

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

FABIOLLA DOS SANTOS DAMASCENO

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO VISANDO A DESACIDIFICAÇÃO
DO ÓLEO DE PEQUI (*Caryocar brasiliense*).**

BELÉM-PA

2012



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

FABIOLLA DOS SANTOS DAMASCENO

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO VISANDO A DESACIDIFICAÇÃO
DO ÓLEO DE PEQUI (*Caryocar brasiliense*).**

Dissertação apresentada 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 Dra. Luiza Helena Meller da Silva (FEA/ITEC/UFPA)

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

BELÉM-PA

2012



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

FABIOLLA DOS SANTOS DAMASCENO

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO VISANDO A DESACIDIFICAÇÃO
DO ÓLEO DE PEQUI (*Caryocar brasiliense*).**

Aprovada em: ____ / ____ / ____

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dra. Luiza Helena Meller da Silva
(Orientadora – FEA/ ITEC/ UFPA)

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

Prof. Dr. Eduardo A. C. Batista
(Membro – DEA/ FEA/ UNICAMP)

Prof. Dr. Antonio Manoel da Cruz Rodrigues
(Membro FEA/ ITEC/ UFPA)

Prof. Dr. Sylvain Henri Darnet
(Suplente ICB/ UFPA)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais,

Simão Pantoja Damasceno e Maria Lúcia dos Santos Damasceno,

Pelo apoio, pelo incentivo, pelas sábias palavras nos momentos em que eu mais precisei, e por sempre acreditarem no meu sonho. A vocês amados, dedico mais esta conquista em minha vida.

Ao Rafael Vitti Mota,

A você meu amor, que esteve diretamente comigo nesta caminhada, muito obrigada por cada momento que esteve ao meu lado, por cada palavra de incentivo, por acreditar e me fazer acreditar que eu era capaz de chegar ao “fim” desta etapa.

AGRADECIMENTOS

À Deus por ser a força, o refúgio, o conforto nos momentos difíceis e alegres da minha vida.

Aos meus irmãos (Fábio e Fernanda) pelo apoio e momentos de alegria. Aos familiares em especial minhas queridas tias Odinéia, Tereza e Luciléia pelas orações e palavras de sabedoria e de conforto durante essa trajetória.

A dona Vera e a Carol pela amizade, carinho e incentivo transmitido no decorrer desta caminhada.

Agradeço a Deus pela oportunidade de conhecer e conviver com uma pessoa tão humana, simpática e amável, seu Walter Vitti. Infelizmente você não estava mais presente, para desfrutar desse momento, mas você foi fundamental nessa trajetória. A você vô, agradeço por cada gesto de carinho, por cada ensinamento transmitido e por ter me acolhido de braços abertos durante o tempo em que passei longe de casa, muito obrigada por ter sido minha família, meu conforto e meu porto seguro.

A professora Dra. Luiza Helena Meller da Silva pelo aprendizado, dedicação, profissionalismo e pela orientação. E pela disponibilização do laboratório LAMEFI/UFPA para a realização das análises realizadas neste trabalho. Obrigada.

Ao professor Antonio José de Almeida Meirelles pela atenção, paciência e ensinamentos transmitidos que foram de suma importância para a realização deste trabalho. Obrigada também pela disponibilização do laboratório EXTRAE/UNICAMP para a realização dos experimentos deste trabalho.

Ao professor Eduardo Caldas, pela dedicação, acolhimento e atenção que nos foi dado no período em que estivemos no EXTRAE/Unicamp.

Aos professores da pós-graduação do Programa de Ciências e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Pará, em especial aos professores Antonio Manoel Rodrigues, Alessandra Santos Lopes, Lúcia Lourenço, Eder Araújo e Hamilton Figueiredo pelos ensinamentos transmitidos.

Aos colegas de classe, em especial aos amigos, Cecília Vilhena, Diego Aires, Hugo Rangel, Josilene Serra, Rafael Vitti, Rafaelle Cordeiro, Raphaela Assunção, Sthefano Leão e Valena Leão.

Aos amigos do laboratório Lamefi, Carol Bezerra, Caroline, Danielle Correa, Danilo, Deborah, Lucas, Marlia, Rebeca Desire e Ruthlene. Obrigada pela amizade e pelos momentos de descontração que passamos juntos.

Aos colegas do laboratório Extrae, Taiana Deboni, Marina Ansolin, Maitê Cuervas e Paulo Mielke pela ajuda, atenção e apoio transmitidos no tempo em que estivemos em Campinas.

As empresas Naturais da Amazônia e Agropalma. Pelo fornecimento da matéria prima e pela disponibilidade dos laboratórios para a realização desta pesquisa.

À UFPA, a pós-graduação de Ciências e Tecnologia de Alimentos da UFPA ao CNPQ e a CAPES. Pelo apoio financeiro e oportunidade de aprimoramento.

E a todos que direta e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O pequi (*Caryocar sp.*) é uma espécie de ocorrência no cerrado brasileiro e na região amazônica, deste obtém-se um óleo que contém compostos nutracêuticos. Além desses compostos, o óleo de pequi bruto possui elevada acidez, sendo preciso passar pelo processo de refino para remoção dos ácidos graxos livres. O refino tradicional utiliza condições que promovem a perda dos compostos nutracêuticos, logo há necessidade de se estudar métodos alternativos de desacidificação desses óleos. Com isto, este trabalho tem por objetivo estudar a desacidificação do óleo de pequi através de resina aniônica. O estudo foi conduzido a partir do delineamento experimental (DCCR), tendo como variáveis independentes a acidez (%) e vazão (mL /min.), e como resposta obteve-se a eficiência de utilização da resina (Ef) e a eficiência de remoção do soluto (Er). Como adsorvente utilizou-se a resina aniônica (Amberlyst A26 OH). As curvas de ruptura obtidas demonstraram o comportamento da adsorção, observando-se que para (Er) houve pouca variação (97,1 a 98,9 %), sugerindo que a resina é capaz de adsorver os ácidos graxos livres. Já a Ef variou de 54,7 a 77,1 %, estes valores demonstram que mais da metade do leite está sendo utilizado, chegando a valores próximos a 80 %. Quanto ao óleo desacidificado observou-se a redução de acidez a valores bem inferiores ao permitido pela legislação (0,3 %), mantendo alta concentração de caroteno, no entanto houve perdas expressivas na concentração de tocoferóis. Conclui-se com isso que, o processo de desacidificação mostrou-se eficiente frente aos processos tradicionais.

Palavras - chaves: óleo de pequi, resina de troca iônica, desacidificação, compostos nutracêuticos.

ABSTRACT

The pequi (*Caryocar sp.*) is a species of natural occurrence in the Brazilian Cerrado and Amazon region, that produce an oil containing nutraceutical compounds. However, the pequi's crude oil contains high acidity, and must pass through the refining process for removal of free fatty acids. The traditional refining uses conditions that promote the loss of nutraceutical compounds, therefore it's necessary to study alternative methods for oil deacidification. The work had by aims to study the pequi's oil deacidification through anion resin. The study was conducted on the experimental design (DCCR), having as independent variables the acidity (%) and flow rate (mL/min.) and as response there was obtained the efficiency of the resin's utilization (E_f) and the solute removal efficiency (E_r). As adsorbent anionic resin was used (Amberlyst A26 OH). The obtained breakthrough curves demonstrated the adsorption behavior, observing that for E_r , there was little variation (97,1 to 98,9 %), suggesting that the resin is able to adsorb the free fatty acids. As for E_f , it ranged from 54,7 to 77,1 %. Show ed that more than half of the bed is being used, arriving at values close to 80 %. The deacidified oil was observed to reduce acidity values well below the permitted by law (0,3 %), maintaining a high concentration of carotene, however, there was significant losses to the concentration of tocopherols. It is concluded that the deacidification process was efficient compared to the traditional processes.

KEYWORDS: pequi oil, ion exchange resin, deacidification, nutraceutical components.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Pequi (<i>Caryocar brasiliense</i>).	12
Figura 2 – Pequi (<i>Caryocar brasiliense</i>).	13
Figura 3 - Fórmula estrutural das moléculas de anteraxantina (a), β -caroteno (b) e zeaxantina (c).	16
Figura 4- Mecanismo de troca iônica.	22
Figura 5 – Curva de ruptura em processo de adsorção do soluto por resina em leito fixo.	26
Figura 6 – Curva de ruptura com as áreas para obter os cálculos das eficiências.	28
Figura 7 – Esquema do processo de adsorção do óleo de pequi.	33
Figura 8 - Curvas de ruptura para os ensaios.	44
Figura 9 - Curva de ruptura teórica.	44
Figura 10 - Curvas de ruptura dos pontos centrais (5 % em teor de AGL, 6 mL/min).	46
Figura 11 - Curva de ruptura para o ácido graxo (■) e curva de ruptura para o óleo (●) referente ao ensaio 2 (6,54 % em teor de AGL e 4 mL/min).	48
Figura 12 - Comportamento da água no decorrer do processo.	49
Figura 13 – Teor de AGL para os ensaios após o processo.	52
Figura 14 - Superfície de resposta para a eficiência de utilização da resina (Ef).	53
Figura 15 - Curvas de contorno para a eficiência de utilização da resina (Ef).	54
Figura 16 - Curvas de ruptura dos ensaios de validação.	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição em ácidos graxos do óleo da polpa de pequi.	18
Tabela 2 - Parâmetros a serem utilizados no processo.	35
Tabela 3 – Matriz do planejamento experimental (DCCR).	36
Tabela 4 - Caracterização físico-química do óleo de pequi.....	37
Tabela 5 - Análise do perfil de ácidos graxos do óleo de pequi.	40
Tabela 6 – Teores de provitamina A e vitamina E no óleo de pequi.	41
Tabela 7 - Capacidade da resina em diferentes condicionamentos.	43
Tabela 8 - Dados das eficiências para os ensaios.	47
Tabela 9 – Comparação do teor de AGL do óleo de pequi pré-processo e do óleo pós-processo.....	51
Tabela 10 - Análise de variância para a Ef.....	53
Tabela 11- Dados obtidos para a validação.	55

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVO GERAL	11
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA	12
3.1 PEQUI	12
3.1.1 Distribuição e ocorrência	12
3.1.2 Aspectos botânico e físico-químico	13
3.1.3 Utilização	13
3.1.4 Aspectos nutricionais	14
3.2 ÓLEOS VEGETAIS	16
3.2.1 Óleo de pequi	17
3.3 REFINO DE ÓLEOS VEGETAIS	18
3.4 RESINA DE TROCA IONICA	20
3.4.1 Utilização da resina iônica	23
3.5 ADSORÇÃO	23
3.5.1 Adsorção em leito fixo	25
4 MATERIAL E MÉTODOS	29
4.1 MATERIAL	29
4.1.1 Óleo de pequi	29
4.1.2 Material adsorvente	29
4.1.3 Reagentes	29
4.1.4 Equipamentos	29
4.1.5 Vidrarias	30
4.2 MÉTODOS	30
4.2.1 Caracterização físico-química do óleo	30
4.2.2 Determinação da capacidade da resina	30
4.2.3 Procedimentos do experimento	31

4.2.4 Análises de controle do processo	33
4.2.5 Avaliação da estabilidade do óleo pós-processo.	35
4.2.6 Planejamento experimental	35
5 RESULTADOS	37
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE PEQUI.....	37
5.2 COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DOS ÓLEOS VEGETAIS.	40
5.3 DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DA RESINA.....	43
5.4 OBTENÇÕES DAS CURVAS DE RUPTURA DO PROCESSO.....	43
5.5 DADOS DAS EFICIÊNCIAS PARA OS ENSAIOS.....	46
5.6 ANÁLISES DE CONTROLE DO EXPERIMENTO	47
5.6.1 Curva de ruptura para a acidez e para o óleo.....	47
5.6.2 Comportamento da água no decorrer do processo.....	48
5.6.3 Avaliação da estabilidade do óleo pós-processo.	49
5.7 TRATAMENTO ESTATÍSTICO	52
6 CONCLUSÕES	56
7 REFERÊNCIAS.....	57
APÊNDICES.....	68

1 INTRODUÇÃO

O interesse mundial pelas frutas nativas do Brasil tem despertado a realização de estudos dos diferentes ecossistemas. Essa tendência tem evoluído à medida que as pesquisas têm comprovado os efeitos benéficos à saúde, exercido por diversos fitoquímicos naturalmente presentes em vegetais como o pequi (SANTOS et al., 2006; TORRES & BOBET, 2001).

