formas mais reativas dos radicais livres destruindo-os e protegendo os ácidos graxos insaturados e os lipídios da membrana contra a oxidação. Assim, sua atividade antioxidante contribui para reduzir a incidência de doenças como câncer, cataratas e doenças cardiovasculares (RICE-EVANS; MILLER, 1995; NELSON; COX, 2002).

➤ Propriedade Nutricional

O organismo humano não é capaz de sintetizar a vitamina E, sendo adquirida para suprir suas necessidades através da dieta alimentar. Em níveis fisiológicos, o α -tocoferol mostra-se com o maior poder de retenção na incorporação da vitamina E na membrana lipídica. Dessa forma, a ingestão dessa vitamina na dieta humana é recomendada de acordo com a portaria de nº33 da ANVISA (1998) em termos de α -tocoferol equivalente, ou seja, 1 α -tocoferol equivalente = 1 mg d- α -tocoferol. A deficiência de vitamina E causa a fragilidade dos eritrócitos (RODRÍGUEZ, 1997; NELSON; COX, 2002).

➤ Fontes

Estão presentes em maiores concentrações nos cereais e nos óleos vegetais (soja, algodão, girassol), no ovo, na manteiga, no trigo, na aveia (PORROTA et al., 1992; RICE-EVANS; MILLER, 1995).

➤ Degradação

Os tocoferóis são sensíveis a alguns fatores como temperatura e oxigênio e são perdidos durante a preparação de óleos vegetais para fabricação de margarina e gorduras (*shortening*). Ocorre também a autooxidação intensa das gorduras especialmente em alimentos desidratados ou fritos (BELITZ; GROSCH, 1992).

➤ Quantificação

A técnica mais comum de quantificação desses componentes é por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detector ultravioleta ou fluorescência, onde é possível a separação e quantificação individual dos tocoferóis e tocotrienóis (KAMAL-ELDIN et al., 2002; GÓMEZ-CORONADO et al., 2004; ROHRER; SIEBENMORGEN, 2004).

3.3 Óleo de Palma

A biodiversidade da Amazônia oferece diversas fontes de recursos naturais com diferentes características, entre os quais o óleo de palma se destaca. No Brasil cerca de 70.000.000 ha estão aptos à esta cultura, sendo que o estado do Pará é o maior produtor brasileiro tanto de óleo de palma quanto de óleo de palmiste, responsável por 80% da produção nacional (CARVALHO et al., 2001). Enquanto que o mercado internacional, de acordo com “United States Department of Agriculture” (USDA), é liderado pela Malásia e Indonésia com aproximadamente 45% e 40% da produção mundial, respectivamente (USDA, 2006).

Também conhecido como azeite de dendê, o óleo de palma é obtido da extração do mesocarpo dos frutos da palmeira (*Elaeis guineensis* Jacq.), nativa da África Ocidental, e da semente o óleo de palmiste (Figura 5) (TRUJILLO-QUIJANO, 1999). Segundo Carvalho et al. (2001), as características peculiares e nutricionais deste óleo fazem com que se destaque e ganhe o mercado internacional de óleos e gorduras. De acordo com as estatísticas do USDA (2006), atualmente é o óleo mais consumido com 30% do total de óleos vegetais seguido pela soja com 29%.

Isso pode ser justificado pelo fato de que o óleo de palma possui uma série de vantagens, dentre as quais se destacam a grande versatilidade industrial; seu alto valor nutricional; não ser um óleo poluente; não apresentar instabilidade química, ser homogêneo e sem odor após o beneficiamento. Com isso, é grande o número de produtos fabricados a partir do óleo de palma, que é utilizado não só como azeite de dendê, mas também na fabricação de produtos para indústria alimentícia, saboieira, cosmética e oleoquímica. Apesar do segmento da oleoquímica ter um grande

potencial, e o óleo de palma ser uma das fontes mais promissoras de energia alternativa renovável ao diesel de petróleo, o mercado alimentício ainda é o responsável pela maioria da produção e utilização deste óleo (CARVALHO et al., 2001).

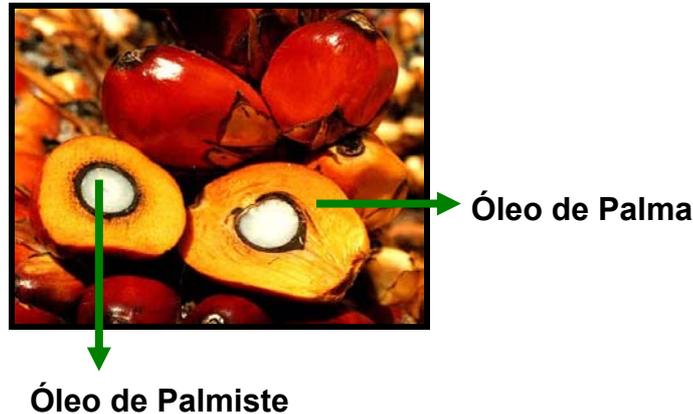


Figura 5 – Fruto de palma. Fonte: PALM OIL WORD (2007).

3.4 Composição do Óleo de Palma

O óleo de palma bruto é constituído principalmente por triglicerídios, sendo os principais o Palmítico-Oléico-Palmítico (POP) e Palmítico-Oléico-Oléico (POO); e por monoglicerídios, ácidos graxos livres e componentes menores como os carotenóides, tocoferóis, esteróis, álcoois, etc (Tabela 1). Da concentração total de carotenóides, 56,02% é de β -caroteno, 35,16% de α -caroteno e 8,82% dos demais tipos. Enquanto os tocoferóis e tocotrienóis que aparecem em maior quantidade são α -tocoferol e γ -tocotrienol com 21,5% e 43,7%, respectivamente (HUI, 1996; TRUJILLO-QUIJANO, 1997).

Os ácidos graxos presentes no óleo de palma bruto permitem um fracionamento natural devido à relação de aproximadamente 1:1 de ácidos graxos saturados e insaturados, os quais se destacam o palmítico e oléico, respectivamente (Tabela 2). Mesmo assim, óleo de palma é classificado nutricionalmente como um óleo saturado, em virtude do percentual de ácido palmítico ser um pouco maior em relação aos demais ácidos graxos presentes (RITTNER, 1996).

Tabela 1 – Composição do óleo de palma bruto.

Constituintes Maiores	>99%	Principais Componentes
Triglicerídios	87-92	POP, POO
Diglicerídios	3-8	Não identificado
Ácidos Graxos Livres	1-5	Palmítico, Oléico
Monoglicerídios	0,05	Não identificado
Constituintes Menores	<1%	Principais Componentes
Fosfolipídios	20-80 ppm	Fosfatidilcolina
Glicolipídios	1000-3000 ppm	Mono-Glicosil-Diglicerídio
Carotenóides	500-850 ppm	Beta e Alfa-Caroteno
Esteróis	300-600 ppm	Beta-Sitosterol
4-Metilesteróis	300-400 ppm	Gramisteol
Álcoois Triterpénicos	300-800 ppm	Cicloartenol
Tocoferóis	500-1000 ppm	Gama-Tocotrienol

Fonte: TRUJILLO-QUIJANO (1997).

Tabela 2 – Composição de ácidos graxos do óleo de palma bruto.

Ácido Graxo	Faixa %
Láurico (C12:0)	0,1-1,0
Mirístico (C14:0)	0,9-1,5
Palmítico (C16:0)	41,8-46,8
Palmitoléico (C16:1)	0,1-0,3
Esteárico (C18:0)	4,5-5,1
Oléico (C18:1)	37,3-40,8
Linoléico (C18:2)	9,1-11,0
Linolênico (C18:3)	0,4-0,6
Araquídico (C20:0)	0,2-0,7

Fonte: O'BRIEN (2004).

3.5 Processo de Extração do Óleo de Palma

O processo de extração do óleo de palma difere da maioria dos óleos provenientes de grãos por ser extraído de forma natural, ou seja, por prensagem mecânica, dispensando assim o uso de solventes. Após a extração, o óleo bruto pode ser usado como óleo de mesa, desde que sua acidez seja de no máximo 2%,

valor este permitido pela Anvisa (2005); ou pode ser refinado e fracionado, servindo de matéria-prima na produção de outros produtos na indústria alimentícia e química (RITTNER, 1996; TRUJILLO-QUIJANO, 1997).

O refino do óleo de palma bruto é realizado através de um pré-tratamento com adição de ácido cítrico (natural) (degomagem), a uma temperatura de 90-100 °C. Em seguida, o óleo é tratado com adsorventes (branqueamento) para remoção dos fosfolipídios, e metais. E por último a desodorização/desacidificação, que ocorrem de forma simultânea. O objetivo principal desta é a remoção de odores indesejáveis, ácido graxo livre (AGL), destruição dos peróxidos, além dos carotenóides e tocoferóis que são destruídos já que o processo de desacidificação deste óleo é realizado de forma física (destilação), com pressão absoluta abaixo de 3 mmHg e temperatura de 240-260 °C (RITTNER, 1996; TRUJILLO-QUIJANO, 1997).

Uma forma de ampliar a utilização do óleo de palma em outras indústrias é submeter o óleo de palma refinado a uma etapa de fracionamento, sendo este um processo totalmente reversível, uma vez que não gera mudanças químicas na estrutura dos triglicerídios. O fracionamento se dá pelo processo de cristalização, devido a diferença no ponto de fusão dos triglicerídios levando à uma separação parcial das frações, sendo necessário a etapa de filtração para garantir a separação total das frações. A fase líquida, rica em ácidos graxos insaturados, chamada de oleína é caracterizada por seu baixo ponto de fusão; e a fase sólida, rica em ácidos graxos saturados, chamada de estearina apresenta conseqüentemente ponto de fusão mais elevado. Na indústria alimentícia, essas frações em combinadas proporções adequadas para cada aplicação podem ser usadas na fabricação de gorduras para fritura, panificação, biscoitos, sorvetes e as formulações de gorduras (*blend's*). As principais etapas do processo beneficiamento do óleo de palma encontram-se no fluxograma, visto na Figura 6 (TRUJILLO-QUIJANO, 1997; TRUJILLO-QUIJANO, 1999).

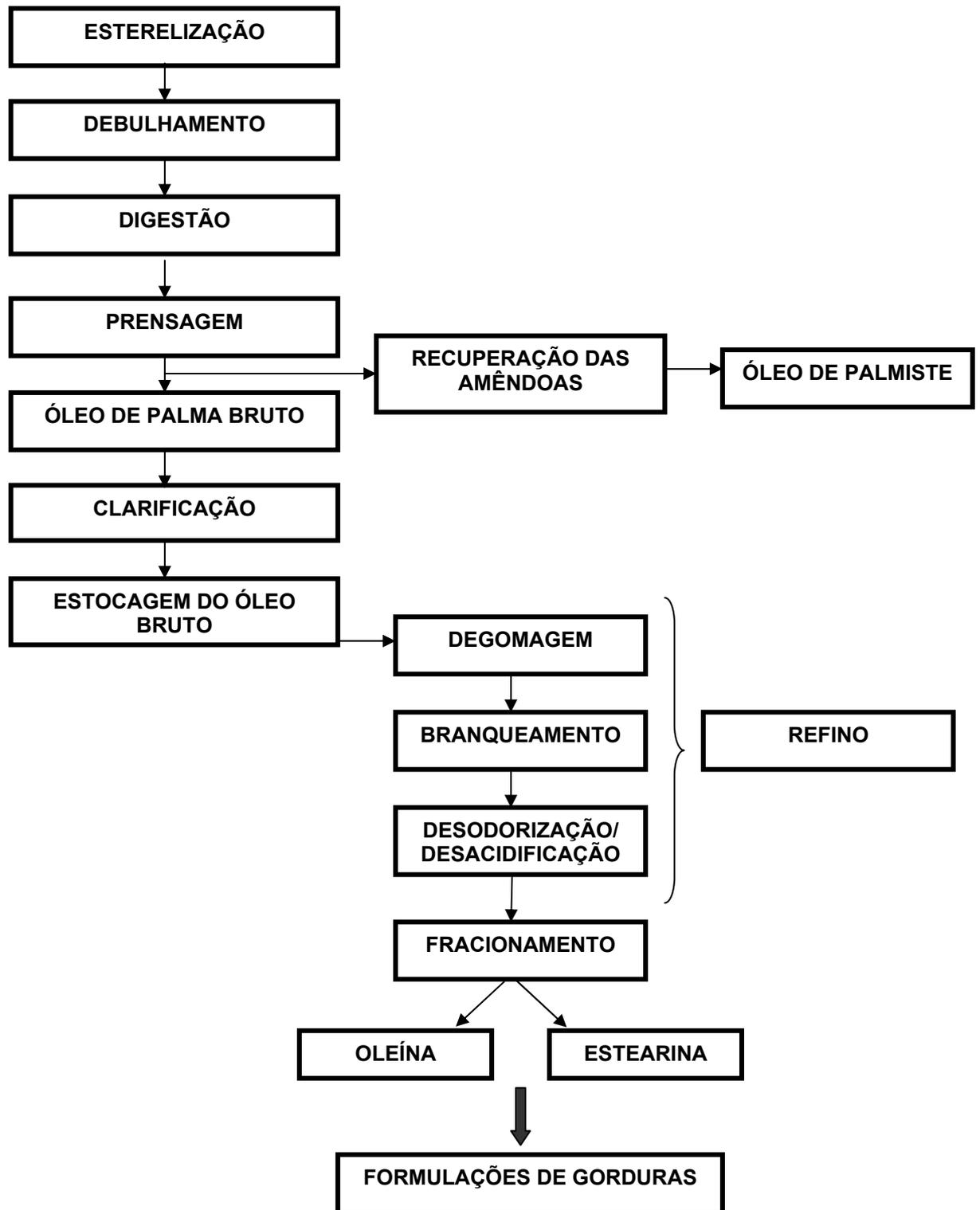


Figura 6 – Fluxograma de obtenção do óleo de palma.

3.6 Refino de Óleos Vegetais

Os óleos vegetais obtidos após a extração mecânica ou com solventes, possuem uma quantidade de não-glicerídios que precisam ser removidos. Isto é realizado no processo de refino que engloba uma série de etapas como: degomagem, branqueamento, desacidificação e desodorização. Dentre essas, a desacidificação é uma etapa importante, por influenciar de forma significativa no rendimento do óleo neutro e conseqüentemente no custo final do processo (HAMM, 1983; O' BRIEN, 2004).

De acordo com as características físicas e químicas do óleo, vários são os métodos de refino, podendo ser realizado por meio químico ou físico. Industrialmente, o refino químico é o método mais convencional de desacidificação, sendo realizado através da adição de um reagente alcalino na etapa de neutralização do óleo, ocasionando a precipitação dos ácidos graxos livres em sabões, que são removidos por um mecanismo de separação (centrifugação), obtendo assim um óleo neutro. O reagente alcalino mais utilizado é a soda cáustica (O' BRIEN, 2004; BHOSLE; SUBRAMANIAN, 2005).

Esse método é aplicado com êxito na indústria, pois reduz os ácidos graxos livres a níveis aceitáveis (menor que 0,03%). Porém, o refino químico se torna inviável quando aplicado em óleos com alto teor de ácidos graxos livres, como é o caso do óleo de palma, e que segundo Moretto e Fett este teor varia de 5 a 9% contribuindo para que a perda de óleo neutro através da saponificação neste caso, seja grande. Dos sabões formados cerca de 50% do seu peso é referente ao óleo neutro, o que influencia no rendimento e no balanço global do produto (HODGSON, 1996; ANTONIASSI et al., 1998; GRINGAS, 2000).

Diferente do químico, o refino físico consiste na remoção dos ácidos graxos livres, matéria insaponificável e outras impurezas por destilação à vácuo com injeção de vapor d'água, eliminando a produção de sabão e diminuindo a perda de óleo neutro. Esse método envolve antes da etapa de desacidificação, um pré-tratamento que reúne as etapas de degomagem e branqueamento, removendo os componentes não voláteis por filtração, enquanto que os voláteis e os termicamente instáveis são removidos durante as condições da destilação à vácuo com injeção de vapor (HARTMAN, 1971; O' BRIEN, 2004).

Durante o processo de refino físico, grande parte das vitaminas (carotenóides e tocoferóis) são perdidas devido ao uso de altas temperaturas (240-260 °C) e baixas pressões (1-3 mmHg), como ocorre no processo de refino do óleo de palma. Mesmo assim, esse tipo de processo é convenientemente usado no refino de óleos vegetais brutos com baixa concentração de fosfatídios como é o caso do óleo de palma e de outros óleos como o de palmiste e coco. No entanto, para obter boa qualidade no refino de óleos vegetais pelo processo físico é necessário ter um conteúdo de fósforo menor que 5 ppm antes da injeção de vapor (ANTONIASSI et al., 1998; O' BRIEN, 2004).

Em comparação ao refino químico, o processo de refino físico para os óleos vegetais como os óleos de soja, milho, amendoim, girassol, e canola tem vantagens como a redução ao mesmo tempo dos ácidos graxos livres e de poluentes causados pela acidulação de sabão produzido no refino químico, além da conservação de energia e simplicidade do processo, embora não alcance sempre de forma satisfatória a redução dos ácidos graxos livres (O' BRIEN, 2004).

3.7 Extração Líquido-Líquido (ELL)

A extração líquido-líquido ou extração por solvente é um método alternativo que vem sendo estudado nos últimos anos para a desacidificação de óleos vegetais. É a operação de separação de componentes de uma solução líquida em contato com outro líquido imiscível ou parcialmente miscível, sendo este capaz de extrair preferencialmente os componentes de interesse da solução líquida (CUSACK et al., 1991; ANTONIASSI et al., 1998; TREYBAL, 2001).

Uma das aplicações é na remoção dos ácidos graxos livres dos óleos com solventes (metanol, etanol), os quais tem uma maior afinidade com os ácidos do que com os triglicerídios. Apresenta diversas vantagens quando comparada aos métodos de refino convencionais (químico e físico); entre elas menor perda de óleo neutro, utilização de baixas temperaturas, eliminação da formação e descarte de sabões e preservação das vitaminas (HAMM, 1983).

A extração líquido-líquido envolve sistemas com no mínimo três componentes, que podem ser representados em coordenadas retangulares ou

coordenadas triangulares. As retangulares são mais convenientes porque não exigem que os eixos sejam simétricos, podendo assim expandir a escala de concentração de um componente em relação ao outro, a fim de oferecer uma melhor apresentação da região de interesse do diagrama (Figura 7) (SILVA et al., 2006).

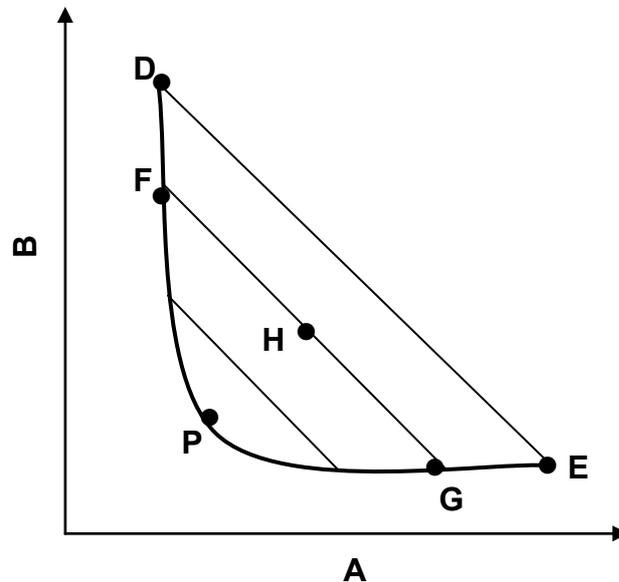


Figura 7 – Diagrama de equilíbrio em coordenadas retangulares.

O diagrama em coordenadas triangulares é construído pela variação da concentração da mistura de três componentes puros que são representados pelos vértices do triângulo (A, B, C). A distância perpendicular entre os vértices (AC) determina a quantidade de um componente puro (B), assim ocorre para os demais. A curva (DFPGE) representada dentro do triângulo é a curva binodal de solubilidade, e qualquer mistura acima da região delimitada pela curva será uma mistura homogênea contendo uma única fase líquida. Em qualquer ponto abaixo da curva (ponto H), haverá formação de duas fases líquidas e insolúveis em equilíbrio, indicadas como a fase rica em A (F) e rica em B (G). Os pontos D e E representam a solubilidade mútua de B em A e de A em B, respectivamente. O soluto se distribui entre as fases saturadas, formando soluções em equilíbrio, como F e G. A ligação entre F e G é chamada de linha de amarração ou “tie-line”, podendo ser ilimitado o número de linhas de amarração para a construção do diagrama, embora na prática poucas sejam determinadas (Figura 8) (TREYBAL, 2001).

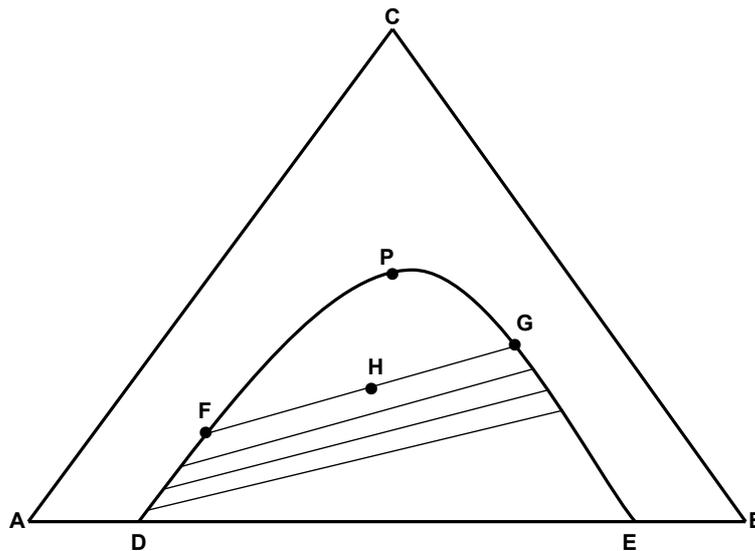


Figura 8 – Diagrama de equilíbrio em coordenadas triangulares.

Para a determinação dos dados de equilíbrio e a eficiência da extração líquido-líquido, a escolha do solvente é importante, pois a extração dos ácidos graxos livres só será possível se houver diferença de polaridade entre os componentes do sistema, já que a solução líquida é constituída de ácidos graxos e óleo, polares e apolares, respectivamente. De acordo com Cusack et al. (1991), o solvente escolhido para a extração deve ser seletivo, pouco miscível, não tóxico, pouco corrosivo, de baixa densidade e viscosidade. Dentre eles, os álcoois de cadeia curta são os que se destacam por serem pouco miscíveis nos óleos vegetais extraíndo os ácidos graxos em temperatura ambiente ou próximas (HAMM, 1992). Além disso, estudos realizados para sistemas ternários de óleos vegetais (milho, canola, palma branqueado, macadâmia, castanha do Brasil, algodão, farelo de arroz), ácidos graxos e álcoois de cadeia curta (metanol, etanol, isopropanol, n-propanol) têm mostrado que o etanol hidratado é o solvente mais adequado ao processo, pois a hidratação pode diminuir a solubilização do óleo pelo etanol e, conseqüentemente, minimizar a perda de óleo neutro (MONNERAT, 1995; BATISTA et al., 1999; GONÇALVES; MEIRELLES, 2002; GONÇALVES, 2004; RODRIGUES et al., 2005a; 2005b; 2006).

Devido a suas vantagens, a extração líquido-líquido tem ampla aplicação na indústria de alimentos como na separação de aromas dos óleos essenciais; na indústria química separando os isômeros; na farmacêutica recuperando vitaminas; na petrolífera separando os compostos aromáticos e alifáticos (benzeno e tolueno) e

no tratamento de efluentes removendo os compostos fenólicos responsáveis pela perda de água. Geralmente se utilizam de processos contínuos com equipamentos como a coluna de spray, de recheio, de agitação mecânica e os extratores centrífugos (CUSACK et al., 1991; CUSACK; FREMEAUX, 1991). Além da extração dos ácidos graxos, a extração líquido-líquido também preserva as vitaminas sensíveis a elevadas temperaturas como ocorre de forma contrária nos métodos convencionais de refino.

Um dado importante com relação a afinidade dos ácidos graxos e das vitaminas por uma determinada fase formada é o coeficiente de distribuição (K), que é definido como a razão das concentrações de soluto na fase rica em solvente e na fase pobre em solvente, respectivamente (Equação 1) (TREYBAL, 2001).

$$K = \frac{C_i^{II}}{C_i^I} \quad (1)$$

Onde C_i é a concentração mássica de um determinado componente e os subscritos II e I são as fases rica e pobre em solvente, respectivamente.

Em um diagrama de distribuição, o coeficiente de distribuição é representado através de uma inclinação obtida plotando a primeira concentração em função da segunda, para cada linha de amarração. Se a distribuição favorecer a fase rica em solvente, a curva se posicionará acima da diagonal a 45° , indicando que o coeficiente de distribuição é maior que a unidade (MONNERAT, 1995). Valores maiores do que 1 são desejáveis, pois indicam que uma menor quantidade de solvente foi necessária para a extração (TREYBAL, 2001).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos realizados neste trabalho foram desenvolvidos parte no Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio (EXTRA-E) da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) da UNICAMP e parte no Laboratório de Controle de Qualidade da Refinaria AGROPALMA localizada em Icoaraci no Estado do Pará.

4.1 Material

4.1.1 Matéria-Prima

O óleo de palma bruto foi doado pela Empresa AGROPALMA S/A localizada no município de Tailândia no estado do Pará. As amostras do óleo foram coletadas após a etapa de clarificação (vide Figura 6) durante o período de uma semana (1 L dia) em garrafas de polietileno com tampa, totalizando 5 L e armazenadas em geladeira até o momento do transporte.

Devido a composição característica natural do óleo de palma, 50% saturada e 50% insaturada, e por ser comercializado também em frações, este trabalho adotou o mesmo critério para a caracterização e o estudo da desacidificação. O óleo bruto sofreu o processo de fracionamento, obtendo assim duas amostras, a oleína (fração insaturada) e a estearina (fração saturada) que foram caracterizadas e estudadas separadamente.

4.1.2 Reagentes

- Ácido Oléico Comercial (Sigma, min. 99%)
- Ácido Palmítico Comercial (Sigma, min. 99%)
- Etanol Anidro (Merck, min 99%)
- Etanol Azeotrópico (Merck, min 96%)
- Etanol Etilico PA (Ecibra, min 95%)
- Éter Etilico PA (Ecibra)

- Hidróxido de Sódio (Merck)
- Solução de Karl Fisher (Merck)
- Hexano (Merck)

4.1.3 Equipamentos

- Bomba de Vácuo (Catel, modelo 1180 HP)
- Balança Analítica Eletrônica (Adam, modelo AAA250L)
- Célula de Equilíbrio Líquido-Líquido (Suprilab)
- Banho Termostático Digital (Cole Parmer, modelo 12101-05)
- Agitador Magnético (IKA, modelo RH-KT/C)
- Termômetro Padrão com precisão 0,1 °C (Incoterm)
- Titulador Karl Fisher (Metrohm, modelo 701 KF Titrino)
- Bureta Automática (Metrohm, modelo Dosimat 715)
- Potenciômetro (Metrohm, modelo 691 pH Meter)
- Estufa a Vácuo (Napco, modelo 5831)
- Seringa propileno de 10mL (Becton, Dickinson INC.)
- Agulha 100x8mm (Becton, Dickinson INC.)

4.2 Métodos

4.2.1 Fracionamento

O processo de fracionamento foi realizado por filtração utilizando uma bomba de vácuo (Catel, modelo 1180 HP) (A) com o objetivo de garantir que as frações ficassem bem separadas (Figura 9).

A primeira fração a ser filtrada foi a oleína que fluiu facilmente pelos poros do papel de filtro para o kitassato (B), enquanto a estearina por ser pastosa a temperatura ambiente ficou retida no funil (C) sendo retirada com auxílio de uma espátula (devidamente esterilizada) e colocada em béquer (D).

Todo o processo de fracionamento dos 5 litros do óleo durou em torno de 24 horas e foi realizado a temperatura ambiente (± 20 °C) sendo que no final foram

obtidas duas amostras de aproximadamente 2,5 L de cada fração. As amostras foram acondicionadas em garrafas de polietileno tereftalato (PET) com tampa, devidamente esterilizadas e protegidas com papel alumínio, sendo armazenadas sob refrigeração até o momento da realização dos ensaios.



Figura 9 – Processo de filtração para obtenção da oleína e estearina: (A) Filtração à vácuo; (B) Oleína; (C) e (D) Estearina.

4.2.2 Caracterização da Matéria-Prima

As frações foram caracterizadas de acordo com as metodologias oficiais descritas a seguir. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

4.2.2.1 Perfil de Ácidos Graxos

O perfil de ácidos graxos foi determinado por cromatografia gasosa conforme o método descrito pela American Oil Chemists' Society - AOCS Ce 1-62 (1988). As amostras foram preparadas na forma de metil-ésteres de acordo com a metodologia da AOCS Ce 2-66 (1998).

4.2.2.2 Caracterização Físico-Química

4.2.2.2.1 Concentração de Ácidos Graxos Livres (Acidez)

A acidez foi determinada pelo método da AOCS Ca 5a-40 (1998) modificado por Monnerat (1995) (Anexo A).

4.2.2.2.2 Índice de Saponificação

O índice de saponificação foi determinado segundo o método da AOCS Cd 3-25 (1998).

4.2.2.2.3 Índice de Iodo

O índice de iodo foi determinado de acordo com a metodologia proposta pelo método da AOCS Cd 1-25 (1998).

4.2.2.2.4 Índice de Peróxido

O índice de peróxido foi determinado segundo o método da AOCS Cd 8-53 da (1998).

4.2.3 Condições dos Sistemas

Os sistemas com oleína e estearina foram realizados de acordo com as condições mostradas no Quadro 1.

As condições de temperatura e solvente foram baseadas em dados da literatura como os de Gonçalves (2004) e Rodrigues (2004) para o processo de desacidificação de óleos vegetais. Os ácidos que foram adicionados artificialmente aos sistemas formados por oleína e estearina foram aqueles que apresentaram a maior concentração em cada fração obtida na caracterização do perfil dos ácidos graxos.

Cada sistema foi composto de 6 linhas de amarração, sendo que cada linha representa um percentual em massa do ácido comercial adicionado sob a acidez residual do óleo na composição global. A faixa utilizada foi 0% a 10% em massa de ácido, sendo que a linha que corresponde 0% significa que não houve adição de ácido (Quadro 2).

Quadro 1 – Condições estudadas nos sistemas.

Sistemas	Temperatura (°C)	Componentes		
		Óleo	Ácido	Solvente
1	25	Oleína	Ácido	Etanol Anidro
2	25	Oleína	Ácido	Etanol Aquoso (5,46%)
3	45	Oleína	Ácido	Etanol Anidro
4	45	Oleína	Ácido	Etanol Aquoso (5,46%)
5	45	Oleína	Ácido	Etanol Aquoso (10,42%)
6	50	Estearina	Ácido	Etanol Anidro
7	50	Estearina	Ácido	Etanol Aquoso (5,46%)
8	50	Estearina	Ácido	Etanol Aquoso (10,42%)

Quadro 2 – Percentual de Adição de ácido em cada linha de amarração.

Sistema	Linha de Amarração	Ácido Adicionado (% massa)
	1	0
	2	2
	3	4
	4	6
	5	8
	6	10

4.2.4 Preparo das Soluções Estoque

Para determinação dos dados de equilíbrio, preparou-se soluções estoque para a oleína e para a estearina. Ambas as frações tem uma acidez residual, visto serem de origem bruta, e cada uma foi acidificada artificialmente com seu respectivo ácido comercial, dentro da faixa de acidez descrita no item 4.2.3 e baseada nos dados determinados por Gonçalves (2004) para o óleo de palma branqueado.

4.2.5 Determinação dos Dados de Equilíbrio

Os dados de equilíbrio foram determinados em células de equilíbrio baseada no modelo de Silva (1994). A célula é de vidro pirex para permitir a visualização das fases e encamisada com entrada e saída para conexão num banho termostático. Possui volume interno de aproximadamente 50 mL e duas saídas laterais para a retirada das amostras das fases (Figura 10).

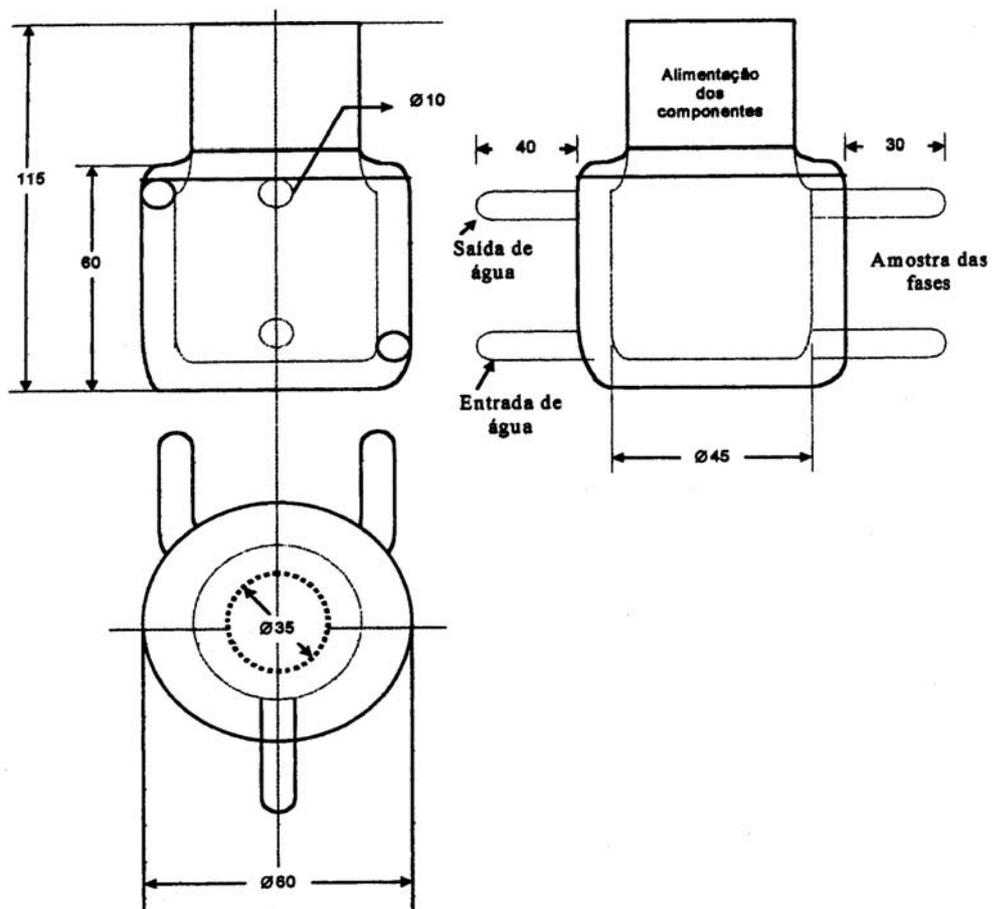


Figura 10 – Esquema da célula de equilíbrio líquido-líquido. Fonte: KRIP (2002).

De acordo com o volume da célula pesou-se quantidades pré-determinadas de solução estoque e do solvente, na razão de 1:1, 1:2 e 2:1 (solução estoque:solvente respectivamente) sendo em seguida introduzidos no interior da célula que já estava na temperatura desejada (Figura 11). Em seguida a célula foi devidamente vedada e a mistura contida em seu interior homogeneizada por 30 minutos com agitador magnético e deixada em repouso por no mínimo 4 h, ou até que as duas fases formadas ficassem límpidas e transparentes e a interface permanecesse definida. Após o equilíbrio, amostras de ambas as fases foram retiradas com auxílio de seringas plásticas, de 10 mL para análise.



Figura 11 – Esquema experimental da célula usada para a determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido.

4.2.5.1 Análise das Fases

4.2.5.1.1 Concentração de Ácidos Graxos Livres (Acidez)

Adotou-se o mesmo procedimento descrito no item 4.2.2.2.1.

4.2.5.1.2 *Concentração de Solvente*

Determinada por evaporação em estufa a vácuo a 60 °C, até peso constante.

4.2.5.1.3 *Concentração de Água*

Determinada pelo método de titulação Karl Fisher da AOCS Ca 23-55 (1993).

4.2.5.1.4 *Concentração de Óleo*

Obtida por diferença.

4.2.6 *Quantificação das Vitaminas*

4.2.6.1 *Carotenóides Totais*

A quantificação dos carotenóides totais foi determinada por espectrofotometria a 450 nm de acordo com a metodologia desenvolvida pelo *Palm Oil Research Institute of Malaysia* (PORIM) (1990), específica para óleo de palma.

4.2.6.2 *Tocoferóis e Tocotrienóis*

Os tocoferóis e tocotrienóis foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em fase normal de acordo com a metodologia da AOCS Ce 8-89 (1998).

4.3 Balanço de Massa e Erro Experimental

A validação dos resultados teve como base a descrição de Marcilla et al., (1995) em que se fundamenta no balanço de massa para cada componente em apenas duas fases.

As concentrações dos componentes são determinadas matematicamente pela Equação 2, onde o M_{FA} e o M_{FO} representam as massas da fase rica em etanol e a rica em óleo, respectivamente. M_T é a massa total de ambas as fases.

$$M_T = M_{FA} + M_{FO} \quad (2)$$

A partir dessa equação obtém-se as massas calculadas segundo as Equações 3, 4, 5 e 6 para o óleo, ácido, etanol e água, respectivamente, com apenas as massas e as frações mássicas determinadas experimentalmente de cada componente em ambas as fases.

$$M_{\text{Óleo.calc.}} = M_{FA} \cdot W_{\text{Óleo}}^{FA} + M_{FO} \cdot W_{\text{Óleo}}^{FO} \quad (3)$$

$$M_{\text{Ácido.calc.}} = M_{FA} \cdot W_{\text{Ácido}}^{FA} + M_{FO} \cdot W_{\text{Ácido}}^{FO} \quad (4)$$

$$M_{\text{Etanol.calc.}} = M_{FA} \cdot W_{\text{Etanol}}^{FA} + M_{FO} \cdot W_{\text{Etanol}}^{FO} \quad (5)$$

$$M_{\text{Água.calc.}} = M_{FA} \cdot W_{\text{Água}}^{FA} + M_{FO} \cdot W_{\text{Água}}^{FO} \quad (6)$$

Além disso, pode-se obter o erro experimental relativo para o sistema segundo a Equação 7, a qual se baseia na diferença das massas calculadas e alimentada à célula. Se o percentual do erro relativo exceder 0,5% é indicado que se refaça a linha de amarração (Marcilla et al., 1995).

$$\text{Erro_relativo}\% = \frac{|M_{\text{alimentada}} - M_{\text{calc.}}|}{M_{\text{alimentada}}} \cdot 100 \quad (7)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da Matéria-prima

➤ Perfil de Ácidos Graxos

As frações foram caracterizadas em relação ao perfil de ácidos graxos para identificar qual o ácido estava presente em maior concentração em cada uma das frações. Isto foi necessário para definir o ácido graxo comercial que seria adicionado aos sistemas oleína/ácido graxo comercial/solvente e estearina/ácido graxo comercial/solvente para o estudo do processo de desacidificação. Esta análise foi realizada no laboratório de óleos e gorduras da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) da UNICAMP utilizando o cromatógrafo gasoso capilar (Agilent 6850 SERIES GC SYSTEM) empregando as seguintes condições:

- Coluna capilar: DB-23 Agilent (50% cianopropil) – metilpolisiloxano, 60m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm filme.
- Fluxo coluna (Gás Hélio): 1 mL/min
- Velocidade linear: 24 cm/seg
- Temperatura do Detector: 280 °C
- Temperatura do Injetor: 250 °C
- Temperatura do Forno: 110 °C - 5 minutos, 110-215 °C (5 °C/min), 215 °C - 24 minutos
- Volume injetado: 1 µL

A identificação dos ácidos graxos foi realizada comparando-se os tempos de retenção dos componentes de cada matéria-prima com os de padrões de ésteres de ácidos graxos e a quantificação foi realizada por normalização interna. O resultado cromatográfico do perfil de ácidos graxos das frações oleína e estearina, assim como do óleo de palma bruto encontram-se apresentados na Tabela 3 e os cromatogramas no Anexo B. Com base nestes resultados adotou-se o ácido oléico como componente a ser adicionado nos sistemas formados com oleína e o ácido

palmítico como componente para ser adicionado nos sistemas formados com estearina. Os ácidos margárico e margarolêico não foram detectados nas frações.

É importante ressaltar que a composição de ácido graxo encontrada no óleo de palma bruto e nas suas frações, oleína e estearina são referentes ao percentual em massa do total de ácidos encontrados em cada óleo.

Tabela 3 – Perfil de ácidos graxos para cada fração.

Ácido Graxo		Óleo de Palma Bruto (% massa)	Oleína (% massa)	Estearina (% massa)
Láurico	C12:0	0,10	0,17	0,13
Mirístico	C14:0	0,77	0,74	0,88
Palmítico	C16:0	41,63	36,70	49,13
Palmitoléico	C16:1	0,16	0,15	0,11
Margárico	C17:0	0,10	N.D.	N.D.
Margarolêico	C17:1	0,02	N.D.	N.D.
Estearico	C18:0	5,34	4,84	5,55
Oléico	C18:1	41,25	45,50	35,52
Linoléico	C18:2	9,81	11,01	7,92
Linolênico	C18:3	0,28	0,33	0,24
Araquídico	C20:0	0,39	0,39	0,39
Gadoléico	C20:1	0,14	0,17	0,12

Cx:y → X = número de carbonos, y = número de ligações duplas.

N.D.= Não Detectado.

➤ Caracterização Físico-Química

A caracterização físico-química foi realizada no laboratório de controle de qualidade da Refinaria AGROPALMA localizada em Icoaraci no Estado do Pará. Os resultados da caracterização físico-química para as frações estão apresentados na Tabela 4. Pode-se verificar que os valores encontrados estão dentro dos limites adotados pela AGROPALMA em seu controle de qualidade e pela Codex Alimentarius (2003) para o óleo de palma bruto, uma vez que as frações, oleína e estearina foram obtidas a partir de um fracionamento do óleo de palma bruto, necessitando passar pelas etapas do processo de refino.

Além disso, pode-se ressaltar que apesar do óleo ter sido armazenado por 20 dias (na indústria após sua coleta até o momento da utilização na UNICAMP), o mesmo manteve suas características iniciais, ou seja, não sofreu degradação em

relação a cor, odor, redução do valor nutricional. Fato que pode ser comprovado pelos baixos valores encontrados para o índice de peróxidos e próximos aos disponibilizados pelo laudo da empresa (Anexo C).

O valor de acidez encontrado para cada fração representa a acidez residual, e de acordo com a metodologia esses valores foram calculados levando-se em consideração a massa molar do maior ácido presente em cada fração. Assim, o valor de acidez para a oleína é em percentual de ácido oléico e para a estearina em percentual de ácido palmítico. O óleo de palma bruto é no padrão calculado em percentual de ácido palmítico (vide Anexo C).

Tabela 4 – Resultado da caracterização físico-química.