O pequizeiro é uma planta que pertence à família Caryocaraceae, reunida em dois gêneros, *Caryocar* e *Anthodiscus*, sendo encontrados em vários tipos no cerrado brasileiro (DONADIO et al., 2004; FRANCO et al., 2004). O fruto é do tipo duproide, globoso, casca esverdeada, polpa comestível farinácea e pastosa, aromática e amarela, envolve de 1 a 4 sementes espinhosas, mas comestíveis (CHITARRA & CHITARRA, 2006).

O fruto de pequi (*Caryocar brasiliense*) apresenta um elevado valor nutricional, pois contém alto teor de lipídios, no qual prevalece o ácido graxo oléico, apresenta grande potencial antioxidante, além de conter componentes nutracêuticos capazes de proporcionar benefícios à saúde humana, tais como a anteroxantina, zeaxantina, criptoflavina e o β -caroteno (RAMOS et al., 2001; KUSKOSKI et al., 2005).

Os óleos vegetais brutos são constituídos por mais de 95% de triacilgliceróis e por compostos minoritários como fosfolipídios, traços de carboidratos, ácidos graxos livres e produtos de degradação dos ácidos graxos. Logo, torna-se necessário submeter o óleo bruto ao processo de refino que envolve a degomagem, branqueamento, desacidificação e desodorização (HUI, 1996; BATISTA, 2001).

A desacidificação é a etapa mais importante dentre as citadas, pois nesta etapa ocorrerá a redução dos ácidos graxos livres presente no óleo, no entanto poderão ocorrer também grandes perdas de óleo neutro quando utilizado o processo de refino químico, logo o mesmo não é o mais indicado para óleos com elevada acidez por gerar maior quantidade de resíduo e maior perda de óleo neutro. Para óleos com elevada acidez aplica-se o refino físico, no entanto o mesmo faz uso de elevadas temperaturas o que ocasiona a degradação dos compostos desejáveis presentes no óleo (CREN, 2009).

Métodos alternativos à desacidificação do óleo bruto vêm sendo aplicados, como a extração líquido-líquido, que utiliza condições brandas como temperatura ambiente e pressão atmosférica, além de não utilizar soluções contendo NaOH, no

entanto o solvente utilizado deverá ser recuperado, para posterior reutilização (RODRIGUES et al., 2007). Estudo de extração líquido-líquido em colunas de discos rotativos perfurados (PRDC) foi realizado a fim de avaliar o processo de desacidificação no óleo de algodão, o qual mostrou-se viável, obtendo-se valores de acidez abaixo de 0,3%, além de obter uma perda de óleo neutro menor que 4% (REIPERT et al.; 2005).

Atualmente, tem-se estudado um processo utilizando resina de troca iônica como via alternativa à desacidificação de óleos vegetais. Esse tipo de processo apresenta como vantagens, baixa demanda de energia, baixa necessidade de volume de insumos químicos além da resina poder ser regenerada para posterior utilização (CREN et al., 2009)

No presente trabalho foram realizados ensaios em leito fixo a fim de verificar a remoção dos ácidos graxos livres presentes no óleo de pequi, utilizando como adsorvente a resina aniônica forte. Outra etapa foi verificar a manutenção dos compostos nutracêuticos presentes no óleo após o processo de desacidificação. Foi realizado um planejamento fatorial 2^2 , utilizando como variáveis, o teor de AGL e a vazão de alimentação e obtendo como respostas as eficiências de remoção do soluto e de utilização da resina através das curvas de ruptura.

2 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve por objetivo estudar a desacidificação do óleo de pequi (*Caryocar brasiliense*) em solução alcoólica, utilizando o método de adsorção com resina de troca iônica, visando o emprego deste processo como método alternativo no processo de refino tradicional de óleos vegetais.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o óleo de pequi através de análises físico-químicas;
- Estudar diferentes formas de condicionamento da resina;
- Estudar o processo de adsorção em leito fixo no óleo de pequi, utilizando resina de troca iônica;
- Obter as eficiências de remoção do soluto e de utilização da resina através das curvas de ruptura;
- Verificar através do planejamento fatorial se há influência das variáveis acidez e de vazão de alimentação no processo de adsorção;
- Caracterizar o produto obtido quanto ao teor de ácidos graxos livres antes e após o processo, a fim de verificar a eficiência do processo.

3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 PEQUI

3.1.1 Distribuição e ocorrência

O pequizeiro (Figura 1) é uma planta que pertence à família Caryocaraceae, da ordem Theales (Rizobolácea), composta de 25 espécies reunidas em dois gêneros, *Caryocar* e *Anthodiscus*. O gênero *Caryocar* reúne 16 espécies, das quais 12 são encontradas no território brasileiro, a maioria de porte alto as quais compõem a vegetação da floresta amazônica (DONADIO et al., 2004; FRANCO et al., 2004). Etimologicamente, piqui, piquiá ou pequi, origina-se do tupi py (pele) e qui (espinho), significando casca espinhosa, possivelmente devido ao caroço do fruto ser revestido por finos espinhos (VERA et al., 2005).

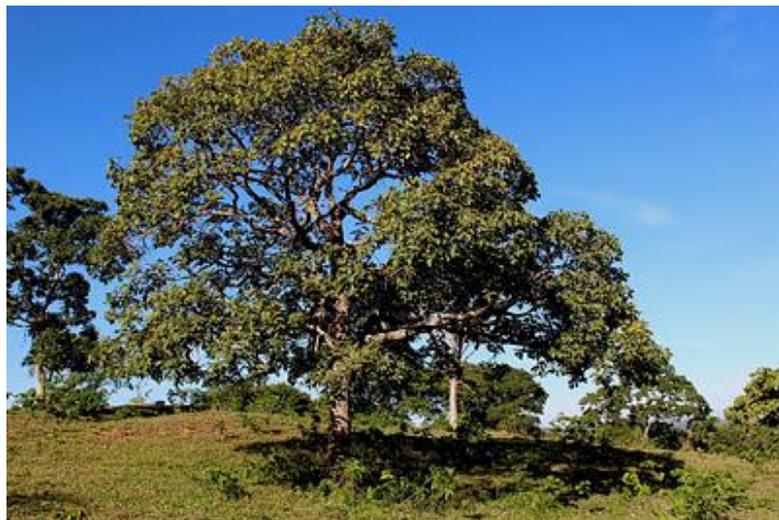


Figura 1 – Pequizeiro (*Caryocar brasiliense*).

Fonte: Silva (2006)

Existem relatos de pequi sem espinhos no caroço (*Caryocar brasiliense* Cambi.) encontrado por Kerr em 1997 no Norte do Mato Grosso. O fato de ter encontrado uma planta que produz frutos com caroços sem espinhos e uma boa técnica de propagação, tornou-se uma esperança para ter boa distribuição de mudas de pequi sem espinho no caroço. Essa mutação tem todas as características para transformar o pequi numa fruta de mercado, tanto para as populações mais carentes como para mercados regulares de frutas nacionais e estrangeiras (KERR et al., 2007).

3.1.2 Aspectos botânico e físico-químico

O pequi tem porte médio, com cerca de 7 m de altura, podendo chegar a 10 m. Seu tronco mede de 30 a 40 cm de diâmetro, e sua árvore é considerada ornamental devido ao seu porte e à beleza das flores (DONADIO et al. 2004).

O fruto (Figura 2) é do tipo dupróide com 4 a 6,5 cm de altura por 6 a 8 cm de diâmetro, com 120 g de peso médio, globoso, casca esverdeada, polpa comestível farinácea e oleaginosa, aromática e amarela, envolve de 1 a 4 sementes espinhosas, mas comestíveis (CHITARRA & CHITARRA, 2006). O mesocarpo se subdivide em mesocarpo externo que é coriáceo carnoso e mesocarpo interno que é amarelo-claro, carnoso, rico em óleo, vitaminas e proteínas, envolvendo o endocarpo lenhoso, espinhoso e amêndoa branca. Sua floração ocorre de agosto a novembro, coincidindo com o período das chuvas e, a frutificação de novembro a fevereiro e a colheita ocorre principalmente entre janeiro e abril (ALMEIDA et al., 1998; ANDERSEN & ANDERSEN, 1989).

De acordo com VERA et al. (2005), quanto à distribuição dos componentes do fruto em relação a sua massa total, verifica-se que 76,72 % corresponde ao epicarpo (casca que reveste o fruto), 21,60 % aos caroços e 1,68 % aos frutinhos (caroços não desenvolvidos) e em relação a distribuição dos componentes quanto ao caroço, nota-se que 2,12 % refere-se à amêndoa, 8,53 % ao mesocarpo (polpa) e 89,35 % correspondem a outros componentes como o endocarpo (semente, espinhos, frutinhos e casca).



Figura 2 – Pequi (*Caryocar brasiliense*).

Fonte: Silva (2006)

3.1.3 Utilização

A polpa apresenta aspecto macio, de cor amarelo podendo ser consumida *in natura* ou processada, uma vez separada da respectiva casca. A polpa é muito

usada como condimento, no preparo de alimentos. Além de ser utilizada na produção de um licor de sabor muito agradável (ANDERSEN & ANDERSEN, 1989; RIBEIRO, 2000).

A amêndoa é utilizada como ingrediente em pratos salgados e doces, além de ser consumida como petisco. Por se tratar de um fruto de fácil produção e com características desejáveis em relação ao sabor e valor nutritivo, o pequi pode representar uma fonte potencial na alimentação de boa parte da população brasileira (RIBEIRO, 2000).

3.1.4 Aspectos nutricionais

Com a finalidade de caracterizar os compostos nutricionais do pequi Lima et al. (2007) analisaram o teor de lipídios na polpa e na amêndoa desse fruto e obtiveram os seguintes valores: 33,40 % e 51,51 %, respectivamente, mostrando que o fruto é uma boa fonte de lipídios.