Análise	Oleína	Estearina	OPB (AGROPALMA)	OPB (CODEX ALIMENTARIUS, 2003)
Acidez (%)	1,44 ± 0,02	1,01 ± 0,01	2,24	-
Índice de Iodo	58,40 ± 0,46	42,92 ± 0,17	52,85	50-55
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	203,10 ± 1,79	193,67 ± 3,51	-	190-209
Índice de Peróxido (mEq/kg)	0,28 ± 0,03	0,10 ± 0,01	0,48	-

OPB = Óleo de Palma Bruto

5.2 Diagramas de Equilíbrio

Inicialmente os dados de equilíbrio seriam todos medidos na mesma condição de temperatura, para os sistemas composto por oleína e estearina. No entanto, os teste preliminares de desacidificação mostraram que não seria possível utilizar temperaturas de 25 °C e 45 °C para os sistemas de estearina, devido esta fração não ser líquida nessas temperaturas. Os testes indicaram que a temperatura mínima em que a estearina se encontrava líquida foi a 50 °C, e a partir da qual os sistemas para esta fração foram estudados. Temperaturas acima de 50 °C poderiam gerar perda de solvente.

Com relação a adição de água no solvente, o processo de desacidificação para as frações seria realizado, a princípio, com o mesmo tipo de solvente, ou seja, etanol anidro e etanol aquoso (5,46% massa de água). Com o decorrer dos experimentos e com base nos dados de Gonçalves (2004), optou-se por estudar sistemas com o etanol aquoso (10,42% massa de água) apenas para oleína a 45 °C

e estearina a 50 °C. Como o processo de desacidificação da estearina foi realizado apenas em uma temperatura, utilizou-se o etanol aquoso (10,42% em massa de água) a 50 °C para a estearina e somente a 45 °C para a oleína, por ser a temperatura próxima a da estearina.

5.2.1 Dados de Equilíbrio

Todos os dados experimentais de equilíbrio deste trabalho foram determinados no Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio (EXTRA-E) da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) da UNICAMP. Determinou-se 8 (oito) diagramas de equilíbrio, 5 (cinco) para o sistema oleína/ácido oléico comercial/solvente e 3 (três) para o sistema estearina/ácido palmítico comercial/solvente, totalizando 46 (quarenta e seis) linhas de amarração, em média 5 por sistema.

Os sistemas compostos por oleína/ácido oléico comercial/solvente foram estudados nas temperaturas de 25 °C e 45 °C e os compostos por estearina/ácido palmítico comercial/solvente foram estudados a 50 °C.

O solvente selecionado foi o etanol, em diferentes concentrações: anidro e aquoso. O etanol aquoso foi obtido por adição de água ao etanol anidro, através de quantidades pré-determinadas de água para atingirem as concentrações desejadas e analisadas pelo método de Karl Fisher para certificação. As concentrações de etanol aquoso utilizadas foram $5,46 \pm 0,02$ e $10,42 \pm 0,05$ % massa de água.

Todos os diagramas de equilíbrio são apresentados em coordenadas triangulares, sendo que para os sistemas em que o etanol é aquoso admite-se como solvente a mistura etanol + água. Para cada linha de amarração foi feito um ajuste linear usando o software STATISTICA (Statsoft, v. 7.1), obtendo-se o coeficiente de determinação (r^2) para cada linha de amarração.

A Tabela 5 apresenta uma visão global dos sistemas e das condições experimentais estudados neste trabalho. Utilizou-se o erro relativo do balanço de massa e do coeficiente de determinação para avaliar a qualidade das metodologias adotadas e dos dados experimentais obtidos. Os valores encontrados para cada linha de amarração encontram-se no Anexo D.

Tabela 5 – Condições experimentais dos sistemas.

Sistema	Temperatura (°C)	Componentes			Erro relativo (%)			Coeficiente de determinação (r ²)
		Óleo	Ácido	Solvente	Máx ¹ .	Médio.	Mín ² .	
1	25	Oleína	Oléico	Etanol Anidro	0,096	0,056	0,006	0,9968 – 1,0000
2	25	Oleína	Oléico	Etanol Aquoso (5,46%)	0,461	0,331	0,170	0,9520 – 0,9990
3	45	Oleína	Oléico	Etanol Anidro	0,086	0,033	0,007	0,9134 – 0,9999
4	45	Oleína	Oléico	Etanol Aquoso (5,46%)	0,430	0,211	0,014	0,9549 – 0,9998
5	45	Oleína	Oléico	Etanol Aquoso (10,42%)	0,331	0,112	0,001	0,5115 – 0,9992
6	50	Estearina	Palmítico	Etanol Anidro	0,112	0,033	0,005	0,9197 – 0,9995
7	50	Estearina	Palmítico	Etanol Aquoso (5,46%)	0,189	0,073	0,002	0,9604 – 0,9979
8	50	Estearina	Palmítico	Etanol Aquoso (10,42%)	0,709	0,357	0,020	0,9667 – 0,9988

¹ Máximo; ² Mínimo

Cada sistema teve em média 5 linhas de amarração, o erro relativo em percentual encontra-se detalhado em máximo, médio e mínimo. O máximo é referente ao maior valor de erro relativo; o médio representa a média dos erros relativos e o mínimo o menor valor de erro relativo, referentes as linhas de amarração de cada sistema. Em geral, o erro relativo médio para cada sistema estudado encontra-se menor que 0,5% como o indicado por Marcilla et al. (1995). Esses valores podem ser confirmados através dos coeficientes de determinação que em sua maioria, tiveram valores próximos a 1 o que indica um bom alinhamento entre o ponto de mistura e as fases (alcoólica e oleosa). Os coeficientes de determinação estão apresentados em mínimo e máximo, referentes as linhas de amarração de cada sistema.

Observa-se que os menores erros relativos (máximo, médio e mínimo) foram encontrados para o sistema de oleína/ácido oléico comercial/etanol anidro a 45 °C. Enquanto que o erro relativo foi maior (0,709 %) que o indicado por Marcilla et al. (1995) para uma linha de amarração do sistema de estearina/ácido palmítico comercial/etanol aquoso 10,42% massa de água.

Embora os 8 sistemas estudados sejam de frações distintas e variando as condições de temperatura e solvente de um sistema para outro, através do erro relativo e do coeficiente de determinação é possível perceber a linearidade dos pontos que compõem cada linha de amarração prova da boa qualidade da técnica no processo de desacidificação de óleos vegetais.

5.2.1.1 Sistemas de Oleína a 25 °C

As Tabelas 6 e 7 apresentam os dados expressos em porcentagem em massa para os sistemas oleína/ácido oléico comercial/etanol anidro e oleína/ácido oléico comercial/etanol aquoso 5,46% massa de água a 25 °C. Esses dados podem ser melhor visualizados nas Figuras 12 e 13, respectivamente.

Tabela 6 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema oleína/ácido oléico comercial/etanol anidro a 25 °C.

Linha de Amarração	Composição Total			Fase Alcoólica			Fase Oleosa		
	Oleína %	Ácido Oléico %	EtOH %	Oleína %	Ácido Oléico %	EtOH %	Oleína %	Ácido Oléico %	EtOH %
1	48,7650	0,7125	50,5225	6,9000	0,7600	92,3400	85,0300	0,6600	14,3100
2	46,9316	2,6834	50,3850	7,8800	3,2000	88,9200	78,5700	2,2300	19,2000
3	45,0490	4,6444	50,3066	10,0900	5,4200	84,4900	76,0800	4,1200	19,8000
4	43,2215	6,6124	50,1661	12,6500	7,5800	79,7700	71,3900	5,9200	22,6900
5	40,9793	8,5234	50,4973	15,9600	9,2800	74,7600	65,5400	7,6900	26,7700
6	38,9941	10,4688	50,5371	22,6400	11,1300	66,2300	57,4400	9,4900	33,0700

Tabela 7 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para a oleína/ácido oléico comercial/etanol aquoso 5,46% massa de água a 25 °C.

Linha de Amarração	Composição Total				Fase Alcoólica				Fase Oleosa			
	Oleína %	Ácido Oléico %	EtOH %	Água %	Oleína %	Ácido Oléico %	EtOH %	Água %	Oleína %	Ácido Oléico %	EtOH %	Água %
1	49,1004	0,7174	47,4423	2,7399	2,0000	0,7500	91,3200	5,9300	90,3900	0,7100	8,6600	0,2400
2	47,1356	2,6951	47,4301	2,7392	2,2700	2,7800	88,9000	6,0500	87,5200	2,5000	9,6300	0,3500
3	45,1092	4,6506	47,4971	2,7431	2,2200	4,8000	86,9100	6,0700	84,2000	4,4200	10,9500	0,4300
4	43,1571	6,6025	47,4973	2,7431	2,4100	6,8900	84,8500	5,8500	80,6000	6,4900	12,4600	0,4500
5	41,1424	8,5585	47,5528	2,7463	3,5200	8,8400	81,9200	5,7200	77,5300	8,2400	13,6300	0,6000
6	39,1782	10,5207	47,5547	2,7464	4,6200	10,6000	79,0000	5,7800	74,0200	10,3600	15,0100	0,6100

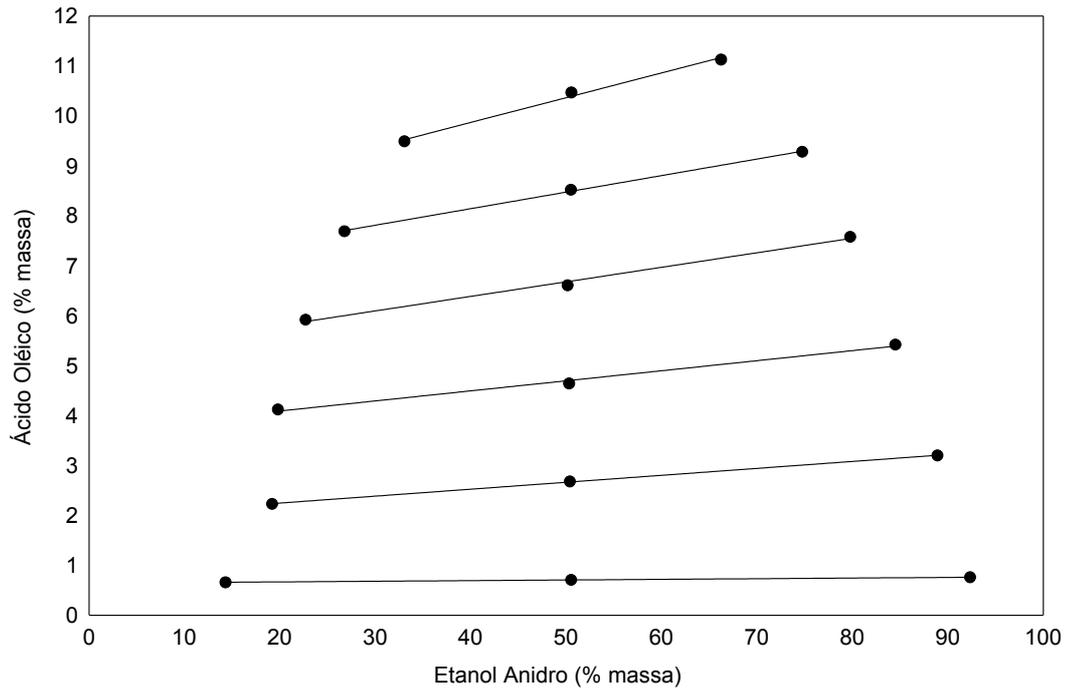


Figura 12 – Sistema oleína/ácido oléico comercial/etanol anidro a 25 °C.

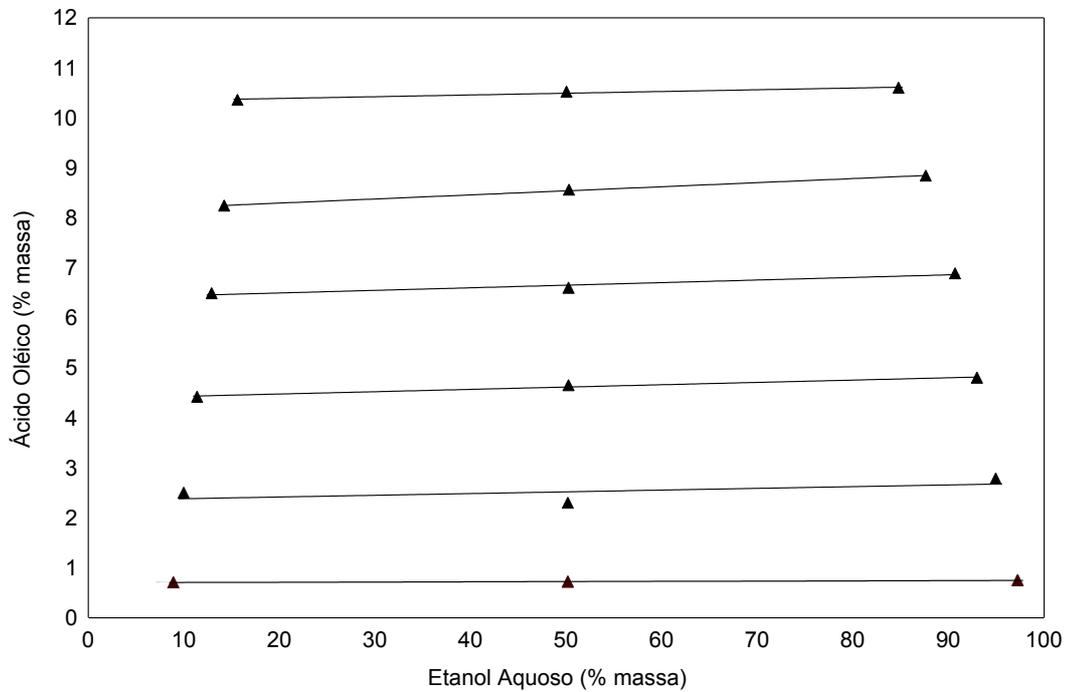


Figura 13 – Sistema oleína/ácido oléico comercial/etanol aquoso 5,46% massa de água a 25 °C.

Os pontos localizados ao centro da reta referem-se a composição global, obtidos pela concentração mássica inicial dos componentes de cada linha de amarração. Os pontos localizados à direita da composição global, obtidos experimentalmente para os componentes de fase alcoólica (rico em álcool) enquanto que os da esquerda representam a fase oleosa (rica em óleo).

A Figura 12 indica que para o sistema oleína/ácido oléico/etanol anidro há uma maior concentração de ácido oléico na fase alcoólica do que na fase oleosa, visualizada pela inclinação das linhas de amarração para a esquerda, comportamento que não é observado para o sistema apresentado na Figura 13, onde a concentração de ácido oléico é praticamente a mesma em ambas as fases. Observa-se que a diferença entre os sistemas está no solvente utilizado, sendo um com etanol anidro e o outro com etanol aquoso 5,46% massa de água indicando que a adição de água ao solvente reduz a capacidade de extração dos ácidos graxos livres. Resultados semelhantes foram observados por vários autores para sistemas compostos de óleos vegetais/ácido comercial/etanol (MONNERAT, 1995; GONÇALVES; MEIRELLES, 2002; GONÇALVES, 2004; RODRIGUES et al., 2005a; 2005b; 2006).

5.2.1.2 Sistemas de Estearina 50 °C

A Tabela 8 apresenta os dados de equilíbrio para o sistema estearina/ácido palmítico comercial/etanol anidro a 50 °C. Para este sistema, não foi possível obter linhas de amarração nas proporções 6, 8 e 10% de ácido palmítico, pois não houve formação de duas fases, ocorreu miscibilidade completa.

Desta forma, determinou-se três linhas de amarração com concentrações de 2 e 4 % de ácido palmítico comercial, e três linhas de amarração identificadas por 1*, 2* e 3, respectivamente sem adição de ácido palmítico (óleo bruto) variando a relação solução estoque:solvente (1:2, 2:1 e 1:1), como pode ser visto na Figura 14.

No entanto, a verificação visual da quantidade de cada fase formada nas relações 1:2 e 2:1 no sistema formado mostrou que uma das fases foi muito menor que a outra, dificultando a retirada de amostras e conseqüente quantidades mínimas para as análises, principalmente sem que houvesse perturbação do equilíbrio.

Mesmo não sendo uma obrigatoriedade, levou-se em consideração durante a realização dos ensaios, o mesmo procedimento utilizado por Monnerat (1995) em que o volume das fases fosse praticamente igual, a fim de que a interface entre estas estivesse próxima a metade da célula, facilitando a retirada das amostras sem causar perturbações ao equilíbrio. O mesmo procedimento foi adotado para o sistema de oleína/ácido oléico comercial/etanol anidro a 45 °C, visto que também ocorreu miscibilidade completa na mesma proporção só que de ácido oléico (Anexo E).

Tabela 8 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema estearina/ácido palmítico comercial/etanol anidro a 50 °C.

Linha de Amarração	Composição Total			Fase Alcoólica			Fase Oleosa		
	Estearina %	Ácido Palmítico %	EtOH %	Estearina %	Ácido Palmítico %	EtOH %	Estearina %	Ácido Palmítico %	EtOH %
1*	32,2757	0,3245	67,3998	11,2000	0,3700	88,4300	73,7000	0,3000	26,0000
2*	65,6072	0,6678	33,7250	12,4700	0,6800	86,8500	73,0700	0,6600	26,2700
3	48,5179	0,4938	50,9883	11,1200	0,5800	88,3000	74,1900	0,4100	25,4000
4	47,1410	2,4669	50,3921	17,2600	2,7000	80,0400	68,3300	2,3200	29,3500
5	45,2345	4,4343	50,3312	25,8200	4,7200	69,4600	62,9700	4,4000	32,6300

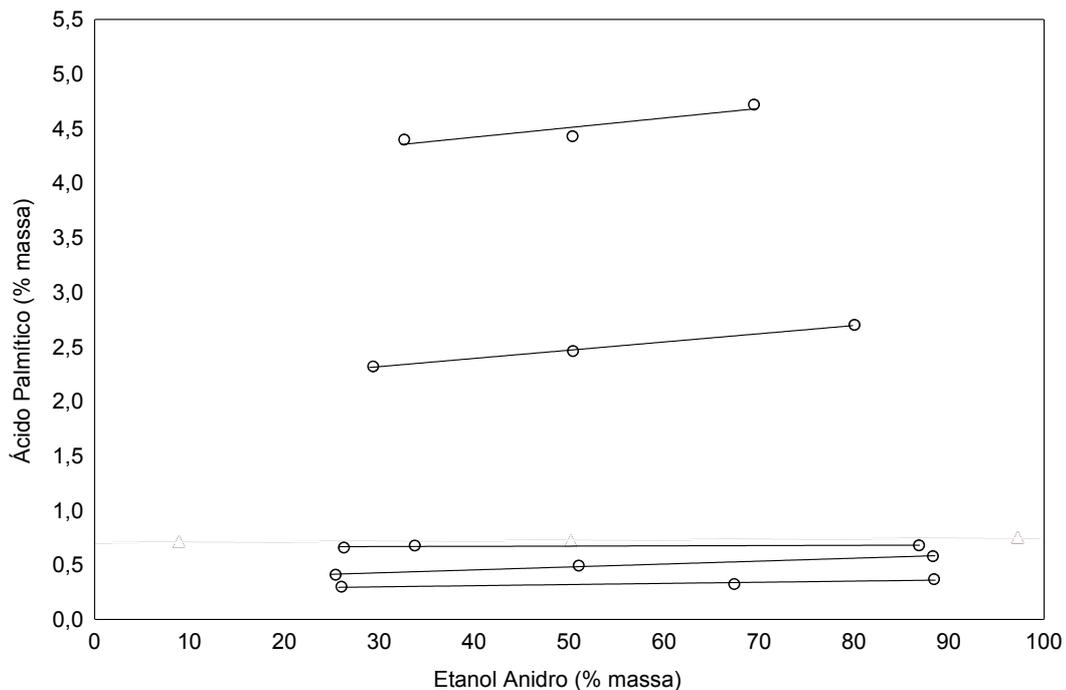
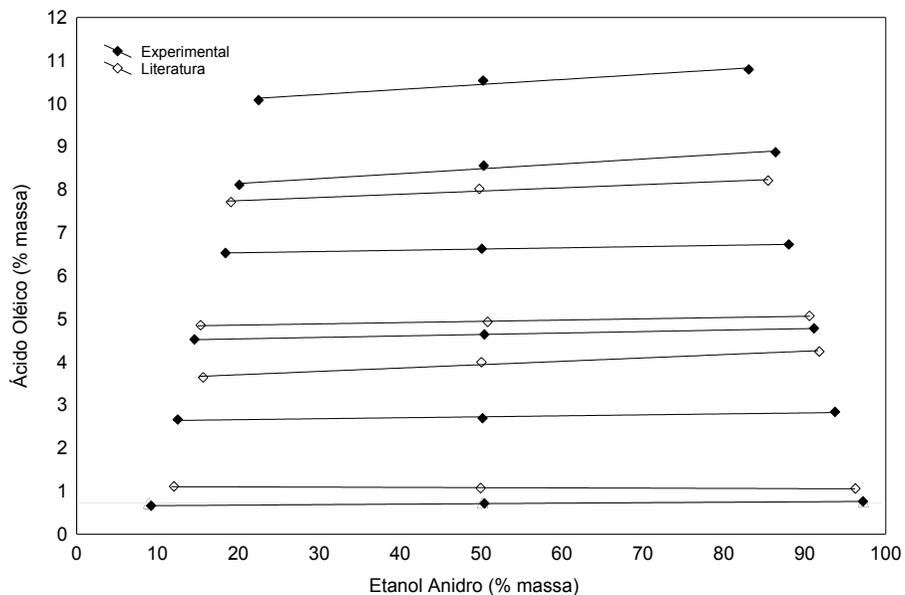
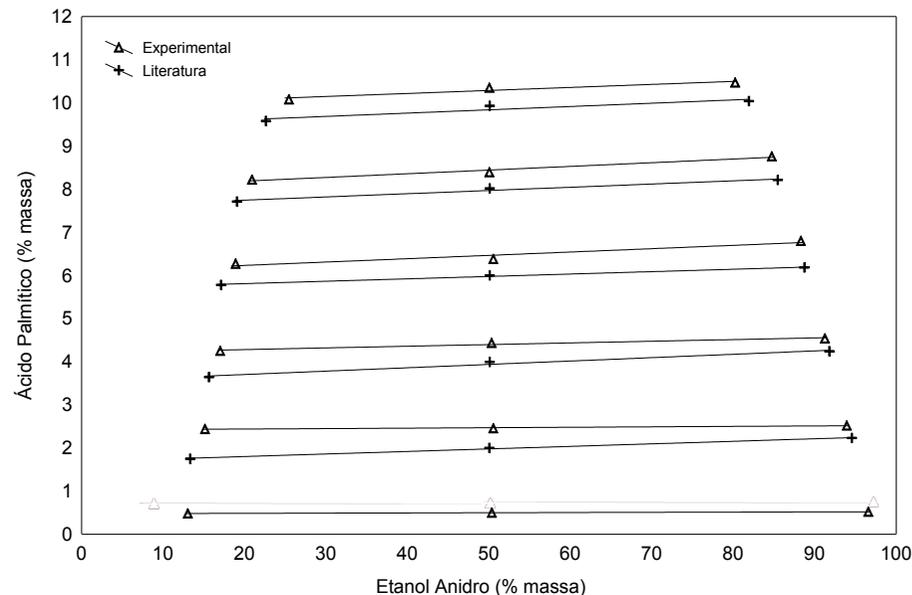


Figura 14 – Sistema estearina/ácido palmítico comercial/etanol anidro a 50 °C.



(a)



(b)

Figura 15 – Comparação de diagramas de equilíbrio experimental com diagramas da literatura. **(a)** Experimental: Sistema oleína/ácido oléico comercial/etanol aquoso 5,46% massa de água a 45 °C (◆); Literatura (Gonçalves e Meirelles, 2004): Sistema óleo de palma refinado/ácido oléico comercial/etanol aquoso 6,10% massa de água a 45 °C (◇); **(b)** Experimental: Sistema estearina/ácido palmítico comercial/etanol aquoso 5,46% massa de água a 50 °C (Δ); Literatura (Gonçalves e Meirelles, 2004): Sistema óleo de palma refinado/ácido palmítico comercial/etanol aquoso 6,10% massa de água 45 °C (+).

A Figura 15 mostra a comparação dos dados experimentais obtidos neste trabalho com os dados de Gonçalves e Meirelles (2004). Como já descrito, este trabalho utilizou as frações do óleo de palma (oleína e estearina) em estado bruto, enquanto que os autores citados trabalharam com o óleo de palma refinado.

Apesar do sistema com estearina não estar na mesma temperatura dos dados medidos por esses autores, o objetivo principal da Figura é mostrar que o processo de desacidificação para o óleo de palma e suas frações tiveram o mesmo comportamento sendo observado através do bom alinhamento do ponto de mistura com as fases em cada linha de amarração. Os dados completos e os diagramas de equilíbrio para os demais sistemas de oleína e estearina medidos encontram-se também no Anexo E.

5.2.2 Influência da Temperatura

A influência da temperatura foi analisada através de curvas binodais obtidas por um ajuste polinomial de terceiro grau para possibilitar uma delimitação qualitativa. Essas curvas são apresentadas na Figura 16 para os sistemas de oleína/ácido oléico comercial/etanol anidro e na Figura 17 para os sistemas de oleína/ácido oléico comercial/etanol aquoso 5,46% massa de água, ambos os sistemas nas temperaturas de 25 °C e 45 °C.

Essas Figuras indicam que ocorre uma solubilidade mútua com o aumento da temperatura. Além disso, nota-se ainda que ao diminuir a temperatura de 45 °C para 25 °C há um pequeno aumento na região de separação, sem alterar o comportamento dos dados experimentais.

Monnerat (1995), concluiu também que a diferença de 10 °C não é suficientemente significativa para alterar o comportamento dos sistemas analisados para o óleo de canola/ácido oléico/etanol anidro nas temperaturas de 20 °C e 30 °C, e que poderia ser estudado esse sistema em outras temperaturas desde que não dificultasse a extração líquido-líquido, tornando-se desinteressante do ponto de vista prático.

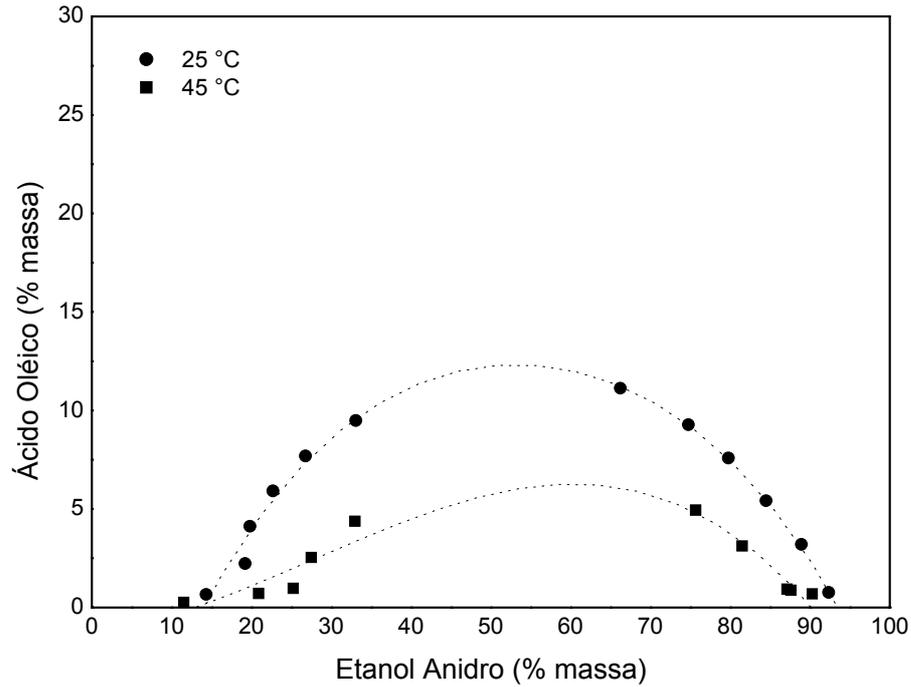


Figura 16 – Curvas binodais a diferentes temperaturas para o sistema oleína/ácido oléico comercial/etanol anidro.

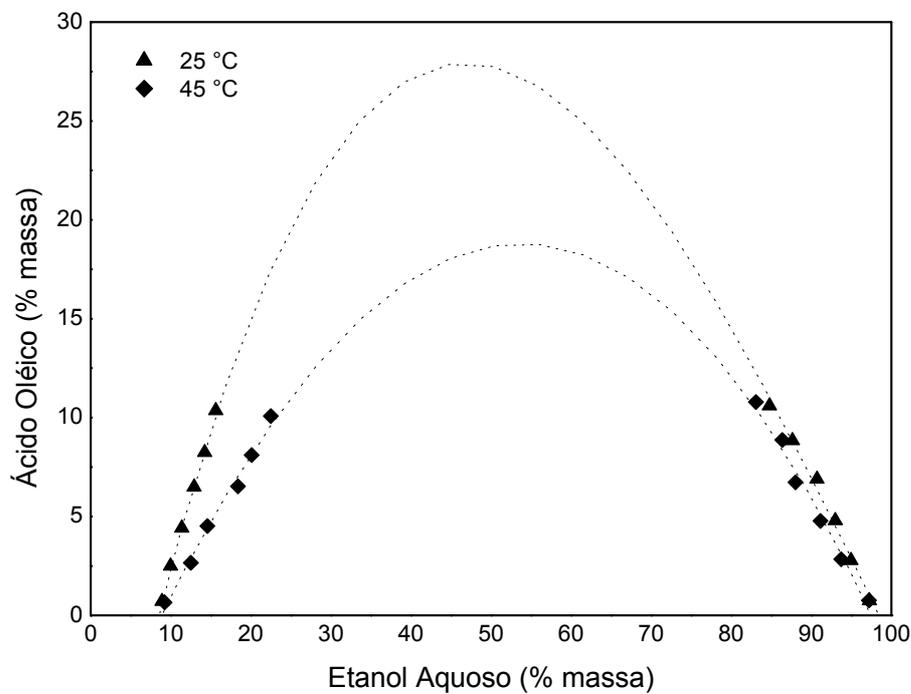


Figura 17 – Curvas binodais a diferentes temperaturas para o sistema oleína/ácido oléico comercial/etanol aquoso 5,46% massa de água.

5.2.3 Influência da Concentração de Água no Solvente

A influência da concentração de água no solvente pode ser observada nos diagramas de distribuição para os sistemas de oleína e estearina. Da mesma forma, como foram obtidas as curvas binodais para verificar a influência da temperatura foram obtidas também, as curvas para verificar a influência da concentração de água no solvente como mostram as Figuras 18 e 19 para os sistemas de oleína nas temperaturas de 25 °C e 45 °C, respectivamente e a Figura 20 que apresenta o diagrama de distribuição do ácido oléico entre as fases alcoólica e oleosa nas temperaturas estudadas.

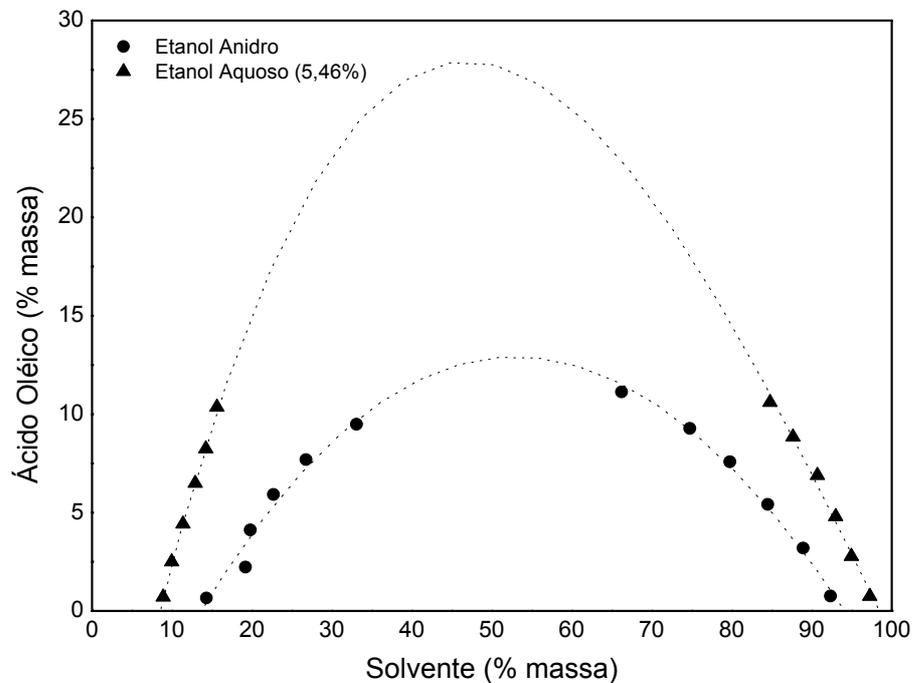


Figura 18 – Curvas binodais a 25 °C para os sistemas oleína/ácido oléico comercial/solvente.

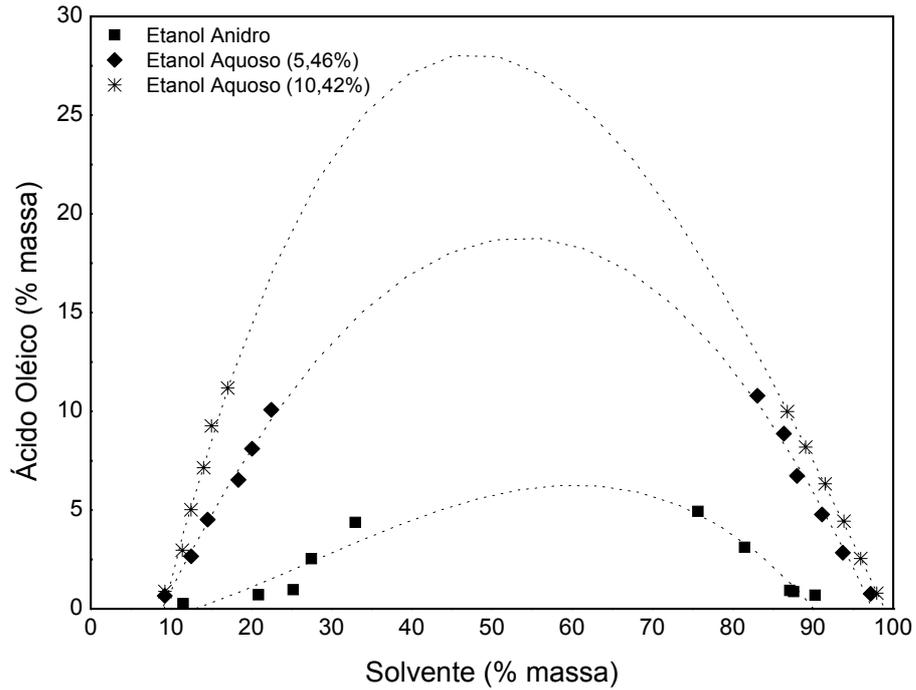


Figura 19 – Curvas binodais a 45 °C para os sistemas oleína/ácido oléico comercial/solvente.

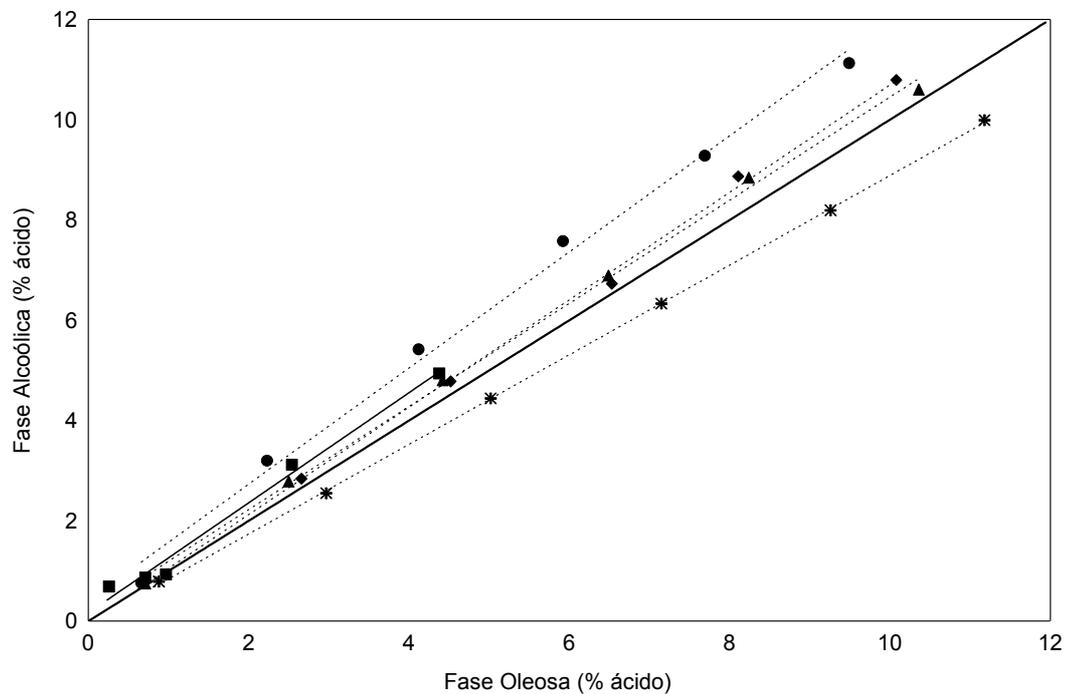


Figura 20 – Diagrama de distribuição para os sistemas oleína/ácido oléico comercial/solvente a 25 °C: (●) etanol anidro, (▲) etanol aquoso 5,46% massa de água; e oleína/ácido oléico comercial/solvente a 45 °C: (■) etanol anidro, (◆) etanol aquoso 5,46% massa de água e (*) etanol aquoso 10,42% massa de água.

As Figuras 18, 19 e 20 indicam que o aumento da concentração de água no etanol diminui o coeficiente de distribuição do ácido independente da temperatura. Através da Figura 20 observa-se que para o sistema de oleína/ácido oléico comercial/etanol aquoso 10,42% massa de água a 45 °C, a linha de equilíbrio que se localiza abaixo da diagonal indica que o etanol aquoso 10,42% massa de água diminui a capacidade do solvente na extração dos ácidos graxos indicando a preferência destes pela fase oleosa. Gonçalves e Meirelles (2002) observaram o mesmo comportamento para sistemas com óleo de palma branqueado/etanol aquoso 11,83% massa de água. Os demais sistemas de oleína/ácido oléico comercial/etanol anidro e oleína/ácido oléico comercial/etanol aquoso 5,46% massa de água a 25 °C e 45 °C apresentaram retas acima da diagonal o que indica coeficiente de distribuição maior que 1 e preferência dos ácidos graxos livres pela fase alcoólica.

Com o objetivo de verificar o efeito das variáveis, concentração de água e da temperatura sobre o coeficiente de distribuição do ácido para os sistemas de oleína/ácido oléico comercial/solvente nas temperaturas estudadas, construiu-se uma curva de superfície de resposta através software STATISTICA (Statsoft, v. 7.1) Figura 21. Observa-se uma relação inversa entre as variáveis e a resposta, ou seja, com aumento da concentração de água e da temperatura, o coeficiente de distribuição do ácido diminui, o que indica que a temperatura de 45 °C e concentração de 10,42% massa de água no solvente não são adequadas, neste caso, para o processo de desacidificação da oleína e estearina, pois reduzem a capacidade do solvente em extrair os ácidos graxos livres do óleo.

A Figura 22 mostra o diagrama de distribuição com as curvas binodais e a Figura 23 apresenta o coeficiente de distribuição do ácido palmítico para as fases alcoólica e oleosa. Observa-se que os sistemas de estearina tiveram o mesmo comportamento obtido para os sistemas de oleína, ou seja, nota-se nas curvas que aumentando a concentração de água no etanol aumenta a região que coexistem duas fases em equilíbrio. Na Figura 23 verifica-se que a reta para o etanol com 10,42% massa de água se localiza abaixo da diagonal apresentando coeficiente de distribuição menor do que 1. Assim, pode-se levar em consideração a discussão detalhada feita para os sistemas de oleína. Como os sistemas de estearina foram medidos em apenas uma temperatura não foi possível plotar o gráfico de superfície de resposta.

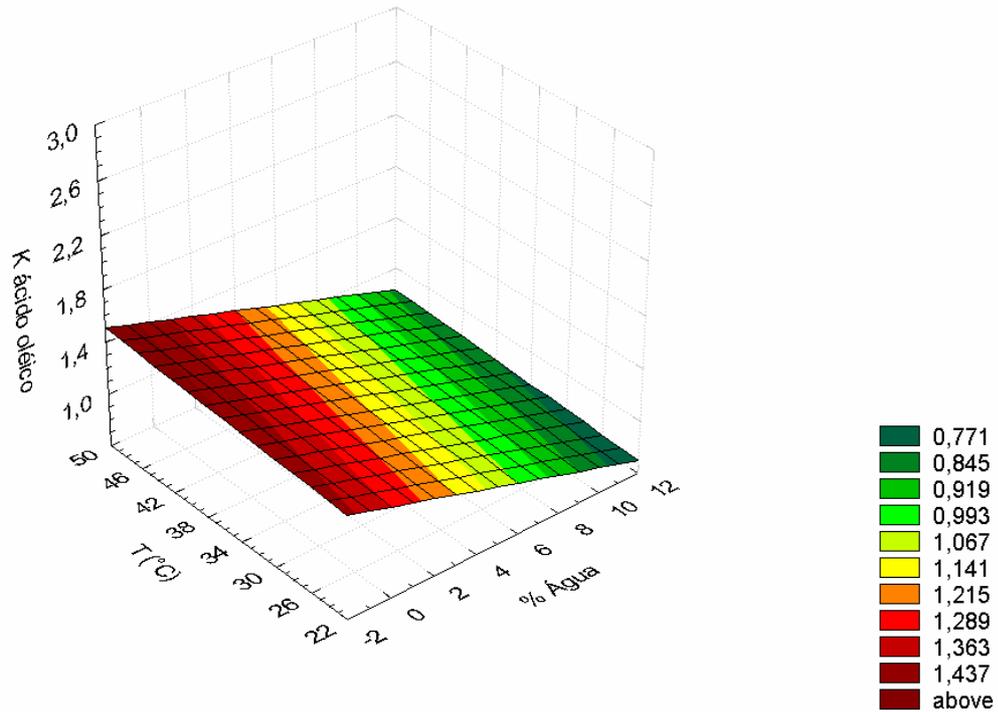


Figura 21 – Superfície de resposta para o coeficiente de distribuição do ácido oléico ($K_{\text{ácido oléico}}$) expressado em função do teor de água no etanol (% massa de água) e da temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

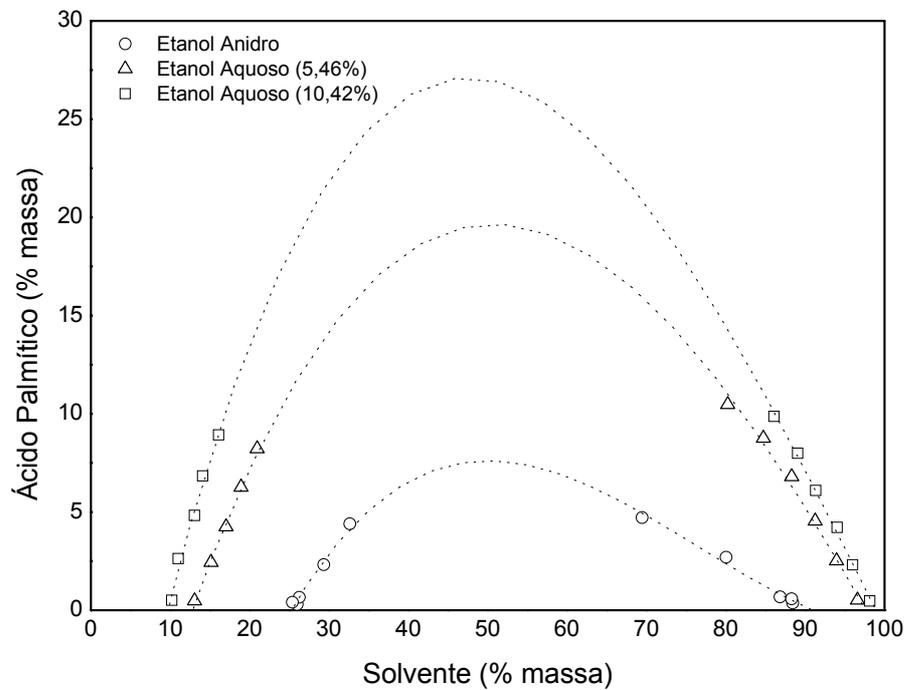


Figura 22 – Curvas binodais a 50 °C para os sistemas estearina/ácido palmítico comercial/solvente.