O pequi se destaca entre as espécies nativas por apresentar 78,72 mg/100 g de vitamina C, valor este superior ao de frutas como laranja (40,9 mg/100 g) e limão (26,4 mg/100 g) (SANTOS et al., 2006).

A polpa do pequi possui 209 mg/100g de fenólicos totais, segundo Lima et al. (2007), valores superiores aos encontrados na maioria das polpas de frutas consumidas no Brasil, como: Açaí (136,8 mg/100g); goiaba (83,1 mg/100g); morango (132,1 mg/100g); abacaxi (21,7 mg/100g); graviola (84,3 mg/100g) e maracujá (20,2 mg/100g), sendo inferior apenas à acerola (580,1 mg/100g) e à manga (544 mg/100g), esses resultados indicam que a polpa do pequi é um alimento com elevada capacidade antioxidante demonstrando a correlação existente entre a quantidade de fenólicos totais e a proteção antioxidante (KUSKOSKI et al., 2005). Já a amêndoa do pequi possui um teor reduzido de fenólicos totais (122 mg/100g) se comparado com a polpa (LIMA et al., 2007).

A polpa do pequi apresenta quantidade significativa de carotenóides, porém apenas alguns possuem atividade pró-vitamina A. Os principais carotenóides encontrados na polpa são violaxantina, luteína e zeaxantina, e em pequenas quantidades β -criptoxantina, β -caroteno e neoxantina (AZEVEDO-MELEIRO & RODRIGUEZ-AMAYA 2004).

Ramos et al. (2001) encontraram pigmentos presentes na polpa do pequi *in natura*, tais como a anteraxantina que foi encontrada em maior porcentagem

(40,54 %) seguida pela zeaxantina (34,24 %), criptoflavina (7,70 %), β - caroteno (6,35 %), β -criptoxantina (5,25 %), ζ - caroteno (4,05%) e mutatoxantina (1,87 %).

3.1.4.1 Carotenoides

Os carotenoides são pigmentos naturais responsáveis pelas cores amarelo à vermelho de muitas frutas, hortaliças, gema de ovo, crustáceos cozidos e alguns peixes. São substâncias bioativas, com efeitos benéficos à saúde, e alguns deles apresentam atividade pró-vitamina A (RODRIGUES – AMAYA et al., 2008).

Quimicamente são membros da família dos terpenóides, e são formados por quarenta átomos de carbono. Sua molécula apresenta uma estrutura isoprenóide, ou seja, com um número variável de duplas ligações conjugadas, que lhes confere a propriedade de absorver a luz visível em diferentes comprimentos de onda desde 380 até 500 nm (BOBBIO, 2001).

Os carotenoides classificam-se em carotenos ou xantofilas. Os carotenos são hidrocarbonetos poliênicos com vários graus de instauração, e as xantofilas são sintetizadas a partir dos carotenos, por meio de reações de hidroxilação e epoxidação. O β -caroteno e o licopeno são exemplos de carotenos, enquanto a luteína e a zeaxantina são exemplos de xantofilas (AMBRÓSIO et al., 2006).

Nos alimentos de origem vegetal, os carotenoides mais importantes são o β -caroteno, α - caroteno, β - criptoxantina, licopeno e luteína, pois representam mais de 95 % dos carotenoides presentes no plasma sanguíneo, sendo o β -caroteno a forma mais disponível (RODRIGUES AMAYA et al. 2008; MAIANI et al. 2009). No entanto, de acordo com estudos recentes realizados por Burri et al. (2010), o consumo de alimentos ricos em β - criptoxantina podem ser fontes melhores de provitamina A do que o β -caroteno, pois a sua disponibilidade no sangue é bem maior do que o β -caroteno.

Através de estudos realizados por Foote & Denny (1968), foi observado que o β -caroteno é um eficiente sequestrador de oxigênio *singlet*. O potencial antioxidante do β -caroteno se deve ao número de ligações duplas conjugadas presentes nas moléculas, proporcionando a este composto alta reatividade química. O β -caroteno reage com radicais livres, preferencialmente com radicais peroxila ($\text{ROO}\cdot$) e com o oxigênio molecular *singlet* ($^1\text{O}_2$), inibindo a peroxidação lipídica no interior das membranas, mantendo assim a integridade e fluidez das mesmas (ROUSSEAU et al., 1992).

Além de promoverem proteção contra radicais livres, os carotenoides apresentam funções ou ações biológicas importantes como fortalecimento do sistema imunológico e decréscimo do risco de doenças degenerativas como o câncer, moléstias cardiovasculares e formação de catarata (PADULA et al., 2006).

A Figura 3 mostra os principais carotenoides presentes no pequi.

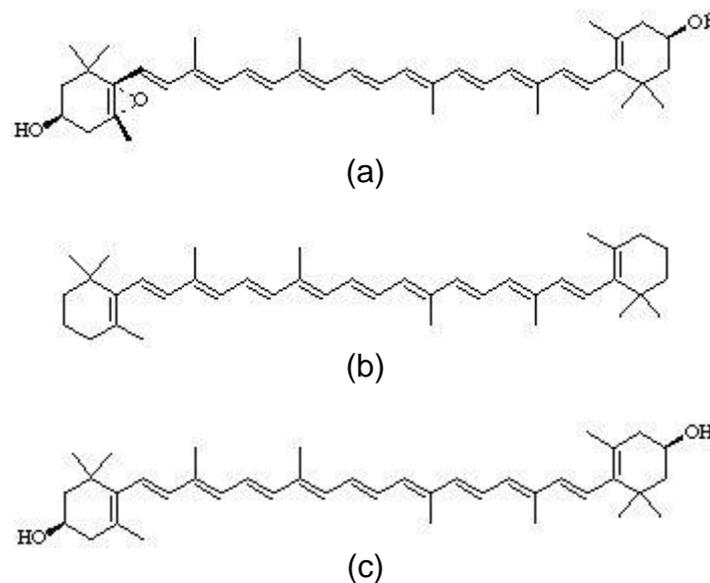


Figura 3 - Fórmula estrutural das moléculas de antheraxantina (a), β -caroteno (b) e zeaxantina (c).

Fonte: Ball (1998).

A atividade antioxidante dos compostos fenólicos e carotenoides são interessantes desde o ponto de vista tecnológico até o nutricional, uma vez que estes compostos intervêm como antioxidantes naturais dos alimentos e desta forma, a preparação de alimentos com um alto conteúdo destes supõe uma redução na utilização de antioxidantes sintéticos, resultando em alimentos mais saudáveis, que podem ser incluídos dentro da classe dos alimentos funcionais (MARTINEZ-VALVERDE; PERIAGO; ROS, 2000).

3.2 ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais são substâncias líquidas, lipofílicas, formadas por produtos de esterificação entre uma molécula de glicerol e moléculas de ácidos graxos, tendo como produto formado o acilglicerol (podendo ser mono, di ou triacilgliceróis), além dos acilgliceróis, os óleos vegetais apresentam compostos minoritários. Os óleos vegetais brutos apresentam em sua composição cerca de 95% de triacilgliceróis e o

restante compostos como, fosfolipídios, ácidos graxos livres, metais (ferro, cobre, cálcio e magnésio), produtos de degradação dos ácidos graxos, esteróis, tocoferóis, carotenóides, hidrocarbonetos e ceras. Logo, torna-se necessário submeter o óleo bruto ao processo de refino (HUI, 1996; BATISTA, 2001; O'BRIEN, 2004; RODRIGUES, 2004).

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia longa, livres ou esterificados, constituindo os óleos e gorduras. Quando saturados possuem apenas ligações simples entre os carbonos com pouca reatividade química. Já os ácidos graxos insaturados, contêm uma ou mais ligações duplas na sua estrutura carbônica; são mais reativos e mais suscetíveis a termo-oxidação. Os ácidos graxos mais comumente encontrados nos óleos comestíveis apresentam cadeias de 16 a 18 átomos de carbono. Tanto a composição química como o grau de insaturação dos óleos vegetais varia conforme a espécie oleaginosa (MORETTO et al., 2002; GIESE, 1996; MARZULLO, 2007).

3.2.1 Óleo de pequi

De acordo com os dados da tabela brasileira de composição de alimentos - TACO (2006), a composição em ácidos graxos monoinsaturados no óleo de pequi (55,8%) é comparável ao óleo de canola (62,6%) e ao óleo de palma (40,1%) o que o torna uma fonte interessante em termos nutricionais.

Na Tabela 1, tem-se a composição em ácidos graxos do óleo obtido da polpa de pequi.

Tabela 1 - Composição em ácidos graxos do óleo da polpa de pequi.

Ácido graxo		Teor em (% massica)			
		Facioli & Gonçalves (1998)	Lima et al. (2007)	Miranda – Vilela et al. (2009)	Saraiva et al. (2010)
Palmítico	(C16:0)	40,2	35,17	41,78	34,18
Palmitoléico	(C16:1)	1,4	1,03	0,67	0,27
Esteárico	(C18:0)	2,3	2,25	1,28	1,73
Oléico	(C18:1)	53,9	55,87	54,28	55,79
Linoléico	(C18:2)	1,5	1,53	1,36	1,8
Linolênico	(C18:3)	0,7	0,45	0,51	N.I
Araquídico	(C20:0)	0,2	0,23	0,12	N.I

N.I – não informado

Tanto o óleo extraído da polpa (Tabela 1) quanto o da amêndoa do pequi apresentam predomínio de ácidos graxos insaturados. Na amêndoa predominam o ácido oléico (50,0 %) e palmítico (40,0%), e em menor quantidade o ácido linoléico (5,5 %), esteárico (2,0 %) e palmitoléico (1,2 %) (LIMA et al., 2007).

3.3 REFINO DE ÓLEOS VEGETAIS

O refino visa à remoção de impurezas indesejáveis do óleo bruto e tem como objetivo principal produzir óleo comestível de alta qualidade que ofereça resultados satisfatórios em todas as aplicações para o óleo. As principais impurezas estão presentes em níveis relativamente altos neste tipo de óleo, como por exemplo, os ácidos graxos livres, os fosfolipídios, diacilglicerois e os monoacilglicerois. E como compostos minoritários têm-se os tocoferóis, tocotrienóis, esteróis, ésteres de estanol, composto de cor e os produtos de decomposição do óleo (compostos polares, polímeros, aldeídos, cetonas entre outros) (GUPTA, 2007; ANVISA, 2005).

Nem todos os compostos minoritários presentes nos óleos brutos são indesejáveis. Os tocoferóis, tocotrienóis e esteróis apresentam função importante na proteção do óleo em relação à oxidação. Eles também fornecem valor nutracêutico ao óleo e aos alimentos utilizados com o mesmo. Logo é desejável a manutenção desses componentes nas etapas de branqueamento e desodorização do óleo em níveis elevados, pois os mesmos irão manter a estabilidade oxidativa do óleo (GUPTA, 2007).

O refino de óleos vegetais brutos envolve, de maneira geral, as etapas de degomagem, branqueamento, desacidificação e desodorização. A remoção dos ácidos graxos livres (desacidificação) é a etapa mais importante do processo de refino, pois o rendimento de óleo neutro nesta etapa apresenta um efeito significativo no custo do processo (Hamm, 1983).