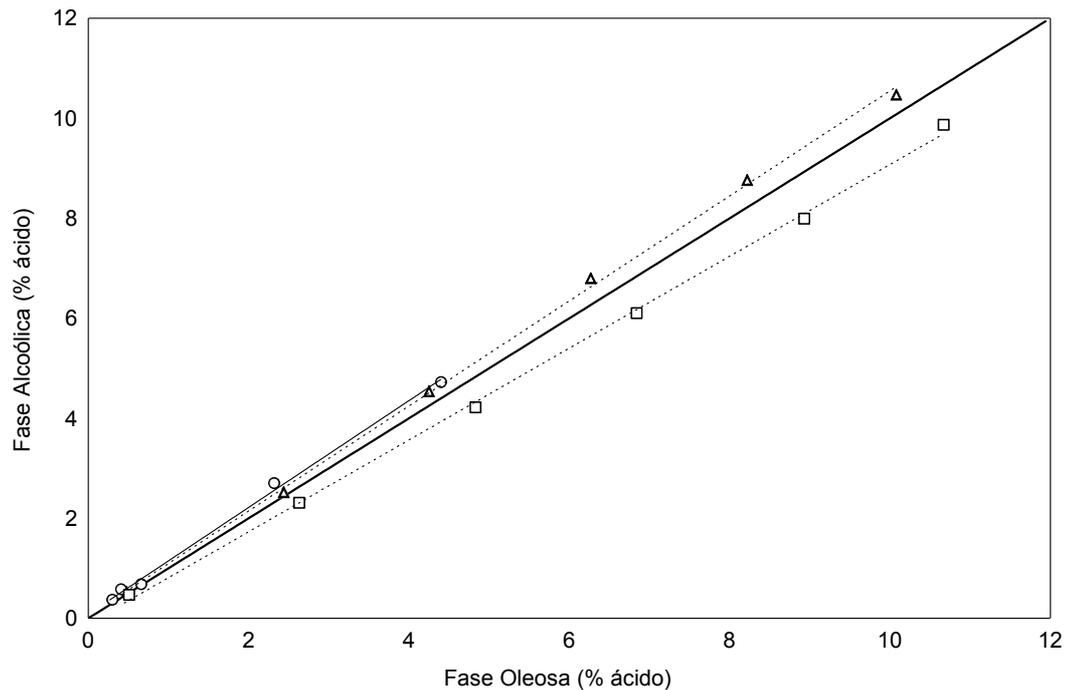


Figura 23 – Diagrama de distribuição para os sistemas estearina/ácido palmítico comercial/solvente a 50 °C: (o) etanol anidro; (Δ) etanol aquoso 5,46% massa de água; (□) etanol aquoso 10,42% massa de água.

5.2.4 Coeficiente de Distribuição do Óleo Refinado

As Figuras 24 e 25 representam o coeficiente de distribuição do óleo refinado em função da faixa de ácido comercial no óleo, em percentual de massa para os sistemas de oleína/ácido oléico comercial/solvente a 25 °C e 45 °C; e para os sistemas de estearina/ácido palmítico comercial/solvente a 50 °C, respectivamente.

Observa-se que aumentando a concentração do ácido comercial para o seu respectivo óleo aumenta o coeficiente de distribuição do óleo refinado, o que pode ser atribuído o fato de que a molécula de ácido graxo aumenta a solubilidade mútua entre o solvente e o óleo. Por outro lado, a adição de água no etanol reduz a perda de óleo neutro para a fase alcoólica. No entanto em discussão anterior, concluiu-se que o etanol a 10,42% de massa de água diminui a capacidade do solvente na extração dos ácidos graxos livres, optando-se por utilizar o etanol a 5,46% massa de água como o solvente mais adequado para a desacidificação dos sistemas estudados neste trabalho.

Uma discursão mais detalhada sobre a perda de óleo neutro seria necessária, no entanto neste trabalho não foi realizado um estudo mais aprofundado. Mesmo assim, na literatura encontram-se estudos mais detalhados sobre a perda de óleo neutro como o trabalho realizado por Rodrigues et al. (2006) na otimização do processo de desacidificação no óleo de farelo de arroz utilizando concentrações de água no solvente em torno de 13% massa de água e o de Gonçalves (2004) para os óleos de milho e de palma branqueado. Ambos os autores verificaram que a perda de óleo neutro é um fator importante no processo de refino, visto que um dos principais objetivos do refino é a mínima perda de óleo neutro, o que na presença de um solvente sem adição de água o comportamento é inverso e não desejável sob o ponto de vista prático e tecnológico.

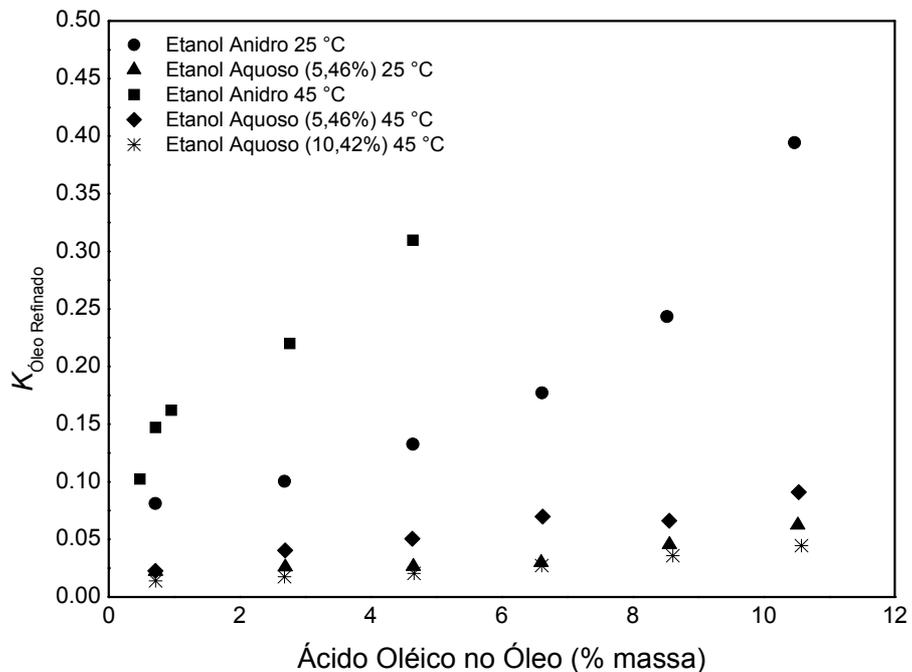


Figura 24 – Coeficiente de distribuição do óleo refinado para os sistemas de oleína/ácido oléico comercial/solvente.

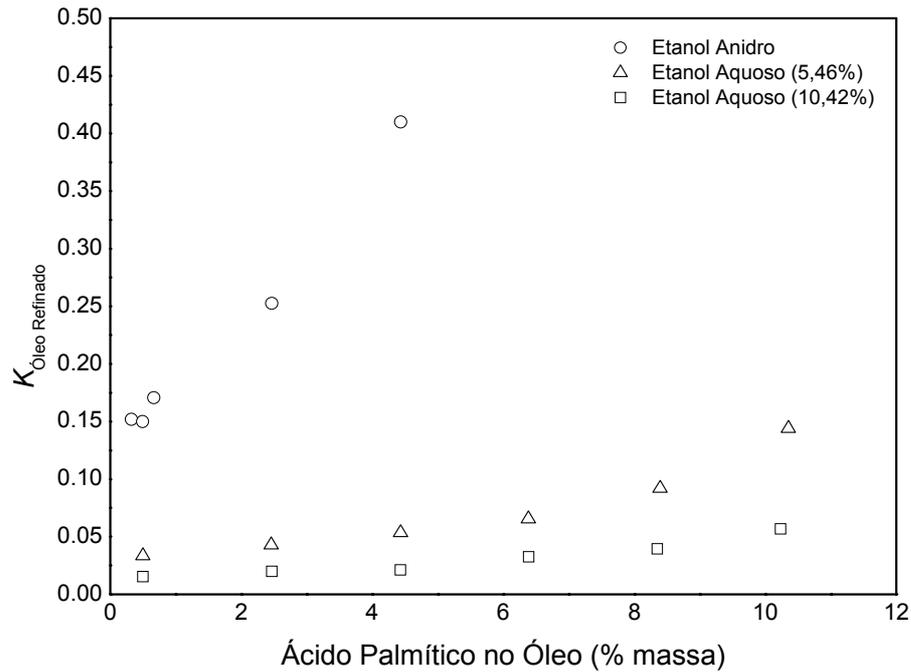


Figura 25 – Coeficiente de distribuição do óleo refinado para os sistemas de estearina/ácido palmítico comercial/solvente a 50 °C.

5.3 Vitaminas

5.3.1 Carotenóides

A concentração de carotenóides totais, determinada por espectrofotometria, nas frações de óleo bruto foi 720 ppm \pm 0,002 para a oleína e 455 ppm \pm 0,001 para a estearina. Nas Tabelas 9 e 10 encontram-se a concentração de carotenóides nas fases, alcoólica e oleosa com seus respectivos coeficientes de distribuição (K_{caroteno}) para os diagramas estudados.

O coeficiente de distribuição dos carotenóides foi obtido através da equação 1, do item 3.7 da revisão da literatura. A concentração do componente, neste caso, é a concentração em ppm de carotenóides. A soma total da concentração de carotenóides em ppm, nas duas fases, alcoólica e oleosa de cada linha de amarração é representada por $\Sigma_{\text{carotenóides FAFO}}$.

O percentual em massa de ácido é referente à acidez residual somada a concentração de ácido adicionado para a respectiva fração na composição total de cada linha de amarração.

Tabela 9 – Carotenóides totais e o coeficiente de distribuição nos sistemas de oleína.

T (°C)	Solvente	Linha de Amarração	Ácido Oléico (% massa)	Σ carotenóides FAFO ¹	Carotenóides Totais (ppm)		
					Fase Alcoólica	Fase Oleosa	K caroteno
25	Etanol Anidro	1	0,7	595,47	18,47	577,00	0,0320
		2	2,7	602,03	27,57	574,46	0,0480
		3	4,6	569,17	32,04	537,13	0,0596
		4	6,6	551,23	39,88	511,36	0,0780
		5	8,5	569,29	75,73	493,56	0,1534
		6	10,5	533,06	113,08	419,98	0,2692
25	Etanol Aquoso (5,46%)	1	0,7	610,14	1,37	608,77	0,0023
		2	2,7	631,00	5,74	625,26	0,0092
		3	4,7	599,05	3,46	595,59	0,0058
		4	6,6	590,65	4,99	585,67	0,0085
		5	8,6	569,77	33,26	536,51	0,0620
		6	10,5	528,95	11,58	517,36	0,0224
45	Etanol Anidro	1*	0,5	642,68	29,84	612,84	0,0487
		2*	1,0	543,48	72,94	470,54	0,1550
		3	0,7	535,91	98,34	437,57	0,2247
		4	2,8	533,57	21,78	511,79	0,0426
		5	4,6	534,91	60,60	474,31	0,1278
45	Etanol Aquoso (5,46%)	1	0,7	562,82	1,13	561,69	0,0020
		2	2,7	587,34	2,02	585,32	0,0035
		3	4,6	546,05	4,45	541,60	0,0082
		4	6,6	557,33	1,77	555,56	0,0032
		5	8,6	519,50	28,39	491,11	0,0578
		6	10,5	473,23	11,12	462,11	0,0241
45	Etanol Aquoso (10,42%)	1	0,7	644,67	5,51	639,16	0,0086
		2	2,7	568,57	8,15	560,42	0,0145
		3	4,7	568,32	8,18	560,14	0,0146
		4	6,6	532,69	5,98	526,71	0,0114
		5	8,6	504,09	28,35	475,74	0,0596
		6	10,6	358,12	6,16	351,96	0,0175

¹ FAFO = Fase Alcoólica e Fase Oleosa.

Tabela 10 – Carotenóides totais e o coeficiente de distribuição nos sistemas de estearina.

T (°C)	Solvente	Linha de Amarração	Ácido Palmítico (% massa)	Σ carotenóides FAFO ¹	Carotenóides Totais (ppm)		
					Fase Alcoólica	Fase Oleosa	K caroteno
45	Etanol Anidro	1*	0,3	468,12	145,53	322,59	0,4511
		2*	0,7	341,64	61,42	280,22	0,2192
		3	0,5	404,77	91,27	313,50	0,2911
		4	2,5	509,71	211,02	298,69	0,7065
		5	4,4	295,99	61,11	234,88	0,2602
45	Etanol Aquoso (5,46%)	1	0,5	371,82	1,82	370,00	0,0049
		2	2,5	367,34	10,61	356,73	0,0297
		3	4,4	344,84	3,00	341,84	0,0088
		4	6,4	360,47	9,57	350,90	0,0273
		5	8,4	315,67	48,53	267,14	0,1817
		6	10,4	315,57	45,01	270,56	0,1664
45	Etanol Aquoso (10,42%)	1	0,5	390,26	0,60	389,66	0,0015
		2	2,5	371,61	5,60	366,01	0,0153
		3	4,4	301,89	2,59	299,30	0,0087
		4	6,4	310,14	1,49	308,65	0,0048
		5	8,4	284,25	35,35	248,90	0,1420
		6	10,2	261,25	5,75	255,50	0,0225

¹ FAFO = Fase Alcoólica e Fase Oleosa.

Em uma análise geral, tanto para os sistemas de oleína como para os sistemas de estearina, ao comparar os sistemas estudados em uma mesma temperatura, observa-se que o aumento da concentração de água no etanol diminui a capacidade do solvente em extrair os carotenóides, indicando a preferência pela fase oleosa e conseqüentemente os valores do coeficiente de distribuição são menores que a unidade, confirmando a preservação dos carotenóides no óleo após o processo de desacidificação.

Além disso, observa-se que ocorreu uma degradação da concentração de carotenóides totais (ppm) das fases em relação a concentração encontrada nas frações de óleo bruto. Isto pode ser atribuído ao fato de que esta análise não foi determinada no mesmo dia da coleta das fases após o processo de desacidificação. E embora elas tenham sido armazenadas sob refrigeração por um período de mais ou menos 48 horas e devidamente protegidas da luz, a degradação ocorreu, o que pode ser atribuído pelo fato de que a célula de equilíbrio não ter sido protegida com

papel alumínio evitando que o sistema ficasse exposto a luz durante as horas em que permaneceu em equilíbrio.

Nas Figuras de 26, 27 e 28 apresentam os coeficientes de partição dos carotenóides em função da acidez, expressa em ácido oléico para os sistemas de oleína e em ácido palmítico para os sistemas de estearina. Na Figura 26, o sistema é formado por oleína/ácido oléico comercial/etanol anidro e oleína/ácido oléico comercial/solvente a 25 °C, observa-se que nesta temperatura, para o etanol anidro, o coeficiente de distribuição aumentou com o aumento da acidez, o que não é favorável para o processo de extração líquido-líquido, pois isto indica uma perda de carotenóides no óleo. Por outro lado, o etanol aquoso 5,46% apresentou um comportamento diferente ao do etanol anidro, pois em acidez próximas a 0,7% massa de ácido oléico, o coeficiente de distribuição foi constante, levando um pouco próximo de 0,9% massa de ácido oléico e decaindo em seguida próximo a 11% massa de ácido oléico. Pode-se concluir que em concentrações de ácido oléico próximas a 0,7% massa de ácido oléico são favoráveis no estudo da desacidificação da oleína, uma vez que essa concentração não prejudicou a preservação dos carotenóides no óleo.

Nas Figuras 27 o sistema é formado por oleína/ácido oléico comercial/solvente 45 °C, enquanto a Figura 28 o sistema é composto por formado estearina/ácido palmítico comercial/solvente a 50 °C, embora são de diferentes matérias-primas e temperatura, a concentração de água no etanol é a mesma nos dois sistemas estudados. Dessa forma, observa-se que o comportamento do coeficiente de distribuição foi o mesmo com relação ao percentual em massa de ácido oléico, nas diferentes concentrações de água no etanol, para os sistemas de oleína e estearina.

Observa-se que, para os sistemas em que se utilizou o etanol anidro os pontos estão totalmente dispersos, devendo levar em consideração o fato destes sistemas, medidos a 45 °C e 50 °C com etanol anidro, não ter sido possível a realização das linhas de amarração em concentrações iguais e acima de 6% massa de ácido (oléico; palmítico), optando-se por medir sistemas sem adição de ácido comercial, variando a proporção de solução estoque:etanol anidro.

Em relação aos sistemas com etanol aquoso 5,46% e 10,42% massa de água, a adição de água no etanol não afetou a distribuição dos carotenóides com relação a concentração de ácido oléico, podendo levar em consideração a mesma

discussão feita para os sistemas de oleína/ácido oléico comercial/etanol aquoso 5,46% massa de água.

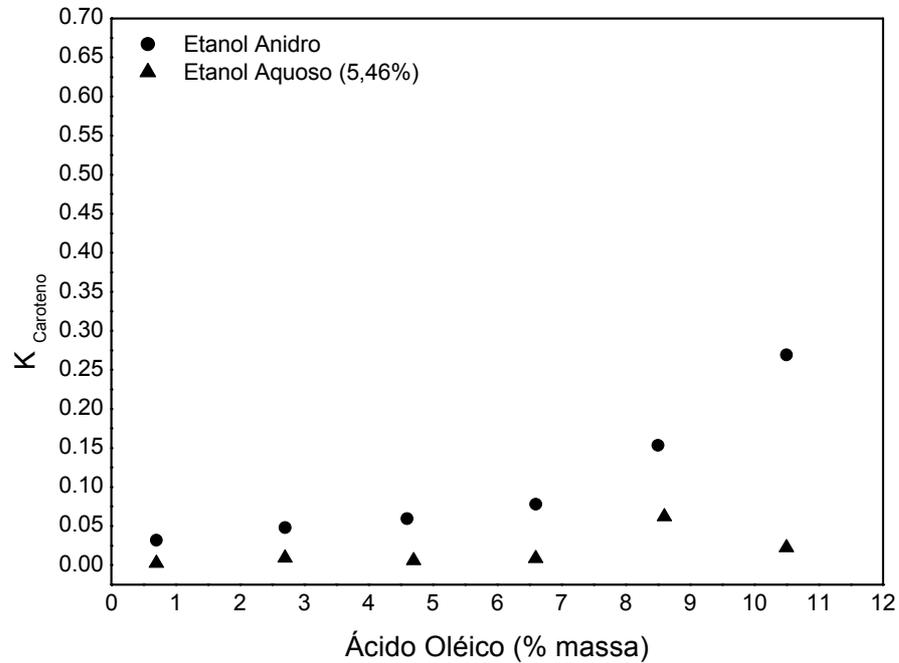


Figura 26 – Diagrama de distribuição dos carotenóides em função do ácido oléico para os sistemas de oleína/ácido oléico comercial/solvente a 25 °C.

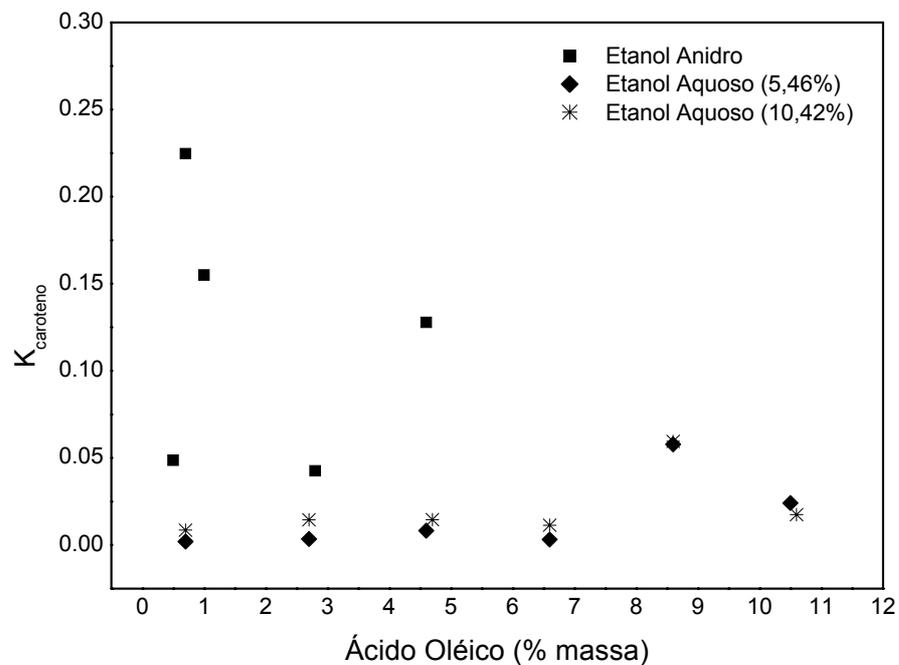


Figura 27 – Diagrama de distribuição dos carotenóides em função do ácido oléico para os sistemas de oleína/ácido oléico comercial/solvente a 45 °C.

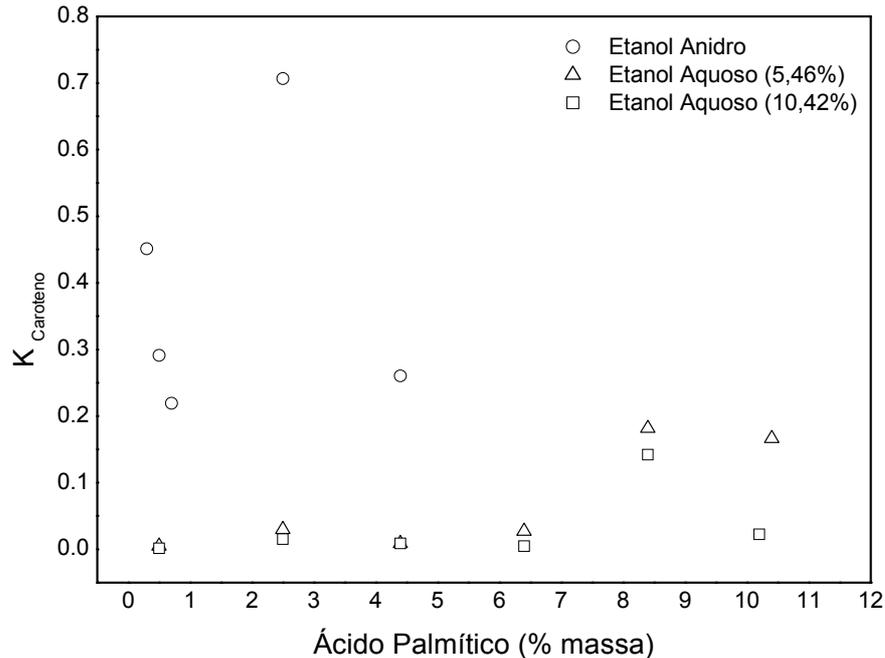


Figura 28 – Diagrama de distribuição dos carotenóides em função do ácido palmítico para os sistemas de estearina/ácido palmítico comercial/solvente a 50 °C.

5.3.2 Tocoferóis e Tocotrienóis

Para a análise de tocoferóis e tocotrienóis, selecionou-se dois sistemas, com base no baixo valor do erro relativo, sendo um composto de oleína/ácido oléico comercial/etanol aquoso (5,46% massa de água) e estearina/ácido palmítico comercial/etanol aquoso (5,46% massa de água) para quantificar a presença desses nutracêuticos no óleo após o processo de desacidificação. Esta análise foi realizada no laboratório de óleos e gorduras da FEA-UNICAMP. A análise dos tocoferóis e tocotrienóis foi realizada por CLAE, em fase normal, num cromatógrafo Perkin Elmer SERIES 200 empregando as seguintes condições:

- Detector UV/Vísivel Perkin Elmer LC 290
- Comprimento de onda: 292 nm
- Coluna: Merck 250X4 mm Li Chrosorb Si 60
- Fase Móvel: Hexano/Isopropanol (99/1)
- Fluxo: 1 mL/min
- Volume injetado: 20 µL

- Solvente amostra: Hexano PA

A concentração em ppm dos tocoferóis e tocotrienóis encontradas nos sistemas, composto de 6 linhas de amarração em cada, e seus respectivos coeficiente de distribuição, obtidos através da equação 1, do item 3.7 são apresentados na Tabela 11. Os tocoferóis estão representados por T e tocotrienóis por T_3 , sendo esta nomenclatura baseada em Ng et al. (2004). A soma total da concentração dos tocoferóis e tocotrienóis em ppm, nas duas fases, alcoólica e oleosa de cada linha de amarração é representada por $\Sigma_{TT_3 \text{ FAFO}}$.

O percentual em massa de ácido é referente à acidez residual somada a concentração de ácido adicionado para a respectiva fração na composição total de cada linha de amarração.

Os resultados estão expressos somando os isômeros, alfa-T + alfa- T_3 ($\alpha\text{-T} + \alpha\text{-}T_3$), beta-T + beta- T_3 + gama-T + gama- T_3 ($\beta\text{-T} + \beta\text{-}T_3 + \gamma\text{-T} + \gamma\text{-}T_3$) e delta-T + delta- T_3 ($\delta\text{-T} + \delta\text{-}T_3$). Isto foi necessário, pois o composto beta e gama, tanto para os tocoferóis como para os tocotrienóis, não foram quantificados separadamente como diferente dos compostos alfa e delta. Segundo Lins (2006) a separação é feita em relação ao nível de metilação, o que implica na seguinte ordem de saída destes compostos na coluna: delta-T (apresenta um grupo metil); beta- e gama-T (cada um possui dois grupos metil, consequentemente possuem o mesmo tempo de eluição); alfa-T (apresenta três grupos metil).

Tabela 11 – Concentração em ppm dos isômeros de tocoferóis e tocotrienóis e o coeficiente de distribuição para os sistemas de oleína e estearina.

T (°C)	Linha de Amarração	Ácido ¹ (% massa)	Σ_{TT_3} FAFO ²	Fase alcoólica			Σ Fase alcoólica	Fase oleosa			Σ Fase oleosa	K_{TT_3}
				$\Sigma \alpha$ -TT ₃	$\Sigma \beta+\gamma$ -TT ₃	$\Sigma \delta$ -TT ₃		$\Sigma \alpha$ -TT ₃	$\Sigma \beta+\gamma$ -TT ₃	$\Sigma \delta$ -TT ₃		
Oleína												
25	1	0,7	1511,52	147,18	746,58	98,55	992,32	124,46	264,11	130,64	519,20	1,91
	2	2,7	1070,03	179,80	238,59	68,13	486,52	288,41	238,63	56,46	583,50	0,83
	3	4,6	876,08	116,92	195,05	53,21	365,18	235,06	230,75	45,08	510,89	0,71
	4	6,6	626,80	56,58	199,03	36,75	292,35	148,68	153,18	32,58	334,45	0,87
	5	8,5	637,90	66,85	174,88	42,43	284,17	160,39	155,60	37,74	353,73	0,80
	6	10,5	492,31	22,05	150,40	43,42	215,87	100,32	141,72	34,41	276,44	0,78
Estearina												
50	1	0,5	1254,67	68,32	658,44	46,13	772,88	189,47	251,71	40,62	481,79	1,60
	2	2,5	1259,60	175,96	435,91	146,34	758,21	230,21	228,26	42,92	501,38	1,51
	3	4,4	934,65	90,22	242,53	67,12	399,88	274,77	227,09	32,92	534,77	0,75
	4	6,4	849,62	76,15	245,51	16,30	337,96	156,01	265,90	89,75	511,66	0,66
	5	8,4	624,92	31,43	210,60	25,29	267,32	167,57	167,70	22,34	357,60	0,75
	6	10,4	536,48	27,33	171,96	24,80	224,09	77,63	211,12	23,64	312,39	0,72

¹ Ácido oléico comercial para a oleína; Ácido palmítico comercial para a estearina

² FAFO = Fase Alcoólica e Fase Oleosa.

Os resultados indicam que tanto na oleína quanto na estearina, os isômeros $\beta + \gamma - TT_3$ apresentaram a maior concentração. Isto se encontra de acordo com os dados obtidos por Madhavi et al. (1995) para o óleo de palma, assim como os demais isômeros, como mostra o Quadro 3. É importante ressaltar que a análise de tocoferóis e tocotrienóis das fases foi realizada no óleo, pois a concentração de solvente presente em cada fase foi evaporada para facilitar o processo de injeção das amostras, evitando a perda de solvente durante a realização das análises.

Quadro 3 – Conteúdo dos isômeros de tocoferóis e tocotrienóis no óleo de palma (ppm).

Óleo	Tocoferóis				Tocotrienóis			
	α	β	γ	δ	α	β	γ	δ
Palma	180-260	traço	320	70	120-150	20-40	260-300	70

Fonte: MADHAVI et al. (1995).

O coeficiente de distribuição dos tocoferóis e tocotrienóis, encontrados através da soma dos isômeros de cada fase, apresentou no geral valores menores que a unidade, indicando a preferência destes pela fase oleosa.

O aumento da concentração de ácido diminui a concentração dos tocoferóis e tocotrienóis, o que pode ser atribuído a uma possível degradação das amostras até o momento de realização desta análise, tanto para a oleína que mostrou maior concentração de tocoferóis e tocotrienóis quanto para a estearina.

Comparando carotenóides com tocotrienóis e tocoferóis, observa-se que os carotenóides tem preferência pela fase oleosa enquanto que para os tocoferóis e tocotrienóis este comportamento é menos eficiente. Isto pode ser justificado através das estruturas desses componentes, pois apesar de serem lipossolúveis, os tocoferóis e tocotrienóis tem uma longa cadeia apolar e seu grupo OH aumenta a solubilidade no etanol.

Gonçalves (2004) concluiu para os sistemas compostos por óleo de palma branqueado/solvente e para sistemas com óleo de palma refinado/ácido comercial/solvente que o etanol aquoso usado como solvente permiti que os compostos nutracêuticos permaneçam no óleo. Independente do processo de fracionamento, a extração líquido-líquido remove os ácidos graxos livres preservando os nutracêuticos no óleo de palma.

6 CONCLUSÃO

- O perfil de ácidos graxos das frações oleína e estearina confirmaram a predominância de ácido oléico e ácido palmítico respectivamente, nas frações avaliadas. A caracterização físico-química das frações indica que o óleo utilizado manteve suas características originais durante o período em que ficou armazenado.
- A filtração a vácuo indicou ser um método eficiente no processo de separação das frações do óleo de palma bruto, garantindo que as frações fossem bem separadas sendo confirmado através dos resultados de perfil de ácido graxos e caracterização físico-química.
- A metodologia utilizada na determinação dos dados de equilíbrio para os sistemas compostos por oleína/ácido oléico comercial/solvente e estearina/ácido palmítico comercial/solvente em diferentes temperaturas mostrou-se adequada, apresentando erros relativos menores que 0,5%, com exceção a duas linhas de amarração. Além dos valores do coeficiente de determinação r^2 , com exceção de um que foi próximo de 0,5, os demais foram próximos a 1 indicando a qualidade das mesmas.
- Para os sistemas medidos com oleína, a temperatura teve uma relação inversa no tamanho da região de separação, ou seja, a redução da temperatura de 45 °C para 25 °C causa um aumento na região em que coexiste duas fases em equilíbrio, sendo mais pronunciado para o etanol aquoso 5,46% massa de água. Para os sistemas de estearina, não foi possível avaliar a influência da temperatura.
- Nos sistemas de oleína e estearina, o etanol anidro mostrou-se bom desempenho na extração dos ácidos graxos livres, assim como o etanol com 5,46% em massa de água. A concentração para 10,42% massa de água no etanol diminuiu a capacidade do solvente em extrair os ácidos graxos livres.
- Para os sistemas de oleína e estearina, o solvente com 5,46% massa de água indicou ser adequado ao processo de desacidificação das frações, pois reduz a

perda de óleo neutro, descartando neste caso a possibilidade de desacidificação com etanol anidro.

– O valor de vitamina A representado pela concentração dos carotenóides totais mostrou em todas as linhas de amarração preferência pela fase oleosa, indicando que a vitamina permaneceu no óleo após o processo de desacidificação.

– O valor de vitamina E, representado pela concentração de tocoferóis e tocotrienóis mostrou preferência pela fase oleosa e consequentemente coeficiente de distribuição menor que a unidade.

– A presença de água no etanol é favorável a permanência dos carotenóides, tocoferóis e tocotrienóis no óleo.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar modelos termodinâmicos (NRTL, UNIFAC, etc.) para prever os dados de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas estudados neste trabalho.
- Estudar o processo de extração de compostos específicos como os carotenóides e tocoferóis por meio da extração líquido-líquido.

8 REFERÊNCIAS

ANTONIASSI, R.; ESTEVES, W.; MEIRELES, A.J.A. Pretreatment of corn oil for physical refining. **Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCS)**, v.75, n.10, p.1411-1415, 1998.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) -. Resolução RDC nº 269, de 22 de setembro de 2005. Adota valores como níveis de IDR para as vitaminas, minerais e proteínas. **Diário Oficial**. Brasília, DF. 16 de janeiro de 1998.

ANVISA. Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. Aprova o regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. **Diário Oficial**. Brasília, DF. 23 de setembro de 2005.

AOCS (AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY). "**Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**", Press, 3.ed., Champaign, v.1-2, 1988.

AOCS. "**Official and tentative methods of the American Oil Chemists' Society**", Press, 3.ed., Champaign, v.1, 1993.

AOCS. "**Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**", Press, 5.ed., Champaign. 1998.

BATISTA, E.; MONNERAT, S.; KATO, K.; STRAGEVITH, L.; MEIRELLES, A.J.A. Liquid-liquid equilibrium for systems of canola oil, oleic acid and short-chain alcohols. **Journal Chemical Engineering Data**, v.44, p. 1360-1364, 1999.

BELITZ, H.-D.; GROSH, W. **Química de los alimentos**. 2 ed. Zaragoza: Acribia, 1992.

BHOSLE, B.M.; SUBRAMANIAN, R. New approaches in desacidification of edible oil – a review. **Journal of Food Engineering**. v.69, p.481-494, 2005.

BOBBIO, F.O; BOBBIO, P. A. **Introdução à química dos alimentos**. 3 ed. São Paulo: Varela, 2003.

CARVALHO, A.R.V.; BALDANI, V.L.D.; REIS, V.M. **O dendê** (*Elaeis guineensis* Jacq.). Rio de Janeiro: Embrapa Agrobiologia, n. 138, 2001. 25p.

CODEX ALIMENTARIUS. **Codex standard for named vegetable oils**. n.210, p.1-13. FAO/WHO Food standards. 2003. Disponível em: www.codexalimentarius.net/download/standards/336/CXS_210e.pdf. Acesso em: 20/11/2006.

CUSACK, R.W.; FREMEAUX, P. A fresh look at liquid-liquid extraction Part 2: Inside the Extractor. **Chemical Engineering**, v.98, n3, p.132-138, 1991.

CUSACK, R.W.; FREMEAUX, P.; GLATZ, D. A fresh look at liquid-liquid extraction Part 1: Extraction Systems. **Chemical Engineering**, v.98, n.2, p.66-76, 1991.

FAULKES, R.; SOUTHON, S. Dietary carotenoids. **Nutrition & Food Science**, n.6, Nov/Dec., p. 246–250, 1997.

GONÇALVES, C.B. **Equilíbrio e fases de sistemas compostos por óleos vegetais, ácidos graxos e etanol hidratado**. 2004. 153p. Tese de doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2004.

GONÇALVES, C.B; MEIRELLES, A.J.A. Desacidificação do óleo de palma por extração líquido-líquido: efeito sobre os carotenóides. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 18, 2002. Porto Alegre. **Anais**. Porto Alegre: CBCTA, 2002. CD ROM.

GONÇALVES, C.B; MEIRELLES, A.J.A. Liquid-Liquid Equilibrium Data for the System Palm Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 318.2 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 221, p. 139-150, 2004.

GÓMEZ-CORONADO, D.J.M.; IBAÑEZ, E.; RUPÉREZ, F.J.; BARBAS, C. Tocopherol measurement in edible products of vegetable origin. **Journal of Chromatography A**, n.1054, p.227–233, 2004.

GRINGAS, L. Refining of rice bran oil. **Inform.**, v.11, p.1196-1203, 2000.

GUEDES, A.M0.M. **Estudo da extração de óleo da polpa do tucumã para fins alimentícios**. 2006. 77P. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Pará. Belém, 2006.

HAMM, W. Liquid-liquid extraction in the food industry. In: LO, T.C., BAIRD, M.H., HANSON, C. **Handbook of solvent extraction**. New York: John Wiley and Sons, 1983, p.593-597.

HAMM, W. Liquid-liquid extraction in the food processing. In: THORNTON, J. D. **Science and practice of liquid-liquid extractions**. Oxford: Clarendon Press, 1992, v.2, p.309-326.

HARTMAN, L. **Tecnologia moderna da indústria de óleos vegetais**. Fundação Centro Tropical de Pesquisas e Tecnologia de Alimentos. 330p. Campinas, 1971.

HELRICH, K. **Official methods of analysis of the association of analytical chemists**, 15th ed., Arlington: AOAC, 1990, v. 2, p. 963.

HODGSON, A.S. Refining and bleaching. In Y. H. HUI (Ed). **Bailey's industrial oil and fat products**. 5th ed. New York: John Wiley & Sons, 1996. v.4, p.157-212.

HUI, Y. H. **Bailey's industrial oil and fat products**: edible oil and fat products: general applications. 5th ed. New York: John Wiley & Sons, v.2, 1996.

IGWE, I.O. The effects of temperature on the viscosity of vegetable oils in solution. **Industrial Crops and Products**, v.19, p185-190, 2004.

KAMAL-ELDIN, A.; GORGEN, S.; PETTERSSON, J.; LAMPI, A. Normal-phase high-performance liquid chromatography of tocopherols and tocotrienols: Comparison of different chromatographic columns. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, v. 881, p. 217–227, 2000.

KRIP, A. **Equilíbrio de fases em sistemas compostos por triacilgliceróis/ácidos graxos/etanol hidratado**. 2002. 91p. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2002.

LINS, R.T. **Determinação de tocoferóis e carotenóides em frutas amazônicas: implantação de uma metodologia.** 2006. 80p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Pará. Belém, 2006.

MADHAVI, D.L.; DESHPANDE, S.S.; SALUNKHE, D.K. **Food antioxidants: technological, toxicological, and health perspectives.** Dekker: New York, 1995.

MAHAN, L. K.; ESCOTT-STUMP, S. **Krause – alimentos, nutrição e dietoterapia.** 11ed, São Paulo: Roca, 2005.

MARCILLA, A.; RUIZ, F.; GARCÍA. A.N. Liquid-liquid-solid equilibria of quaternary system water- ethanol- acetone- sodium chloride at 25°C. **Fluid Phase Equilibria**, v.112, p. 273-289, 1995.

MÍNGUEZ-MOSQUERA, M.I.; HORNERO-MÉNDEZ, D.; PÉREZ-GÁLVEZ, A. Carotenoids and provitamin A in functional foods. In: HUIST, W. I. **Methods of analysis for functional foods and nutraceuticals: I functional foods – analysis.** CRC Press, 2002. 400p.

MONNERAT, S. M. **Desacidificação de óleos vegetais através da extração líquido-líquido:** Determinação de Dados de Equilíbrio. 1995. 85p. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1995.

MORETTO, E; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos.** São Paulo: Varela, 1998. 150p.

MOURÃO, D. M.; SALES, N. S.; COELHO, S. B.; PINHEIRO-SANTANA, H. M. Biodisponibilidade de vitaminas lipossolúveis. **Revista de Nutrição**, v.18, n.4, p. 529-539, 2005.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Lehninger princípios de bioquímica.** Traduzido por Arnaldo Antônio Simões, Wilson Roberto Navega Lodi. 3ed. São Paulo: SARVIER, 2002.

NG, M. H.; CHOO, Y. M.; MA, A. N.; CHUAH, C. H; HASHIM, M. A. Separation of vitamin E (tocopherol, tocotrienol, and tocomonoenol) in palm oil. **Lipids**, v.39, n° 10, 2004.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils**: formulating and processing for applications. Pennsylvania: Technomic Publishing Company, 2004. 592p.

OLIVER, J.; PALOU, A. Chromatographic determination of carotenoids in foods. **J. Chromatographia**, v. 881, p.543-555, 2000.

OLIVER, J.; PALOU, A.; PONS, A. Semi-quantification of carotenoids by high-performance liquid chromatography: saponification-induced losses in fatty foods. **Journal of Chromatography A**, n.829, p.393-399, 1998.

OLIVEIRA, M.A.L.; LAGO, C.L.; TAVARES, M.F.M.; SILVA, J.A.F. Análise de ácidos graxos por eletroforese capilar utilizando detecção condutométrica sem contato. **Química Nova**. v.26, n.6, p.821-824, 2003.

PALM OIL WORLD. **Palm oil**. Disponível em: <http://www.palmoilworld.org/index.html>. Acesso em: 05/03/2007.

PINA, C.G; MEIRELLES, A.J. A. Deacidification of corn oil by solvent extraction in a perforated rotating disc column. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.77, p.553-559, 2000.

PORIM - Palm Oil Research Institute of Malaysia. **Determination of carotene content**. Malasya, 1990. p 2-6.

PORROTA, C.; HERNÁNDEZ. M.; ARGÜELLES, J.M.; PROENZA, M. Recomendaciones nutricionales para la población cubana. **Revista Cubana de Alimentación y Nutrición**, v.6, n.2, p.132-41, 1992.

RICE-EVANS. C.; MILLER, N.J. Antioxidants – the case for fruit and vegetables in the diet. **British Food Journal**, v. 97, n. 9, p. 35-40, 1995.

RITTNER, H. **Óleo de Palma**: processamento e utilização. H. Rittner: São Paulo, 1996.