Durante o processo de refino, os ácidos graxos livres (AGL) presentes nos óleos vegetais devem ser reduzidos a níveis estabelecidos pela legislação brasileira, a qual apresenta o valor máximo 0,3 % (expresso em ácido oléico) para óleo comestível (ANVISA, 2005).

Existem vários métodos de refino de óleo bruto, desde os métodos tradicionais (refino químico ou físico) ao método alternativo como a extração líquido – líquido. O refino químico é o processo industrial mais utilizado, sendo aplicado a óleos com baixa acidez e alto teor de fósforo, para óleos com acidez elevada, este tipo de refino não é econômico devido à perda causada pela saponificação do óleo neutro e pelo arraste mecânico de óleo neutro nas emulsões (HARTMAN, 1971). O mesmo consiste na utilização de soda cáustica para neutralização na etapa de desacidificação do óleo e faz uso de temperaturas que variam entre 50 a 90°C (O'BRIEN, 2004).

No refino químico há uma perda significativa de óleo devido à hidrólise de óleo neutro pela soda. Além disso, a perda de óleo neutro ocorre na forma ocluída, dentro dos sabões. Os sabões podem reter cerca de 50 % de seu peso de óleo neutro, reduzindo assim o rendimento/produção global de produto refinado (GINGRAS, 2000). Este processo pode remover de 10 a 20% dos tocoferóis presentes no óleo, sendo esta remoção provavelmente ocasionada pela formação de sabão (O'Brien, 1998).

O refino físico é outro método tradicional que consiste na remoção dos ácidos graxos livres por destilação a vácuo com injeção direta de vapor d'água. Os óleos devem ser previamente degomados e branqueados, sendo que a desodorização ocorre simultaneamente à desacidificação (HARTMAN, 1971).

O método se baseia na diferença considerável entre os pontos de ebulição dos ácidos graxos livres e dos acilgliceróis à pressão de operação, facilitando a remoção dos ácidos graxos com uma insignificante perda de óleo (HARTMAN, 1971).

O refino físico é utilizado em óleos que apresentam alta acidez e baixa concentração de fósforo. Este tipo de refino não apresenta as desvantagens do refino químico, tais como a grande perda de óleo neutro na “borra” e grande consumo de água na lavagem, no entanto em condições extremas de operação (altas temperaturas e baixas pressões), tem um impacto negativo na qualidade do produto final (ANTONIASSI et al., 1998).

A extração líquido-líquido vem sendo proposta como método alternativo para a desacidificação de óleos comestíveis, pois consome menos energia, é realizada à temperatura ambiente e pressão atmosférica, além de não utilizar soluções de NaOH, sendo uma alternativa para óleos brutos com conteúdo de ácidos graxos livres relativamente altos, os quais podem ter perdas significativas de óleo neutro no refino químico, ou quando os teores de fósforo ou a alta temperatura tornam-se inadequados para o refino físico, por gerarem produtos de decomposição indesejáveis. Estudo de extração líquido-líquido em colunas de discos rotativos perfurados (PRDC) foi realizado a fim de avaliar o processo de desacidificação no óleo de algodão, o qual mostrou-se viável, obtendo-se valores de acidez abaixo de 0,3 %, além de obter uma perda de óleo neutro menor que 4 % (REIPERT et al. 2005). Além deste, outros estudos avaliaram a desacidificação de diferentes óleos vegetais por extração líquido-líquido como Antoniassi (1996), Rodrigues (2004) Sá (2007) e Sanaiotti (2010).

Resinas de troca iônica podem ser utilizadas como complemento da extração líquido-líquido, permitindo separar na corrente de extrato os ácidos graxos livres extraídos pelo solvente utilizado na extração, de forma a recuperá-lo. Ambos os processos se complementam, pois atingem os mesmos objetivos de mínima demanda de energia e mínima perda de óleo neutro, além de potencialmente poderem reduzir a perda de nutracêuticos em alguns óleos que os contém, já que utilizam condições mais brandas de processo, quando comparados a métodos de desacidificação convencionais. Atualmente, tem-se estudado o processo de adsorção utilizando-se resina de adsorção polimérica como via alternativa na desacidificação de óleos vegetais (CREN, 2009).

3.4 RESINA DE TROCA IONICA

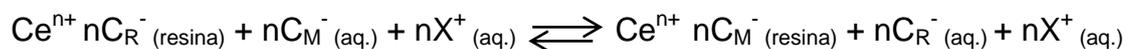
O termo “resina” se refere a uma estrutura complexa formada por unidades monoméricas constantes, ligadas em uma espécie de rede. Os feixes dessa rede

são interligados transversalmente por meio de um monômero bifuncional (ligações cruzadas, *cross-linking*), formando na maioria dos casos, uma esfera (*bead*) de tamanho padronizado (MARQUARDT & EIFLER-LIMA, 2001).

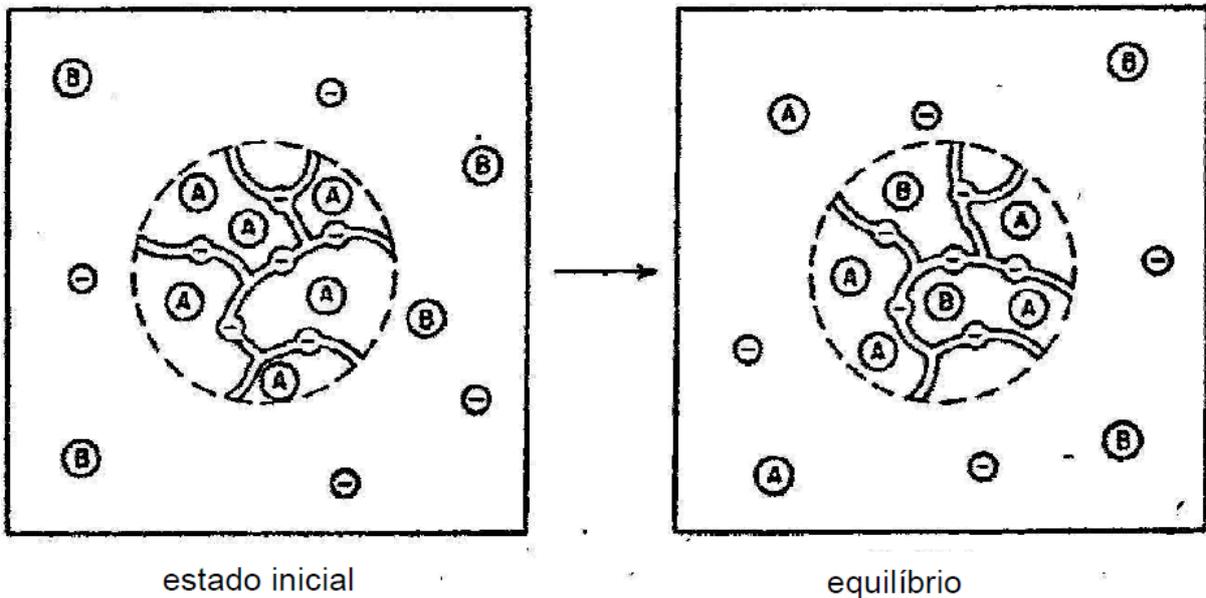
As resinas de troca iônica são polímeros de alta massa molecular que contêm grupos iônicos como parte integral da estrutura do polímero. As resinas obtidas por polimerização, como as resinas de poliestireno ou estireno-divinilbenzeno são as mais utilizadas em decorrência de possuírem uma maior durabilidade, alta capacidade, além de serem consideradas estáveis química e termicamente (DORFNER, 1991).

A troca iônica tem como base a lei da eletroneutralidade, ou seja, todo íon que é removido é na verdade substituído por uma quantidade equivalente de outra espécie iônica de mesmo sinal (KUNIN & MYERS, 1952).

De acordo com Cren (2009), a troca iônica pode ser estendida para o fenômeno que ocorre em uma estrutura insolúvel altamente interligada que contêm cargas negativas ou positivas não móveis (co-íons), às quais se ligam íons de carga oposta chamados contra-íons. Estes últimos são livres para se moverem, sendo que outros íons de mesmo sinal, podem ser substituídos pelos contra-íons originalmente ligados à estrutura da resina. Em estudo recente, a resina de troca iônica, a qual apresenta um determinado contra-íons (R) foi colocada em contato com uma solução contendo outro contra-íon (M) de mesma carga. Os contra íons R presentes na resina migraram para a solução e o contra-íon M da solução migraram para a resina até que o equilíbrio fosse atingido. Logo os dois tipos de contra íons estão presentes tanto nos poros da resina quanto na solução utilizada, mas não necessariamente nas mesmas concentrações. Abaixo tem-se a reação que ocorre no processo de troca iônica em resina aniônica:



Com o processo de troca iônica, os poros da resina estarão ocupados por contra-íons (Figura 4), mas também poderão estar contido o solvente e o soluto. Sendo que a entrada do solvente é caracterizada pelo processo de *swellig* (encharcamento) e a passagem do soluto para o trocador iônico é conhecida como adsorção física (HELFFERICH, 1962).



Ⓐ Ⓑ contra-íons, (-) co-íon.

Figura 4- Mecanismo de troca iônica.

Na Figura 4, um trocador catiônico contendo contra-íons A (estado inicial) é substituído na solução contendo íons B. Os contra-íons são redistribuídos por difusão até o equilíbrio ser alcançado.

As resinas são classificadas de acordo com a carga de seu contra-íon, troca catiônica ou troca aniônica, e na força iônica de ligação do íon (troca aniônica forte e troca aniônica fraca). A seguir são apresentados alguns exemplos de resina de troca iônica (CREN, 2009):

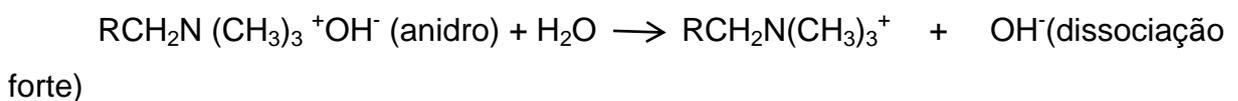
- ✓ Resina catiônica forte:



- ✓ Resina catiônica fraca



- ✓ Resina aniônica forte



- ✓ Resina aniônica fraca



As resinas podem ter diferentes estruturas como gel, macroporos, isoporos entre outros. Além de serem constituídas de distintos materiais como o acrílico - divinilbenzeno e o estireno – divinilbenzeno. O percentual de divinilbenzeno utilizado na síntese do material polimérico define o grau das ligações cruzadas. Essa rede tridimensional define as características físicas e influencia diretamente no processo de adsorção (CASTRO, 2002). De acordo com o grau das ligações cruzadas os suportes sólidos podem ser classificados como polímero-gel ou resina macro-reticulares (TEIXEIRA et al., 2004).

3.4.1 Utilização da resina iônica

A resina vem sendo estudada e empregada em diversas áreas e para diferentes aplicações.