RODRIGUES, C.E.C. **Desacidificação do óleo de farelo de arroz por extração líquido-líquido**. 2004. 221p. Tese de doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2004.

RODRIGUES, C.E.C.; REIPERT, E.C.D.; SOUZA, A.F.; PESSOA FILHO, P.A.; MEIRELLES, A.J.A. Equilibrium data for systems cottonseed oil + commercial linoleic acid + ethanol + water + tocopherols at 298.2 K. **Fluid Phase Equilibria**, v.238, p.193-203, 2005a.

RODRIGUES, C.E.C.; SILVA, F.A.; MARSAIOLI JR, A.; MEIRELLES, A.J.A. Deacidification of Brazil nut and Macadamia nut oils by solvent extraction: liquid-liquid equilibrium data at 298.2K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.50, p.517-523, 2005b.

RODRIGUES, C. E.C.; ONOYAMA, M.M.; MEIRELLES, A.J.A. Optimization of the rice bran oil deacidification process by liquid-liquid extraction. **Journal of Food Engineering**, v.73, p.370-378, 2006.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoid analysis in foods**. Washington: International Life Sciences Institute, 2001. 64p.

RODRÍGUEZ, G. P. Funciones de la vitamina E en la nutrición humana. **Revista Cubana de Alimentación y Nutrición**, v.11, n.1, p.46-57, 1997.

ROHRER, C.A.; SIEBENMORGEN, T.J. Nutraceutical concentrations within the bran of various rice kernel. **Biosystems Engineering**, USA, v. 88, n.4, p.453-460, 2004

RUXTON; C. H. S; REED; S. C.; SIMPSON, M. J. A; MILLINGTON; K. J. The health benefits of omega-3 polyunsaturated fatty acids: a review of the evidence. **Journal of Human Nutrition and Dietetics**, v.17, p. 449–459, 2004.

SALDEEN, K; TOM SALDEEN, T. Importance of tocopherols beyond α -tocopherol: evidence from animal and human studies. **Nutrition Research**, v.25, p.877–889, 2005.

SILVA, L. H. M. **Equilíbrio de fases em sistemas aquosos PEG/fosfato de potássio**. 1994. 87p. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1994.

SILVA, M. C. H.; SILVA, L. H. M.; PAGGIOLI, F. J. Sistema aquoso bifásico: uma alternativa eficiente para extração de íons. **Química Nova**, Vol. XY, 2006.

SIMOPOULOS; A. P.; CLELAND, L.G. Omega-6/Omega-3 essential fatty acid ratio: the scientific evidence. **Journal of Human Nutrition and Dietetics**, 17, p.165–166, 2003.

SOUZA, W.A.; VILAS BOAS, O.M.G.C. A deficiência da vitamina A no Brasil: um panorama. **Revista Panam Salud Publica**, v.12, n.3, 2002.

STATISTICA for Windows. **Version 7.1**. USA: StatSoft, 2006.

THANE, C.; REDDY, S. Processing of fruit and vegetables: effect on carotenoids. **Nutrition & Food Science**, n.2, p.58-65, 1997.

TREYBAL, R. E. **Operaciones de transferencia de masa**. 2.ed. New York: Mc Graw-Hill, 2001. 858p.

TRUJILLO-QUIJANO, J.A. Óleo de palma: um produto natural. **Revista Óleos & Grãos**, p.19-23, mar/abr 1997.

TRUJILLO-QUIJANO, J.A. Óleo de palma: um produto premium. **Revista Óleos & Grãos**, p.37-39, jul/ago 1999.

USDA (UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE). **Oil Crops Yearbook**. Disponível em:

<http://usda.mannlib.cornell.edu/MannUsda/viewDocumentInfo.do?documentID=1290>.

Acesso em: 07/10/2006.

ANEXOS

ANEXO A

A acidez foi determinada pelo método da AOCS Ca 5a-40 (1998) modificado por Monnerat (1995), ou seja, o volume gasto da solução titulante foi verificado não só pela viragem do indicador, mas também através dos dados obtidos na titulação potenciométrica construindo-se gráficos da força eletromotriz (em mV) e suas derivadas (primeira e segunda) em função do volume de solução titulante (Figura A1, A2, A3), respectivamente. Estas curvas apresentam o ponto de inflexão que corresponde ao ponto de viragem da titulação ou ponto de equivalência. Este ponto pode ser determinado com grande precisão já que corresponde ao zero entre o ponto máximo (positivo) e mínimo (negativo) da curva que representa a derivada segunda da força eletromotriz em relação ao volume versus o volume da solução titulante.

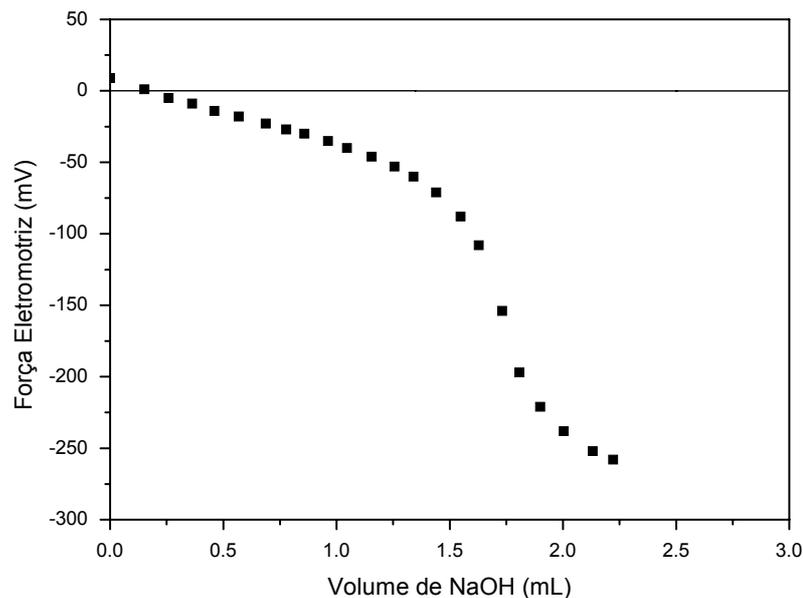


Figura A1 – Curva de titulação potenciométrica da fase oleosa.

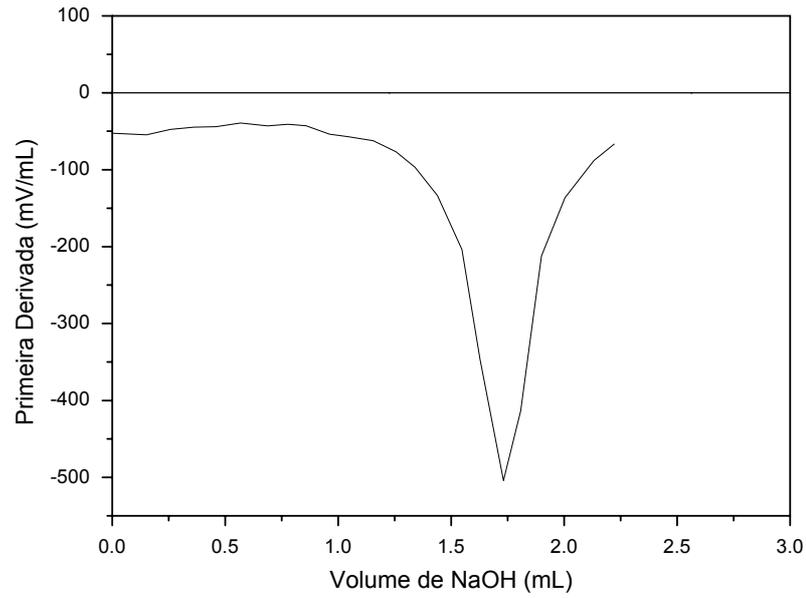


Figura A2 – Curva de derivada primeira da força eletromotriz em (mV/mL) em função do volume de NaOH (em mL).

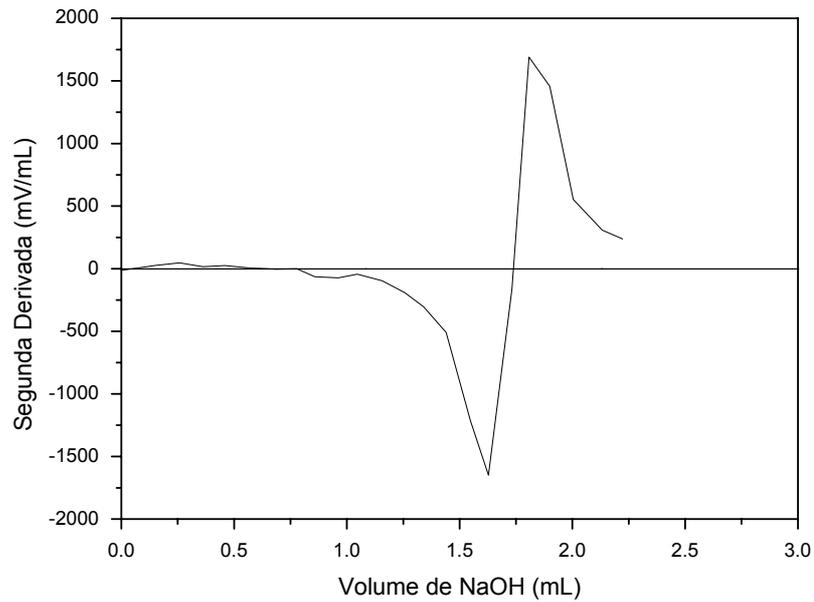


Figura A3 – Curva de derivada segunda da força eletromotriz em (mV/mL) em função do volume de NaOH (em mL).

ANEXO B

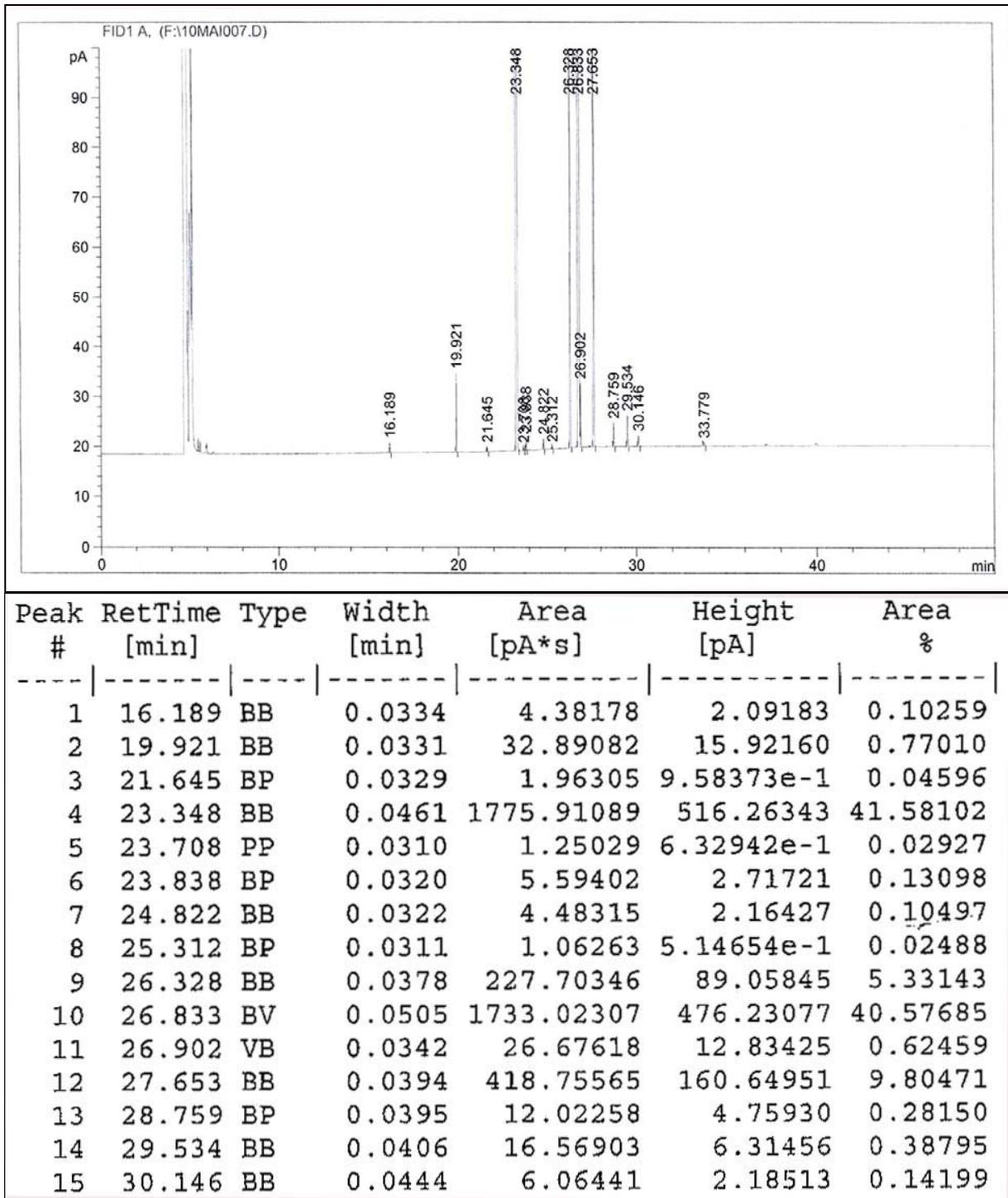


Figura B1 – Cromatograma do óleo de palma bruto.

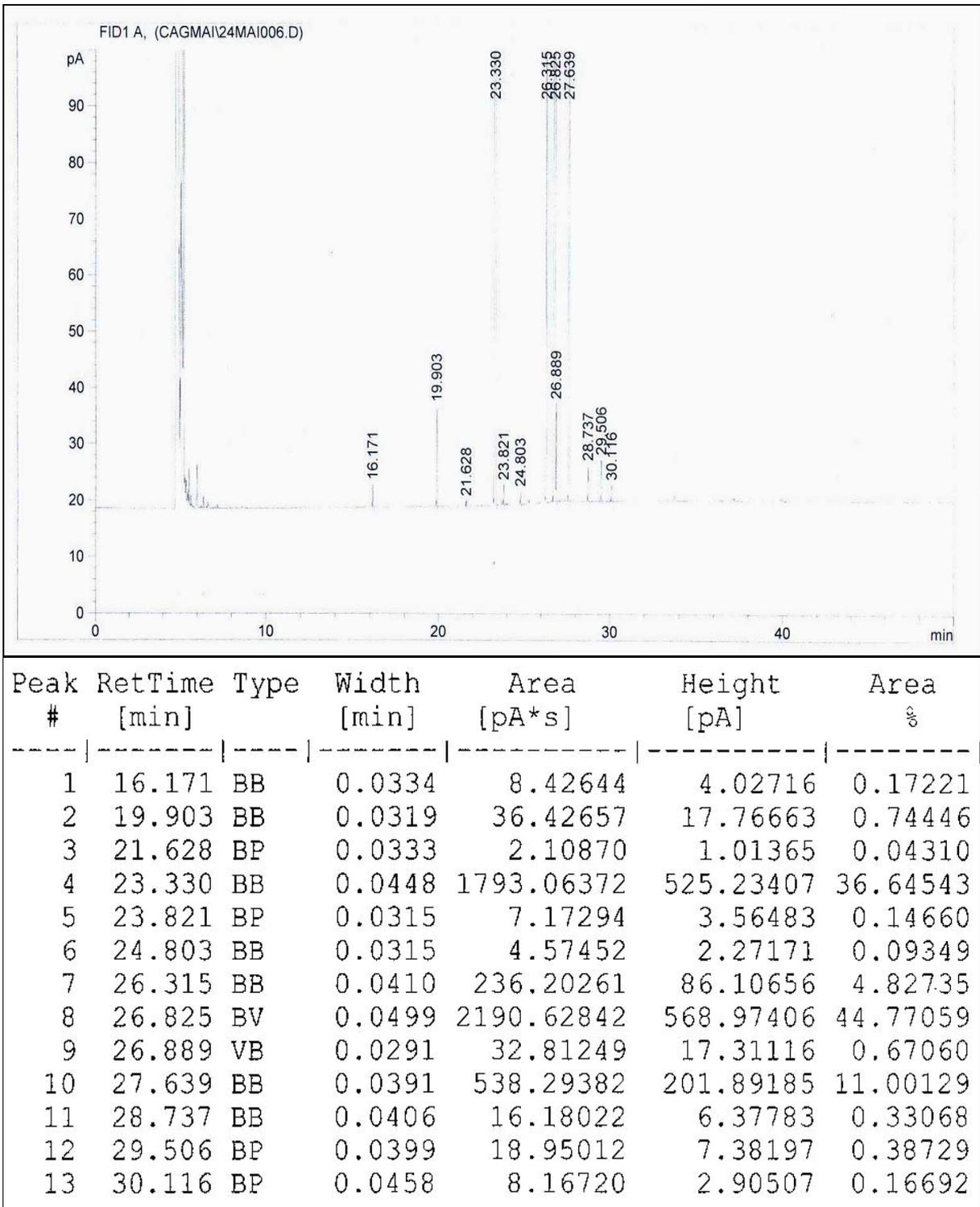


Figura B2 – Cromatograma da oleína de palma.

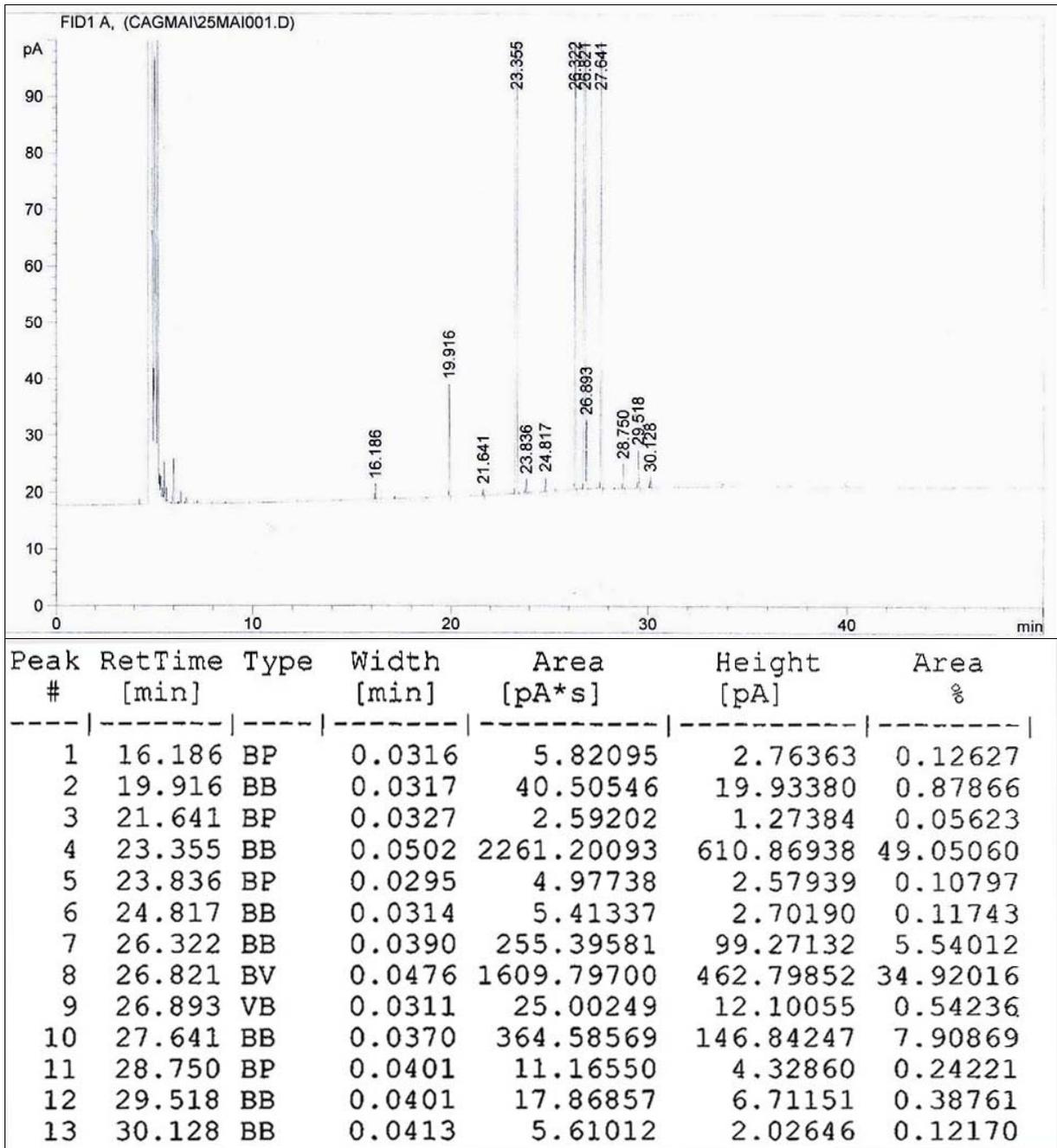


Figura B3 – Cromatograma da estearina de palma.

ANEXO C

	LAUDO DE QUALIDADE		Palma Bruto	CPO
	ÓLEO DE PALMA BRUTO		Lote	04/06
			Data	10/03/2006
			Laudo	0419/06

Cliente: Prof. Luíza.

Data de Fabricação: 10/03/2006.

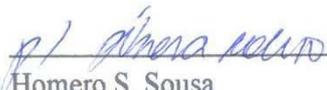
Aditivos : Isento.