Devido à evidência de que os polifenóis podem agir como potenciais antioxidantes, Coentrão (2005) avaliou novas fases estacionárias para o isolamento de polifenóis presentes em amostras de chocolate, utilizando três técnicas de isolamento entre elas a resina polimérica.

A separação cromatográfica de troca iônica tem sido empregada no método de purificação de proteínas, a separação ocorre de acordo com a carga das moléculas, é um método utilizado com muita efetividade pelas indústrias de bioquímica e farmacêutica para o escalonamento dos processos de isolamento de proteínas (GERBERDING & BYERS, 1998). Zuñiga et al. (2003) estudaram técnica de separação para a purificação de biomoléculas, tais como proteínas e enzimas, utilizando o método de separação cromatográfica.

Estudos foram realizados por Cren (2009) a fim de investigar a remoção de ácido graxo livre, utilizando a resina de troca iônica como material adsorvente, com o objetivo de utilizar esse processo na recuperação de solventes da extração líquido-líquido ou como método de refino direto de óleo bruto vegetal.

3.5 ADSORÇÃO

A adsorção pode ser definida como o processo no qual a molécula de uma substância se acumula em uma interface, ou ainda pode ser entendida como a

transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida para a superfície do adsorvente (DABROWSKI, 2001; CORNÉLIO et al., 2004).

Denomina-se adsorvente o sólido sobre o qual ocorre o fenômeno de adsorção e, adsorbato a espécie química retida pelo adsorvente. Assim, quando duas fases imiscíveis (sólido-líquido) são colocadas em contato, pode ocorrer de uma fase apresentar maior concentração do soluto na interfase do que em seu interior. A esta tendência de acúmulo de uma substância sobre a superfície de outra, dá-se o nome de adsorção (GREGS & SING, 1982; KIPLING, 1965).

De acordo com Antonio (2003), a adsorção é um processo espontâneo e caracterizado pela diminuição na energia livre superficial do sistema, conhecida como energia livre de Gibbs (ΔG). Por se tratar de um processo exotérmico, na maioria dos processos de adsorção, baseando-se na aplicação do princípio de *Le Chatelier*, um aumento de temperatura (introdução de calor no sistema) deve provavelmente diminuir a quantidade de material adsorvido (AROGUZ, 2005).

No processo de adsorção, as moléculas presentes na fase líquida movem-se para a zona interfacial devido a existência de forças atrativas não compensadas na superfície da fase sólida. As forças envolvidas na adsorção incluem as forças de van der Waals e interações eletrostáticas, que compreendem as interações de polarização, dipolo, etc (RUTHVEN, 1984).

O processo de adsorção poderá ser classificado como físico ou químico dependendo do tipo de força de interação.

A adsorção física, também denominada de adsorção de van der Waals, é causada por forças de interações entre as moléculas, ocorre a baixas temperaturas e as energias liberadas são relativamente baixas (DABROWSKI, 2001; TEIXEIRA et al., 2001). A adsorção química ou quimiossorção envolve interações específicas (ligação covalente) entre o adsorvente e o adsorbato com energia quase tão alta quanto à de formações de ligações químicas. A quimiossorção ocorre com formação de uma monocamada e é irreversível (DABROWSKI, 2001; TEIXEIRA et al., 2001).

A capacidade de adsorção de um material pode ser afetada por vários fatores, incluindo área da superfície, polaridade do adsorvente, estrutura, tamanho e distribuição dos poros (LIN et al., 2002). A adsorção vem sendo usada na recuperação, concentração, separação e purificação de compostos, que podem apresentar altos valores agregados. Este processo de separação tem sido empregado principalmente por se diferenciar dos demais em relação aos baixos

custos, pois não emprega a utilização de calor, ocorre em baixa pressão, necessita de tempos de operação relativamente curtos, apresenta possibilidades de reutilização do material adsorvente e não há transformações dos compostos desejados (GEANKOPLIS, 1993).

3.5.1 Adsorção em leito fixo

O processo de adsorção tem sido empregado em métodos de purificação e separação, existem dois processos de adsorção que podem ser utilizados a nível industrial, são eles: leito fixo e leito pulsado. O primeiro consiste na passagem de líquido em fluxo contínuo por uma coluna empacotada com uma massa fixa de adsorvente até atingir o equilíbrio. O segundo leito consiste no contato através de agitação de um adsorvente com baixa granulometria, com um fluido geralmente líquido (CIOLA, 1981). O processo de adsorção em colunas de leito fixo é o mais empregado entre os sistemas contínuos, pois apresenta como vantagens o pequeno espaço, a simples operação, a possibilidade de tratamento de grandes volumes de efluentes de forma contínua além da ampliação da escala de laboratório para a escala industrial (COSTA, 1998; VALDMAN et al., 2001).

Nas colunas de leito fixo, o desempenho dos adsorventes é realizado por meio da análise das curvas de concentração de efluente versus tempo (curvas de ruptura), as quais são dependentes da vazão, do equilíbrio de adsorção e dos efeitos de transferência de massa no leito (GEANKOPLIS, 1993).

Segundo os experimentos desenvolvidos por CREN (2009), o processo de adsorção em coluna de leito fixo até a obtenção da curva de ruptura ocorre do seguinte modo. A coluna de vidro é empacotada com a resina, em seguida faz-se a percolação de um fluido contendo o soluto que se deseja adsorver. No início do processo todo o soluto é adsorvido, sendo a sua concentração na saída praticamente nula. A saturação da resina tem início no topo do leito, local por onde a corrente líquida é alimentada, com o decorrer do tempo à saturação migra em direção ao fundo da coluna, por onde o líquido é retirado. A partir de certo tempo a resina começa a se aproximar de sua capacidade máxima de adsorção e o soluto que não foi adsorvido começa a sair no efluente (início da ruptura), sendo que a adsorção na coluna a partir desse ponto vai se tornando menos eficiente. Quando o ponto de ruptura é atingido, o fundo do leito ainda não chegou à saturação completa, sendo algum soluto adsorvido pela resina. A resina atinge a sua total saturação,

capacidade máxima de adsorção, quando o solvente passa diretamente através do leito e a concentração de soluto na saída torna-se igual à da entrada.

A obtenção da curva de ruptura em leito fixo (Figura 5) pode ser observada a seguir.

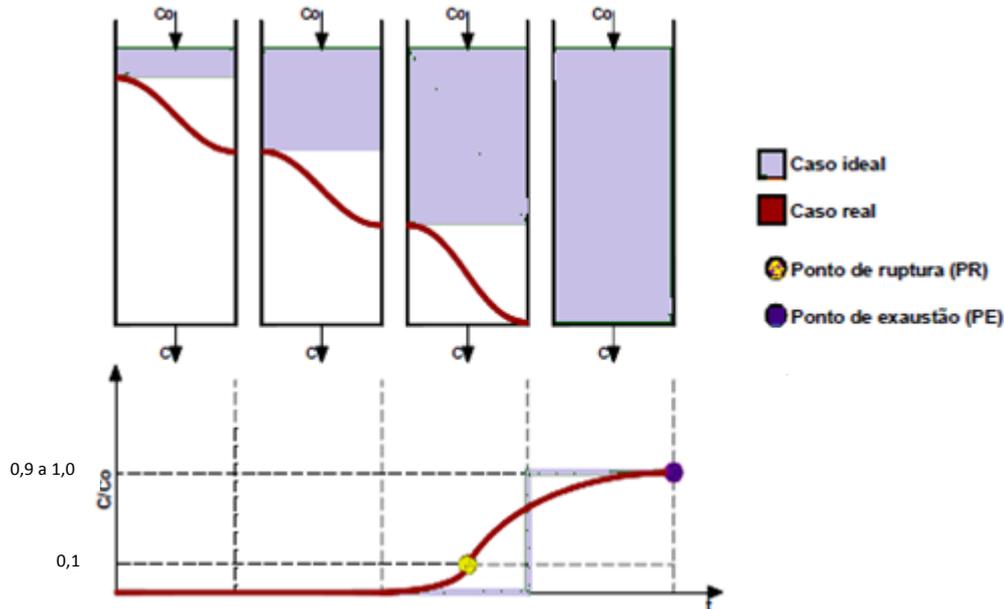


Figura 5 – Curva de ruptura em processo de adsorção do soluto por resina em leito fixo.

Fonte: SANHUEZA (2010).

A forma da curva na região de ruptura depende do equilíbrio, velocidade de troca iônica e das condições de operação. Logo quanto maior for a preferência do trocador iônico pelo íon da solução de alimentação, mais vertical será a curva (HELFFERICH, 1962).

O comportamento de troca em um leito fixo baseia-se na zona de transferência de massa (ZTM), sendo esta zona considerada como a porção do leito na qual o componente iônico presente na solução de alimentação é transferido para a fase sólida do sistema ocorrendo assim a troca iônica. Através do controle da concentração do efluente na saída da coluna, poderá ser observado o comportamento da zona de transferência de massa a partir da obtenção da curva de ruptura e será possível determinar a eficiência de recuperação do soluto e a eficiência de utilização do leito a partir dos pontos de ruptura e exaustão ou saturação (GEANKOPLIS, 1993).

A concentração de ruptura e concentração de saturação é determinada para caracterizar a curva de ruptura na qual se considera que a concentração de ruptura é representada por 10% da concentração de alimentação e a concentração de

exaustão de 90% a 100% da concentração de alimentação, neste ponto considera-se que os sítios ativos da resina estejam totalmente preenchidos. Quanto menor for o comprimento da zona de transferência de massa, mais próximo da idealidade o sistema se encontra, indicando uma maior eficiência de troca. A zona de transferência de massa depende da isoterma de equilíbrio, da vazão e das taxas de transferência e de massa intra e interpartícula (BELTER et al., 1988; CREN, 2009).

A capacidade de eficiência da coluna refere-se à quantidade de soluto adsorvido até o ponto de ruptura a qual é menor que a capacidade total da coluna. A capacidade total da coluna é dada pela capacidade de troca iônica do trocador iônico e pelo volume do leito. A capacidade de ruptura, em contraste, depende da natureza do processo e das condições de operação. A capacidade efetiva (capacidade total) utilizada da coluna até a saturação pode ser menor ou igual à capacidade total da coluna, uma vez que esta capacidade depende das características do trocador iônico, do leito fixo e das condições de operação do processo (CREN, 2009).

Na Figura 6, está apresentada uma curva de ruptura com as respectivas áreas. Através da análise destas áreas poderá ser obtida informação referente ao desempenho de operação da coluna, como a capacidade efetiva utilizada da coluna, que para uma dada concentração de entrada é igual à área acima da curva de ruptura ($A1 + A3$), a quantidade de soluto remanescente no efluente, que é igual à área abaixo da curva ($A2$) e a capacidade de ruptura da coluna que é representada pela área $A1$. SRIDHAR et al. (1994) definem 2 eficiências (Equações 1 e 2), com propósito de comparação a partir da curva de ruptura, são elas:

$$✓ \text{ Eficiência de recuperação do soluto (Er): } Er = A1 / (A1 + A2) \quad (\text{Eq. 1})$$

$$✓ \text{ Eficiência de utilização do leito (Ef): } Ef = A1 / (A1 + A3) \quad (\text{Eq. 2})$$

Sendo,

$A1$ = a capacidade utilizada da coluna ou de ruptura (área acima da curva até o ponto de ruptura definido como o instante t_b para o qual $C(t_b) / C_0 = 0,10$).

$A2$ = quantidade de soluto que sai no efluente refere-se à área abaixo da curva até o ponto de ruptura).

$A3$ = capacidade da coluna não utilizada (área acima da curva após a ruptura, até o instante t_f , correspondendo a $C(t_f) / C_0 \cong 1$).

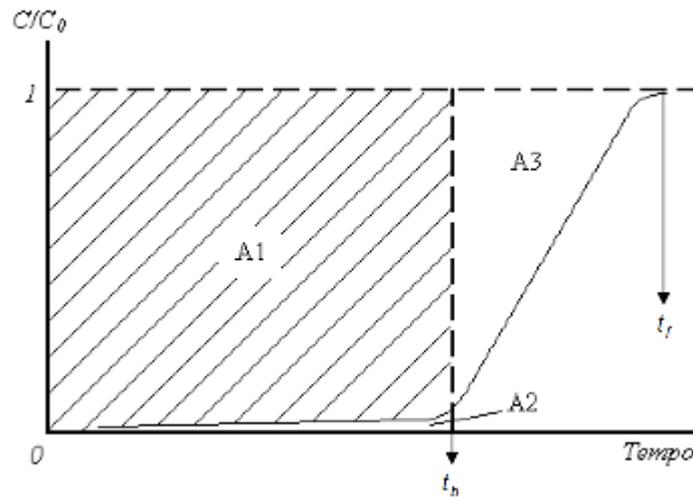


Figura 6 – Curva de ruptura com as áreas para obter os cálculos das eficiências.

Fonte: Cren (2009).

Após obter as áreas e sabendo a concentração inicial de solução (C_o g ácido/g solvente) e a de vazão mássica do solvente (V_j), as eficiências poderão ser calculadas de acordo com as equações abaixo (Equações 3 e 4).

$$E_r = \frac{V_j \cdot C_o \cdot \left(t_b - \int_0^{t_b} \frac{C(t)}{C_o} dt \right)}{V_j \cdot C_o \cdot t_b} = \frac{A1}{A1 + A2} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$E_f = \frac{V_j \cdot C_o \cdot \left(t_b - \int_0^{t_b} \frac{C(t)}{C_o} dt \right)}{V_j \cdot C_o \cdot \left(t_r - \int_0^{t_r} \frac{C(t)}{C_o} dt \right)} = \frac{A1}{A1 + A3} \quad (\text{Eq. 4})$$

Para se obter uma capacidade máxima da coluna, a curva deverá apresentar-se de forma vertical na região de ruptura, pois nesta posição a capacidade máxima da coluna utilizada eficientemente obtida é igual a capacidade efetiva utilizada na coluna. Sendo que nesta situação a eficiência de recuperação e a eficiência de utilização serão de 100% durante todo o processo de operação da coluna. Geralmente em sistemas reais esta situação não ocorre em virtude do processo de operação em coluna sofrer influências de fatores que poderão reduzir a eficiência (CREN, 2009).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

4.1.1 Óleo de pequi

O óleo de pequi utilizado foi proveniente das cidades de Brasília-DF, Imperatriz-MA e Santarém-PA, codificado em lotes DF, MA e PA, respectivamente. Os mesmos foram fornecidos pela empresa Naturais da Amazônia (Belém-PA). No decorrer dos experimentos de adsorção os lotes MA e PA foram utilizados individualmente e foi formado *blend* entre os lotes DF/PA e PA/MA, de acordo com a demanda de cada ensaio. A caracterização físico-química dos lotes foi realizada no laboratório de controle de qualidade da Companhia Refinadora da Amazônia-CRAE (Belém – PA). O processo de adsorção e as análises de controle do processo foram realizados no Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio (EXTRAE/DEA/UNICAMP) em Campinas-SP e as demais análises, no Laboratório de Medidas Físicas (LAMEFI/FEA/UFPA) em Belém-PA.

4.1.2 Material adsorvente

Como adsorvente utilizou-se a resina Amberlyst A26 OH adquirida na empresa Rohm and Hass, Brasil. A resina é do tipo aniônica forte, apresenta amônio quaternário $\text{RCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$, como grupo funcional e, uma matriz macroreticular de estireno-divinilbenzeno, com densidade de 657 g/L, tamanho de poro 290 Å, tamanho de partícula variando entre 0,56 – 0,70 mm e concentrações de sítios ativos >0,80 eq/L, dados fornecidos pelo fabricante.

4.1.3 Reagentes

Isopropanol (Synth), ácido oleico (Merck), ácido palmítico (Sigma), NaOH (Merck), etanol (Synth) e éter etílico (Ecibra).

4.1.4 Equipamentos

Banho termostático digital (modelo MA-184, Marconi, Brasil), banho termostático digital (modelo ET-184, Tecnal, Brasil), balança analítica eletrônica (modelo A200 S, Sartorius, Brasil), balança semi-analítica eletrônica (modelo AS2000, Marte, Brasil), termômetro digital (IncoTerm), titulador automático (modelo Titrando 808, Metrohm e software Tiamo), titulador Karl Fischer (modelo 701 Kf Titrino e 703 Ti Stand, Metrohm, Suíça) e bombas peristálticas digitais (modelo 7518-

00, Cole Parmer Masterflex, USA), estufa com circulação de ar (MARCONI, modelo MA 035, Brasil), HPLC (Shimadzu, LC-20AT)

4.1.5 Vidrarias

Para os ensaios do processo de adsorção utilizou-se as seguintes vidrarias: erlenmeyer de 3000 mL, coluna de vidro encamisada nas dimensões 66,5 cm x 4,5 cm (Ace Glass Inc.), béqueres de 40 mL, placas de petri, balão volumétrico de 500 mL, provetas de 10 mL e 250 mL e condensador.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Caracterização físico-química do óleo

- ✓ Ácidos graxos livres: de acordo com a metodologia descrita na AOCS Ca 5a - 40 (AOCS, 2005).
- ✓ Carotenoides totais: de acordo com o método descrito por SILVA et al.(2011).
- ✓ Tocoferol: conforme a metodologia descrito por SILVA et al.(2011).
- ✓ Composição em ácidos graxos: conforme metodologia AOCS Ce 1 – 62 (AOCS, 2005), com adaptações descritas por Rodrigues et al. (2010).
- ✓ Índice de iodo: método da AOCS Cd 1– 25 (AOCS, 2005).
- ✓ Índice de peróxido: método da AOCS Cd 8 – 53 (AOCS, 2005).
- ✓ Índice de saponificação: método descrito na AOCS Cd 3 -25 (AOCS, 2005).
- ✓ Ponto de fusão: método AOCS Cc 3 - 25 (AOCS, 2005).
- ✓ Teor de sólidos por Ressonância Magnética Nuclear (RMN): conforme metodologia AOCS Cd 16b-9 (AOCS, 2005).

4.2.2 Determinação da capacidade da resina

A determinação da capacidade da resina foi realizada para verificar a quantidade de ácido clorídrico (HCl) adsorvidos pelos sítios ativos presentes na resina. Neste trabalho os testes da capacidade do material adsorvente foi realizada de acordo com os métodos descritos por Cren (2009) e Rohm and Hass (1993).

Para o ensaio, utilizou-se uma coluna empacotada com 20 mL de resina previamente embebida em água e em seguida o leito foi alimentado com solução de HCl 0,1 N a vazão de 16 mL/min. Durante o escoamento coletou-se alíquotas em intervalos de tempo para o monitoramento do pH, até que o mesmo apresentasse valores próximos ao pH da solução de entrada. Após o pH apresentar-se constante, anotou-se os volumes de entrada e o de saída da solução de HCl, padronizou-se estas soluções e através de cálculos obteve-se a capacidade da resina.

Para avaliar diferentes tipos de condicionamentos da resina, visando não alterar sua capacidade e diminuir a quantidade de água presente na mesma foram testados quatro tipos distintos de condicionamento, descritos abaixo.

- ✓ Condicionamento 1- Resina originalmente empacotada e lavada na coluna com isopropanol (5 vezes o volume leito) utilizando uma de vazão de 2 volumes leito por hora.
- ✓ Condicionamento 2- Resina previamente embebida em água destilada (4 vezes o volume da resina) e em seguida lavada por quatro dias com etanol anidro (4 vezes o volume da resina) e um dia com o isopropanol;
- ✓ Condicionamento 3- Resina condicionada quatro dias com etanol (3 vezes o volume da resina) e um dia com o isopropanol;
- ✓ Condicionamento 4- Resina seca a 100 °C por 8 horas, lavada 4 dias com etanol anidro (3 vezes o volume da resina) e posteriormente condicionada e um dia com isopropanol (3 vezes o volume da resina);
- ✓ Condicionamento 5- Resina embebida em água destilada (4 vezes o volume da resina) por 24 horas.

Para os condicionamentos a solução foi trocada a cada 24 horas, com exceção do primeiro teste, o volume utilizado de solvente foi 3 vezes o volume da resina.

4.2.3 Procedimentos do experimento

Foram realizados onze experimentos com ampla faixa de acidez e de vazão pré-estabelecidos no planejamento experimental, a fim de verificar o comportamento do processo de adsorção no óleo de pequi. Para simular um óleo com diferentes intervalos de acidez, foram adicionados ácidos graxos comerciais (oleico e palmítico)

presentes em maior concentração no óleo original. Optou-se por utilizar os ácidos graxos oléico e palmítico, pois segundo a literatura estes são os principais ácidos encontrados no óleo de pequi.

Para o início dos experimentos os sítios presentes na resina foram ativados, utilizando o solvente isopropanol, o qual foi percolado no leito fixo empacotado com 150 mL de resina a uma vazão de 2 mL/min. A ativação dos sítios foi feita para reduzir a quantidade de água presente na resina e com isso reduzir a interferência da mesma no processo. Seguido desta etapa, preparou-se a solução de alimentação (miscela) na proporção de 1:1 (óleo de pequi + ácido oleico + ácido palmítico/isopropanol) que foi utilizada em cada experimento. A quantidade de miscela utilizada em cada experimento foi calculada por balanço de massa (Equações 5 e 6), perfazendo volumes que variaram de 1000 à 4000 mL. Após o preparo da miscela a mesma foi submetida à temperatura de 40°C para garantir sua homogeneização. Por fim a amostra foi bombeada para o leito fixo através de bomba peristáltica para que ocorresse a reação de adsorção quando a mesma entrasse em contato com a resina.

$$M_{\text{óleo total}} = M_{\text{óleo bruto}} + M_{\text{ácido adicionado}} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$M_{\text{óleo total}} \times \text{AGL}_{\text{final}} = M_{\text{óleo bruto}} \times \text{AGL}_{\text{inicial}} + M_{\text{ácido adicionado}} \quad (\text{Eq. 6})$$

O processo de adsorção (Figura 7) ocorreu da seguinte forma: a solução de alimentação (miscela) foi bombeada para o trocador de calor, utilizado para manter a temperatura fixada da miscela (40°C), seguindo até a coluna empacotada com a resina imersa em isopropanol. Neste momento o processo de adsorção é iniciado, onde uma molécula de ácido graxo livre é adsorvida por um sítio ativo presente na resina e uma molécula de água gerada é liberada na solução de saída. No início do processo todo o soluto é adsorvido, sendo a sua concentração na saída praticamente nula. Com o tempo a resina começa a se aproximar de sua capacidade máxima de adsorção e o soluto que não foi adsorvido começa a sair no efluente (início da ruptura). A resina atinge sua total saturação (capacidade máxima de adsorção) quando os ácidos graxos livres passam diretamente para a solução de saída. Uma segunda bomba controlou a vazão da solução de saída no leito, esta solução de saída foi coletada em intervalos de tempo, até que a resina alcançasse o seu ponto de saturação. Estas amostras coletadas foram submetidas às análises descritas no item 4.2.4 e 4.2.5.