Características:

Físico Químicas (AOCS)		
Atributos	Resultados	Limites
Acidez (% Palmítico)	2,24	≤ 5
Peróxidos (mEq/kg)	0,48	≤ 6
Umidade (%)	0,24	≤ 1
Impurezas (%)	0,025	≤ 0,5
Ponto de Fusão (°C)	36,2	34 – 38
Índice de Iodo (wijjs)	52,85	51 - 55
Temp. Embarque (°C)	-	-

Inspeção e Sanitização da Carreta

Carreta	1 Kg	Hora
Primeira Inspeção	-	-
Lavagem	-	-
Odores	-	-
Segunda Inspeção	-	-
Liberação	-	-
Responsável	Débora	-


 Homero S. Sousa
 Gerente do C & Q


 Analista Responsável

Escritório: Al. Santos, 466 – 10º Andar – Cerqueira César – CEP 01418 – 000 Fone: 011 – 3175 – 5465 São Paulo – SP E-mail: fale@agropalma.com.br
 Fábrica: Rod. Arthur Bernardes, 5555 – Tapanã – CEP 66825 – 000 Fone 091 – 217 – 8000 – Belém – Pa – E-mail: fale@agropalma.com.br

Figura C1 – Laudo de controle de qualidade da empresa Agropalma.

ANEXO D

Tabela D1 – Valores do erro relativo e r^2 para o sistema oleína/ácido oléico comercial/solvente a 25 °C.

Linha de amarração	Etanol Anidro		Etanol Aquoso 5,46%	
	Erro relativo (%)	r^2	Erro relativo (%)	r^2
1	0,0060	0,9975	0,1704	0,9520
2	0,0188	1,0000	0,2531	0,9678
3	0,0826	0,9969	0,3414	0,9887
4	0,0956	0,9973	0,3863	0,9750
5	0,0408	0,9994	0,3755	0,9990
6	0,0943	0,9968	0,4613	0,9817

Tabela D2 – Valores do erro relativo e r^2 para o sistema oleína/ácido oléico comercial/solvente a 45 °C.

Linha de amarração	Etanol Anidro		Etanol Aquoso 5,46%		Etanol Aquoso 10,42%	
	Erro relativo (%)	r^2	Erro relativo (%)	r^2	Erro relativo (%)	r^2
1	0,0861	0,9740	0,4185	0,9964	0,0326	0,5115
2	0,0083	0,9756	0,1034	0,9549	0,3307	0,9691
3	0,0634	0,9134	0,0141	0,9995	0,0594	0,9842
4	0,0065	0,9999	0,2431	0,9998	0,0729	0,9756
5	0,0332	0,9974	0,4300	0,9887	0,0014	0,9884
6	-	-	0,0546	0,9793	0,1749	0,9992

Tabela D3 – Valores do erro relativo e r^2 para o sistema estearina/ácido palmítico comercial/solvente a 50 °C.

Linha de amarração	Etanol Anidro		Etanol Aquoso 5,46%		Etanol Aquoso 10,42%	
	Erro relativo (%)	r^2	Erro relativo (%)	r^2	Erro relativo (%)	r^2
1	0,0218	0,9367	0,0607	0,9979	0,4086	0,9667
2	0,0053	0,9599	0,1893	0,9723	0,7089	0,9988
3	0,0146	0,9951	0,0578	0,9781	0,0201	0,9759
4	0,0105	0,9995	0,1132	0,9640	0,6520	0,9877
5	0,1123	0,9197	0,0020	0,9884	0,0659	0,9860
6	-	-	0,0129	0,9604	0,2835	0,9972

Tabela E1 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema oleína/ácido oléico comercial/etanol anidro a 45 °C.

Linha de Amarração	Composição Total			Fase Alcoólica			Fase Oleosa		
	Oleína %	Ácido Oléico %	EtOH %	Oleína %	Ácido Oléico %	EtOH %	Oleína %	Ácido Oléico %	EtOH %
1	32,5748	0,4759	66,9493	9,0300	0,6900	90,2800	88,2300	0,2600	11,5100
2	65,4472	0,9562	33,5966	11,9500	0,9300	87,1200	73,8000	0,9700	25,2300
3	49,0323	0,7164	50,2513	11,5300	0,8700	87,6000	78,4000	0,7100	20,8900
4	48,3294	2,7633	48,9073	15,3900	3,1200	81,4900	69,9700	2,5400	27,4900
5	45,0353	4,6430	50,3217	19,3900	4,9400	75,6700	62,6500	4,3800	32,9700

Tabela E2 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema oleína/ácido oléico comercial/etanol aquoso 5,46% massa de água a 45 °C.

Linha de Amarração	Composição Total				Fase Alcoólica				Fase Oleosa			
	Oleína %	Ácido Oléico %	EtOH %	Água %	Oleína %	Ácido Oléico %	EtOH %	Água %	Oleína %	Ácido Oléico %	EtOH %	Água %
1	48,8798	0,7142	47,6538	2,7522	2,0392	0,7600	90,9908	6,2100	90,1190	0,6600	8,7110	0,5100
2	47,1221	2,6943	47,4436	2,7400	3,4300	2,8400	88,1900	5,5400	84,8300	2,6600	12,0900	0,4200
3	44,9556	4,6348	47,6572	2,7524	4,0900	4,7800	85,8500	5,2800	80,9200	4,5200	14,0700	0,4900
4	43,3011	6,6246	47,3402	2,7341	5,2500	6,7300	82,8900	5,1300	75,0800	6,5300	18,0700	0,3200
5	41,1338	8,5555	47,5637	2,7470	4,7500	8,8700	81,5200	4,8600	71,7900	8,1100	19,7100	0,3900
6	39,2325	10,5314	47,4932	2,7429	6,1300	10,7900	78,0300	5,0500	67,4300	10,0800	21,4300	1,0600

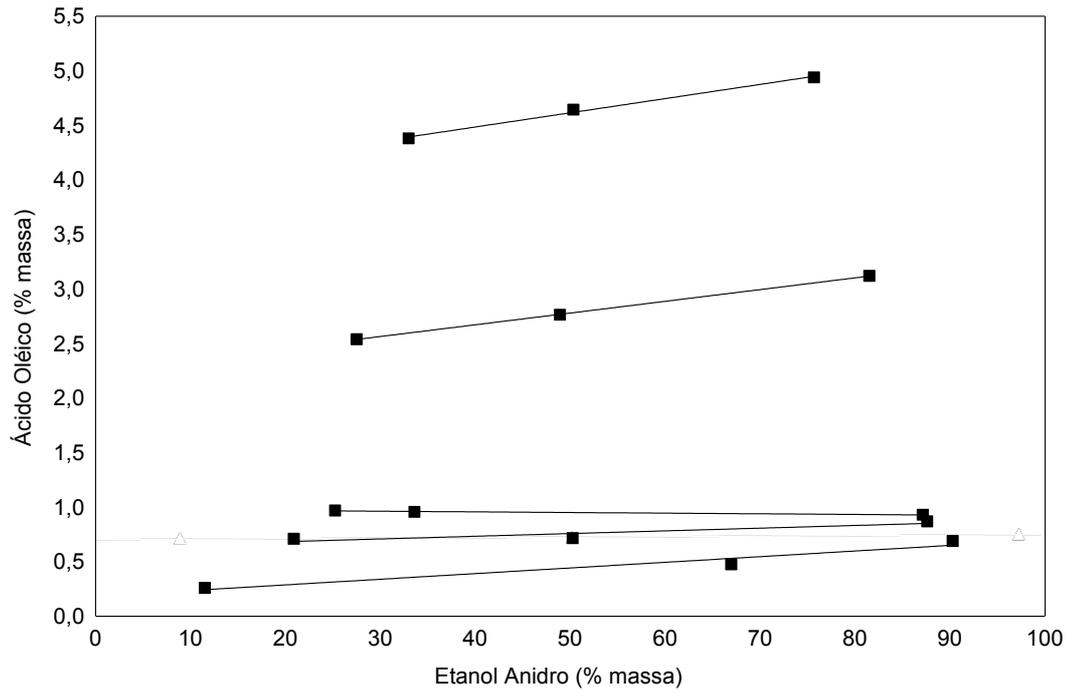


Figura E1 – Sistema oleína/ácido oléico comercial/etanol anidro a 45 °C.

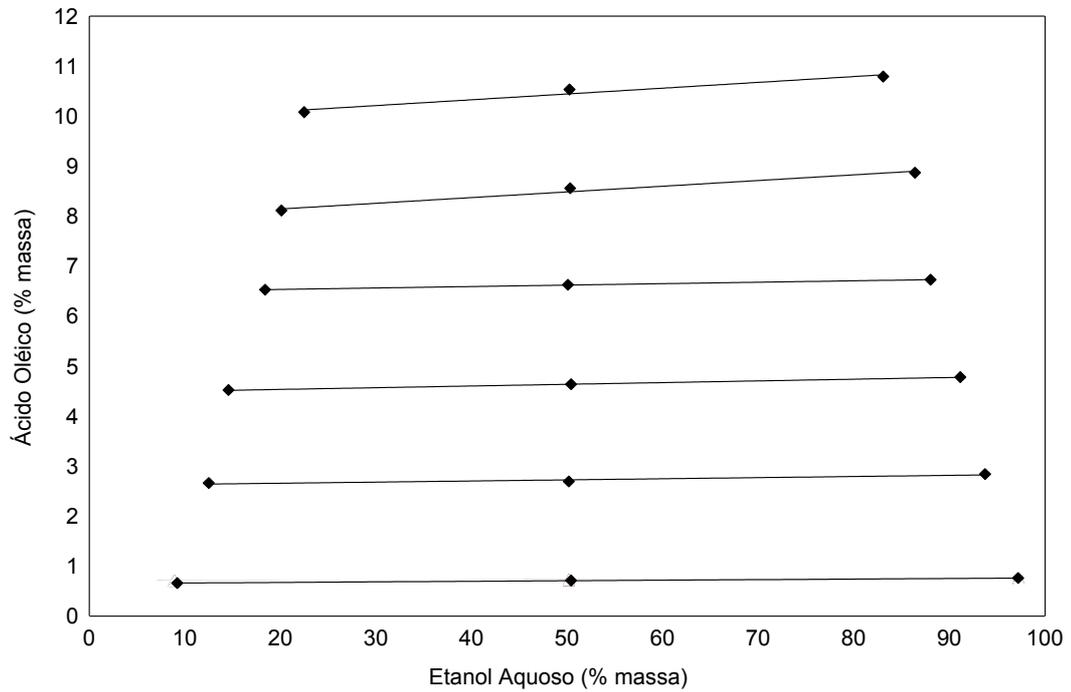


Figura E2 – Sistema oleína/ácido oléico comercial/etanol aquoso 5,46% massa de água a 45 °C.

Tabela E3 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema oleína/ácido oléico comercial/etanol aquoso 10,42% massa de água a 45 °C.

Linha de Amarração	Composição Total				Fase Alcoólica				Fase Oleosa			
	Oleína %	Ácido Oléico %	EtOH %	Água %	Oleína %	Ácido Oléico %	EtOH %	Água %	Oleína %	Ácido Oléico %	EtOH %	Água %
1	49,0143	0,7161	45,0315	5,2381	1,2500	0,7900	87,5500	10,4100	89,8800	0,8800	8,7400	0,5000
2	46,9546	2,6847	45,1131	5,2476	1,5000	2,5500	86,0000	9,9500	85,6200	2,9700	10,9500	0,4600
3	45,2175	4,6618	44,8981	5,2226	1,6900	4,4400	84,1600	9,7100	82,5000	5,0200	11,3800	1,1000
4	43,1988	6,6089	44,9623	5,2300	2,1500	6,3300	81,7100	9,8100	78,7900	7,1500	13,2200	0,8400
5	41,4109	8,6132	44,7684	5,2075	2,7200	8,1900	79,5000	9,5900	75,6900	9,2600	13,9700	1,0800
6	39,4002	10,5764	44,8110	5,2124	3,1900	9,9900	77,4200	9,4000	71,7600	11,1800	15,9700	1,0900

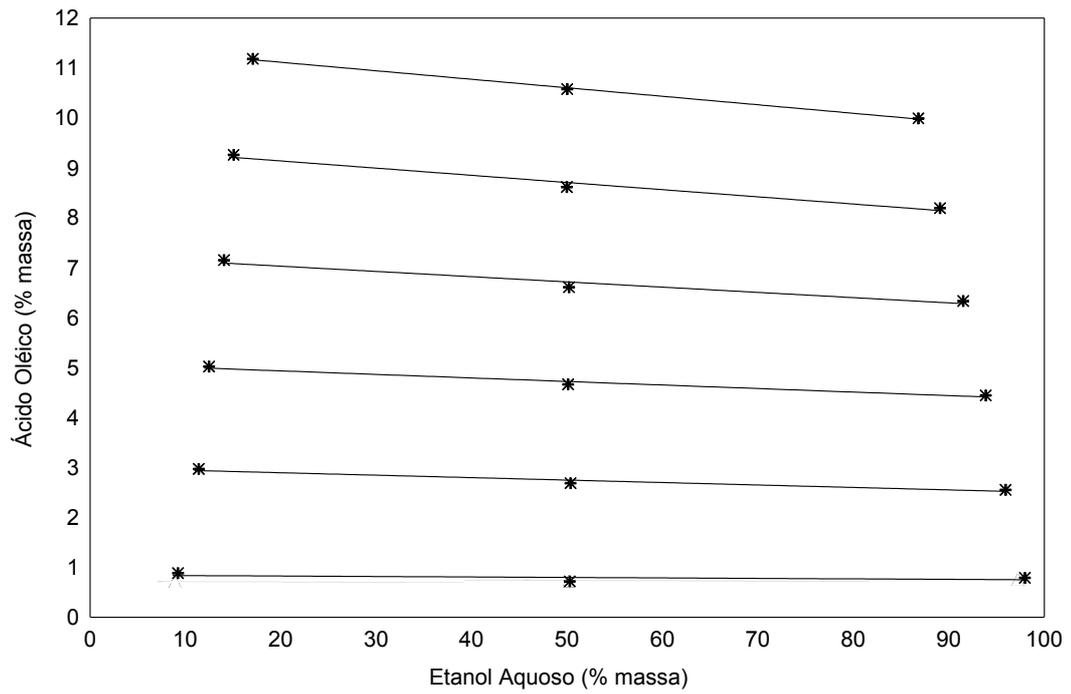


Figura E3 – Sistema oleína/ácido oléico comercial/etanol aquoso 10,42% massa de água a 45 °C.

Tabela E4 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema estearina/ácido palmítico comercial/etanol aquoso 5,46% massa de água a 50 °C.

Linha de Amarração	Composição Total				Fase Alcoólica				Fase Oleosa			
	Estearina %	Ácido Palmítico %	EtOH %	Água %	Estearina %	Ácido Palmítico %	EtOH %	Água %	Estearina %	Ácido Palmítico %	EtOH %	Água %
1	49,1376	0,5001	47,6125	2,7498	2,9000	0,5200	90,8400	5,7400	86,4600	0,4800	12,6100	0,4500
2	46,9914	2,4590	47,7874	2,7617	3,5300	2,5200	88,7900	5,1600	82,4200	2,4400	14,7000	0,4400
3	45,2216	4,4331	47,5948	2,7505	4,2000	4,5400	85,9600	5,3000	78,7200	4,2500	16,3700	0,6600
4	43,0733	6,3829	47,7824	2,7614	4,9000	6,8000	83,4900	4,8100	74,8100	6,2700	18,2700	0,6500
5	41,5443	8,3939	47,3268	2,7350	6,5100	8,7600	79,7300	5,0000	70,8400	8,2200	20,2100	0,7300
6	39,5864	10,3518	47,3268	2,7350	9,2800	10,4700	75,3500	4,9000	64,4600	10,0800	24,3800	1,0800

Tabela E5 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema estearina/ácido palmítico comercial/etanol aquoso 10,42% massa de água a 50 °C.

Linha de Amarração	Composição Total				Fase Alcoólica				Fase Oleosa			
	Estearina %	Ácido Palmítico %	EtOH %	Água %	Estearina %	Ácido Palmítico %	EtOH %	Água %	Estearina %	Ácido Palmítico %	EtOH %	Água %
1	49,2277	0,5011	45,0329	5,2383	1,3800	0,4700	88,0200	10,1300	89,3000	0,5100	9,7900	0,4000
2	47,1645	2,4681	45,1191	5,2483	1,7200	2,3100	86,7800	9,1900	86,3700	2,6300	10,4900	0,5100
3	45,2076	4,4317	45,1131	5,2476	1,7500	4,2200	84,0400	9,9900	82,1200	4,8300	12,0900	0,9600
4	43,1225	6,3902	45,2265	5,2608	2,5700	6,1000	82,8500	8,7500	79,0800	6,8400	13,2800	0,8000
5	41,3360	8,3518	45,0697	5,2425	2,9600	7,9900	79,1300	9,9200	74,9800	8,9300	15,0700	1,0200
6	39,1334	10,2333	45,3573	5,2760	4,0600	9,8700	76,9700	9,1000	71,4700	10,6700	16,7100	1,1500

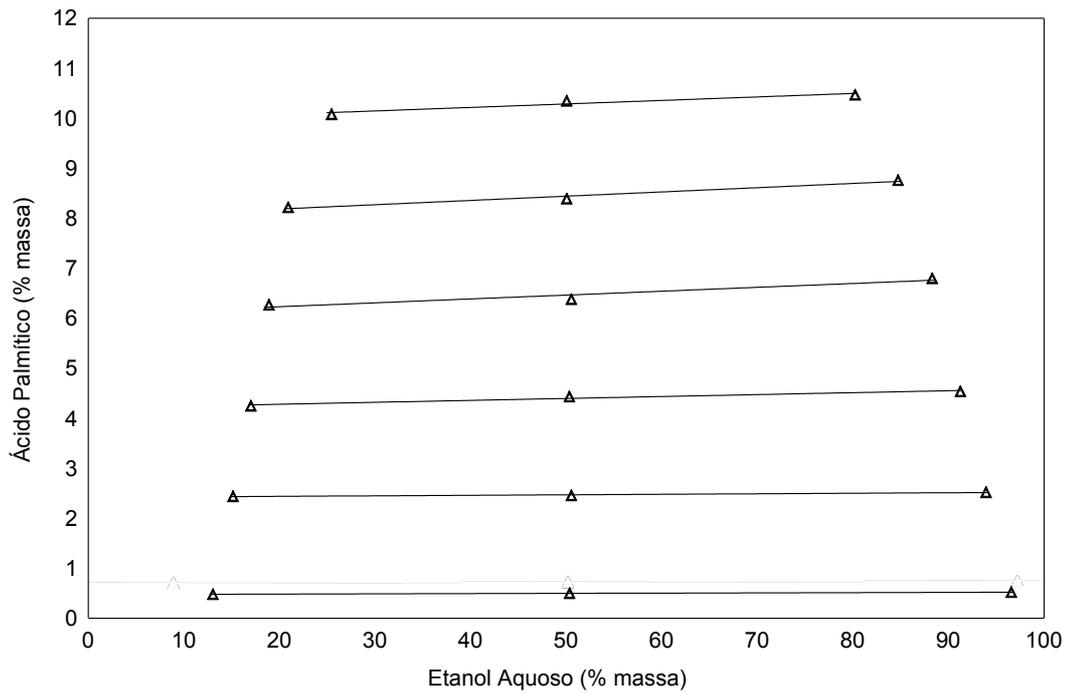


Figura E4 – Sistema estearina/ácido palmítico comercial/etanol aquoso 5,46% massa de água a 50 °C.

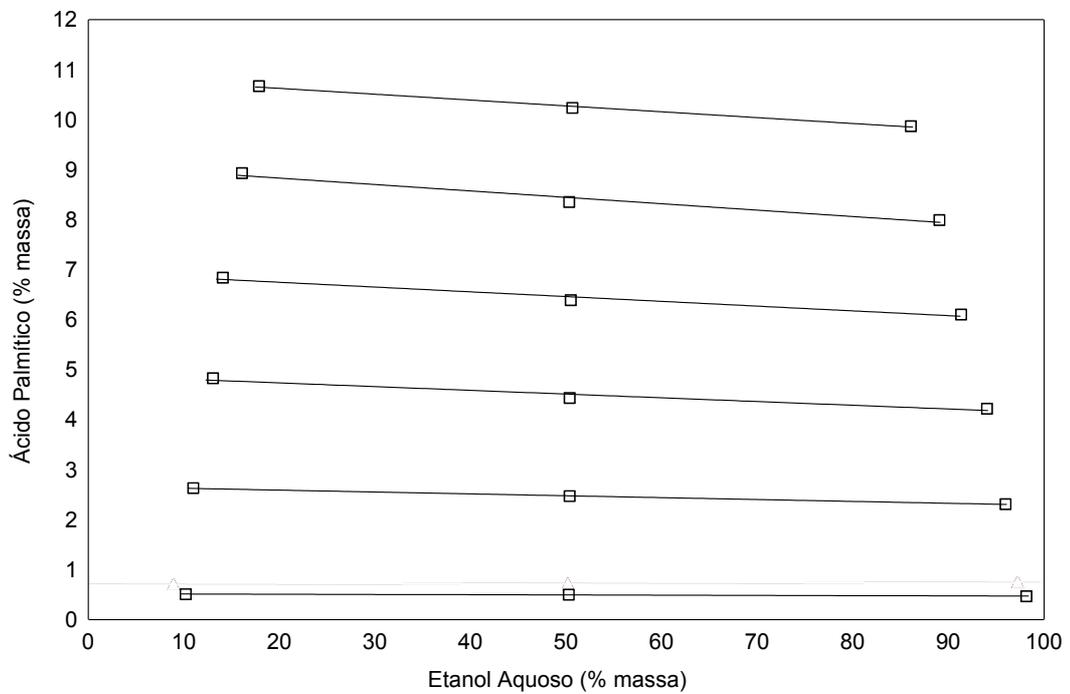


Figura E5 – Sistema estearina/ácido palmítico comercial/etanol aquoso 10,42% massa de água a 50 °C.