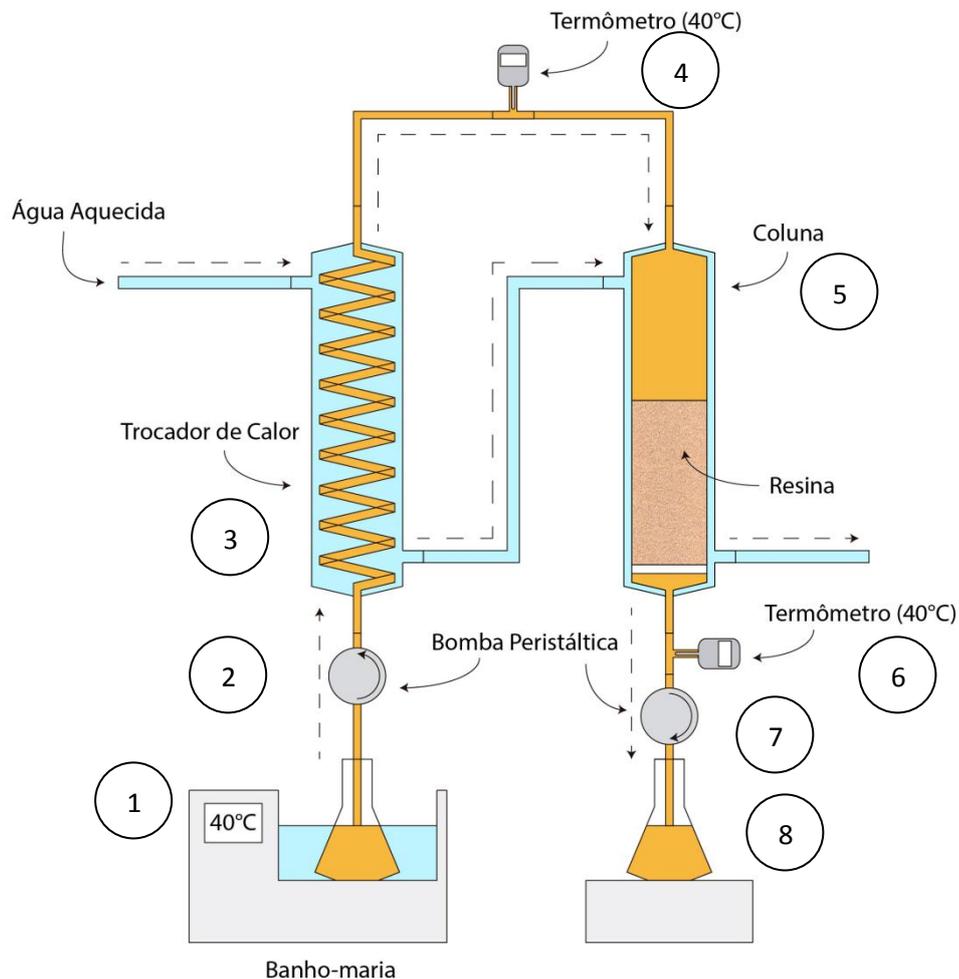


Figura 7 – Esquema do processo de adsorção do óleo de pequi.

No início do processo tem-se a solução de alimentação (1) composta pela miscela (óleo de pequi, ácido oléico, ácido palmítico e isopropanol); 2 e 7 representam as bombas peristálticas responsáveis pelo controle da de vazão das soluções de alimentação e de saída; 3 representa o trocador de calor utilizado para manter a temperatura da solução (40°C); 4 e 6 representam o controle da temperatura na entrada e saída da coluna; 5 representa o leito fixo empacotado por resina aniônica embebida em isopropanol; 8 representa a solução de saída.

4.2.4 Análises de controle do processo

A miscela (óleo, ácido e solvente) obtida após o processo de adsorção foi submetida às seguintes análises.

✓ Ácidos graxos livres:

A porcentagem de ácidos graxos livre foi determinada por titulação com hidróxido de sódio, a partir da metodologia AOCS Ca 5a – 40 (2005). A quantidade de ácido graxo foi expressa em teor de ácido oleico. A porcentagem em ácidos graxos livres foi obtida através da Equação 7.

$$\% \text{ AGL (base oléico)} = \frac{(V_{\text{NaOH}} - B) \times M \times Mm}{10 \times m_{\text{óleo}}} \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde:

V_{NaOH} – volume utilizado para neutralizar a amostra (mL)

B – branco da solução éter/etanol (1:1) (mL)

M – molaridade da solução de NaOH (mol/L)

Mm – massa molar do ácido oléico (g/mol)

- ✓ Umidade na solução: o método de Karl Fisher, metodologia AOCS Ca 2e-84 (AOCS, 2005).
- ✓ Teor de solvente: o teor de solvente foi determinado na solução inicial e nas amostras coletadas durante o processo. As amostras foram pesadas em placa de petri e levadas a estufa com circulação de ar forçado a 100 °C até peso constante. A porcentagem de solvente foi obtido através da Equação 8.

$$\text{Teor de solvente (\%)} = \frac{m_{\text{amostra i}} - m_{\text{amostra f}}}{m_{\text{amostra i}}} \quad (\text{Eq. 8})$$

Onde:

$m_{\text{amostra i}}$ = massa inicial da amostra

$m_{\text{amostra f}}$ = massa final da amostra

✓ Teor de óleo

Foi determinado para verificar se o óleo estava sendo adsorvido na resina. Analisou-se a solução inicial e as alíquotas recolhidas da solução de saída. Comparando-se o teor de óleo inicial e os finais pode-se ter a porcentagem de óleo adsorvido pela resina. Este valor foi calculado por diferença dos valores de teor solvente e AGL (Equação 9).

$$\text{Teor de óleo (\%)} = 100 - (\text{teor de solvente} + \text{AGL}) \quad (\text{Eq. 9})$$

4.2.5 Avaliação da estabilidade do óleo pós-processo.

As amostras coletadas até o ponto de ruptura do processo de adsorção no leito foram divididas em duas partes. Uma parte foi utilizada para as análises citadas anteriormente conforme o item 4.2.4 e a outra parte da amostra foi saturada com nitrogênio e armazenada em freezer (-18°C) para posterior análise de acidez, de acordo com método citado no item 4.2.1, a fim de verificar se a acidez obtida na amostra coletada no decorrer do processo de adsorção foi mantida durante o armazenamento.

Antes de realizar a análise de acidez nas amostras, foi preciso evaporar o solvente contido na mesma, logo foram realizados testes de evaporação (tempo e temperatura) do solvente simulando uma miscela padrão (óleo de soja e isopropanol) em diferentes concentrações para verificar a melhor condição a ser utilizada.

4.2.6 Planejamento experimental

As condições utilizadas no presente estudo foram obtidas na literatura, em função da acidez presente no óleo de pequi ser baixa, optou-se por simular condições de acidez nos intervalos de 2 a 8 %, visando avaliar o processo de adsorção uma vez que as matrizes amazônicas apresentam grande variação de acidez decorrente do processo de obtenção, armazenamento, entre outros. As curvas de ruptura foram utilizadas para os cálculos da eficiência de remoção do soluto (E_r) e eficiência de utilização da resina (E_f), os quais foram tratados através de um planejamento composto central rotacional (DCCR) completo (2^2), utilizando como parâmetros a vazão de alimentação e o teor de ácido graxo livre na solução de alimentação (Tabela 2), variando em cinco diferentes níveis, totalizando onze ensaios (Tabela 3).

Tabela 2 - Parâmetros utilizados no processo de adsorção.

Parâmetros experimentais	Níveis				
	-1,41	-1	0	1	1,41
Teor de AGL (%) (X_1)	2,18	3,0	5,0	7,0	7,82
Vazão da solução de saída (mL/min) (X_2)	3,18	4,0	6,0	8,0	8,82

Na Tabela 3 têm-se as condições codificadas utilizados nos experimentos para cada ensaio.

Tabela 3 – Matriz do planejamento experimental (DCCR).

Ensaio	Variáveis codificadas	
	X ₁	X ₂
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	-1,41	0
6	1,41	0
7	0	-1,41
8	0	1,41
9*	0	0
10*	0	0
11*	0	0

*refere-se ao ponto central.

5 RESULTADOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE PEQUI

As amostras dos lotes utilizados apresentaram diferenças entre si, no aspecto, coloração, odor e estado físico. As amostras dos lotes DF e PA apresentaram cor (amarelo avermelhado e amarelo alaranjado, respectivamente) e estado físico (sólido) característicos do óleo de pequi, porém observou-se odor de ranço no lote PA. O lote MA apresentou coloração amarelo claro, impurezas sólidas, odor diferenciado dos lotes DF e PA e à temperatura ambiente apresentava-se líquido, diferenciando-se dos demais lotes.

Os resultados foram analisados quanto à variância e suas médias analisadas pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade. As análises foram feitas através do *software* Statistica 7.0.

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados das análises físico-químicas realizadas nos lotes estudados.

Tabela 4 - Caracterização físico-química do óleo de pequi.

Análises	Unidade	Lote DF*	Lote MA*	Lote PA*
Ácidos graxos livres	(% ácido oleico)	2,03 ^b ± 0,02	0,56 ^c ± 0,01	4,99 ^a ± 0,01
Índice de Peróxido	(meq/kg)	36,64 ^a ± 0,19	2,19 ^c ± 0,18	32,67 ^b ± 0,41
Índice de Iodo	(gl/100g)	48,76 ^a ± 1,85	62,89 ^b ± 0,21	48,36 ^a ± 0,13
Índice de saponificação	(mg KOH/g)	193,63 ^a ± 0,36	194,20 ^a ± 0,69	183,01 ^b ± 0,49
Ponto de Fusão	(°C)	21,9 ^b ± 0,20	0,8 ^c ± 0,10	26,23 ^a ± 0,15

*Médias (n=3) seguidas de letra distintas na linha diferem entre si ($\alpha < 5\%$) pelo Teste de Tukey.

A variação observada nas características entre os lotes pode ser explicada pelas diferenças climáticas, fertilidade, características botânicas, aspectos ambientais tais como solo, clima e condições utilizadas durante o processamento do fruto para a obtenção do óleo. Segundo Rodrigues (2005), o ciclo vital do pequi é caracterizado por muitas variações fisiológicas, físicas, físico-químicas e químicas.

O índice de acidez é um importante parâmetro de avaliação do estado de conservação de óleos. O processo de decomposição da matéria-prima se dá através

de reações como a hidrólise e a oxidação. Logo se faz necessário submeter as amostras a este tipo de análise. Os ácidos graxos livres encontrados para os lotes DF, MA e PA foram de 2,03, 0,56 e 4,99 %, respectivamente. De acordo com Codex Alimentarius (1999) o valor de acidez para óleo bruto não deve exceder 2 %, expresso em base oléica. O primeiro e o segundo lotes estão em conformidade com o Codex, o terceiro lote apresentou alta acidez, podendo este ser um indício de rancidez no óleo pois, esta é quase sempre acompanhada da formação de ácidos graxos livres. Para alimentos esse tipo de análise não é adequado pois, poderá interferir na qualidade do produto, aspectos sensoriais dentre outros. Santos et al. (2010) encontraram valor inferior aos lotes DF e PA, de 1,62 % para o pequi. O lote MA apresentou baixa acidez (0,56 %), valor este comparado a óleos refinados. Através da análise estatística observa-se que houve diferença entre os três lotes.

Os lotes DF e PA foram os que apresentaram o maior valor de acidez. Dependendo da finalidade de utilização, o mesmo deverá passar pelo processo de desacidificação, para a obtenção de um produto que seja atrativo, livre de substâncias indesejáveis e resistente a oxidação, por exemplo. Os métodos tradicionais por exemplo, causam perdas de componentes desejáveis ao óleo, como os tocoferóis, logo se faz necessário a utilização de métodos alternativos a fim de reduzir essas perdas.

Em relação ao índice de peróxido, houve diferença estatística entre os lotes estudados. Os valores encontrados para os lotes DF (36,64 meq/kg) e PA (32,67 meq/kg) foi superior ao estabelecido pela RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005, que determina para óleos prensados a frios e não refinados o máximo de 15 meq/kg, já o lote MA está de acordo com a legislação cujo valor foi de 2,19 meq/kg. Através desta análise foi observado elevado estado de degradação dos óleos (lote DF e PA), sendo possivelmente explicado pelas condições muitas vezes inadequadas do preparo da amostra, antes do processo de extração do óleo. Porém, este valor foi menor que o reportado por Aquino et al. (2009), que ao avaliar o efeito do método e do tempo de secagem no óleo de pequi obteve para amostras secas em sol por 4 e 12 horas, valores de 47,17 e 45,45 meq/kg, respectivamente. Apesar do índice de peróxido encontrado no óleo de pequi ser alto, o mesmo pode ser utilizado para outras finalidades como indústrias farmacêuticas e cosméticas.

Para o índice de iodo, que está relacionado com o grau de insaturação do óleo, observou-se no lote MA (62,89 gl /100g) o maior índice, seguido do lote DF

(48,76 gl/100g) e do lote PA (48,36 gl/100g). Os resultados obtidos estão de acordo com os valores reportados por Facioli e Gonçalves (1998), (50 gl/100g) e por Mariano et al. (2009), (49,13 gl/100g). Mendonça et. al. (2008) explanam que esta análise proporciona uma medida do grau de insaturação das gorduras. Por essa razão, quanto maior a insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo e, conseqüentemente, maior será o índice de iodo. A variação na quantidade de insaturações entre os lotes de óleo de pequi também pode ser verificada nos valores obtidos na análise de ponto de fusão, pois quanto maior o índice de iodo menor é o ponto de fusão. Os lotes DF e PA não diferiram entre si, porém ambos diferiram estatisticamente do lote MA. White (2007) ao estudar os óleos de soja, oliva e girassol, obteve valores relativamente elevados de índice de iodo em relação aos lotes estudados, 125-138; 76-90 e 85-93 gl/100g, respectivamente, a quantidade de iodo esta diretamente relacionada com a quantidade de ácidos graxos insaturados presentes na composição dos mesmos.

De acordo com Riberio e Seravalli (2004), o índice de saponificação pode estabelecer o grau de deterioração e estabilidade, além de verificar quando as propriedades dos óleos estão de acordo com as especificações. Ao comparar o índice de saponificação entre os lotes DF, MA e PA (193,63; 194,20; 183,01 mg KOH/g, respectivamente) observou-se que não houve diferença estatística deste resultados entre os lotes DF e MA, porém estes diferiram estatisticamente do lote PA. Os valores descritos acima estão de acordo com os valores citados por Facioli e Gonçalves (1998) (200 mg/KOH) e por Mariano et al. (2009) (184,40 mg/KOH).

O ponto de fusão do óleo de pequi para os lotes DF e PA foi de 21,9 °C e 26,2 °C, respectivamente. Estes valores eram esperados pois, através do perfil de ácidos graxos observou-se em sua composição cerca de 40 % de ácidos saturados. Enquanto que para o lote MA, o ponto de fusão foi bem menor, devido o mesmo apresentar em maior quantidade ácidos graxos insaturados.

Além das análises mostradas na Tabela 4, foi realizada a análise para as curvas de sólidos que é comentada a seguir:

No lote MA não foi observado sólidos em nenhuma condição de temperatura estudada (10 a 35 °C), isto deve ter ocorrido pelo fato do óleo de pequi apresentar em sua composição a maior quantidade de ácidos graxos insaturados, fazendo com que o mesmo se apresente na forma líquida à temperatura ambiente. A 10 °C, os lotes DF e PA apresentaram quantidades expressivas de sólidos (58 e 67 %,

respectivamente). A 20°C observou-se uma redução no teor de sólidos para os mesmos lotes (2 e 26 %, respectivamente), no entanto a redução no lote DF foi bem mais expressiva que do lote PA. Este comportamento era esperado, pois estas amostras apresentaram ponto de fusão próximo a esta condição (25 °C). A 25 °C houve a presença de sólidos apenas no lote PA .

5.2 COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DOS ÓLEOS VEGETAIS.

Na Tabela 5, encontram-se os resultados da composição de ácidos graxos presentes nos três lotes estudados. O óleo de pequi apresentou predominância de ácidos graxos insaturados, conforme observado anteriormente pelo índice de iodo.

Tabela 5 - Análise do perfil de ácidos graxos do óleo de pequi.

Ácidos graxos (% massa)	Óleo de pequi DF	Óleo de pequi MA	Óleo de pequi PA
C8: 0	0,01	0,01	0,01
C12: 0	0,09	0,00	0,01
C14: 0	0,22	0,07	0,05
C15: 0	0,00	0,00	0,00
C16: 0	38,00	16,97	43,18
C16: 1	0,82	0,15	0,64
C17: 0	0,08	0,08	0,04
C18: 0	2,38	3,82	1,84
C18: 1	55,71	29,51	51,91
C18: 2	2,00	44,14	1,96
C18: 3	0,19	0,00	0,09
C20: 0	0,44	5,18	0,28
C22: 0	0,0	0,02	0,0
Total	100	100	100
Saturados	41,26	26,18	45,41
Monoinsaturados	56,53	29,66	52,55
Polinsaturados	2,19	44,14	2,05

Os principais ácidos graxos encontrados para os três lotes foram oléico (29 a 56 %) e palmítico (17 a 43 %), porém o lote MA apresentou também quantidade considerável de ácido linoléico (44 %). O percentual de ácido oléico encontrado nos lotes DF e PA é semelhante aos encontrados no óleo de pequi por Lima et al. (2007) com 55,87 % e por Saraiva et al. (2010) com 55,8 %. Gee (2007) reportou valor inferior de ácido oléico na palma, de 41,2 %, estudos relatam o benefício desse ácido na saúde, tendo demonstrado efeitos cardioprotetores (DUBOIS et al., 2007).

Facioli & Gonçalves (1998) e Miranda-Vilela et al. (2009) ao estudarem o óleo de pequi, encontraram aproximadamente 40 e 42 % de ácido palmítico, este valor esta de acordo com os lotes DF e PA. A concentração deste ácido no óleo de pequi é semelhante ao encontrado no óleo de palma, com cerca de 40 % (GUNSTONE 2005). O conteúdo de ácido linoléico, referente ao lote MA foi reportado por White (2008) no óleo de soja, com 53 % e no óleo de algodão, com 57 %.

A identificação dos carotenoides e dos tocoferóis foi gerada a partir do embasamento dos tempos de retenção dos padrões comerciais das mesmas. O teor de próvitamina A presente no lote DF (Apêndice B) e teores de vitamina E (Apêndices A, C, D e E) contidos nos óleos provenientes dos três lotes estudados estão apresentados na Tabela 6. Observa-se que o nível de vitamina E variaram amplamente entre as amostras, de 6 a 2250 mg/kg.

Tabela 6 – Teores de provitamina A e vitamina E no óleo de pequi.

	Lote DF*	Lote MA*	Lote PA*
Carotenoides (mg/kg)	299,4 ± 0,5	N.A	N.A
Tocoferóis (mg/kg)			
α tocoferol	49,5 ^b ± 0,4	55,2 ^a ± 0,0	46,0 ^c ± 0,1
α tocotrienol	56,4 ± 0,3	N.D	N.D
γ tocoferol	N.D	2250,7 ^a ± 10,5	298,7 ^b ± 4,0
δ tocoferol	6,0 ^c ± 0,4	184,7 ^a ± 0,3	18,0 ^b ± 0,2
δ tocotrienol	N.D	N.D	17,9 ± 1,4
Total Tocoferol	111,9	2490,6	380,3

*Médias (n=3) seguidas de letra distintas na linha diferem entre si ($\alpha < 5\%$) pelo Teste de Tukey; N.D – isômero não detectado. N.A – não analisado.

O lote DF apresentou teor de carotenoides de 299,4 mg/kg. Ferreira et al. (2011) encontraram valores próximos a este, cerca de 275 mg/kg para o óleo de

pequi. Esta substância apresenta funções e ações biológicas importantes para a saúde como imunomodulação e redução do risco de contrair doenças crônicas degenerativas, como câncer, doenças cardiovasculares, catarata e degeneração macular relacionada à idade (GAZIANO e HENNEKENS, 1993; OLSON, 1999; PADULA et al. 2006).

Em relação aos tocoferóis, o lote MA foi o que apresentou a maior concentração destes (2490,6 mg/kg), seguido do PA (380,3 mg/kg) e DF (111,9 mg/kg). Lins (2006), ao estudar o valor de tocoferol na polpa dos frutos de umari, obteve 158,49 mg/g de tocoferóis valor esse superior ao lote DF e inferior aos lotes PA e MA. A importância dessa vitamina para as frutas está relacionada à propriedade de proteção dos lipídios insaturados contra a oxidação permitindo sua conservação. De maneira semelhante à vitamina E, age no corpo humano inibindo as ação dos radicais livres sobre as células dos organismos.

Guinazi et al. (2009), ao investigar a concentração dos isômeros de vitamina E no óleo de canola e o óleo de soja, detectou os seguintes isômeros: α tocoferol (183,93 e 121,40 mg/kg), γ tocoferol (390,24 e 642,73 mg/kg) e δ tocoferol (11,90 e 225,72 mg/kg).

Os valores encontrados para α tocoferol nos óleos de canola e soja foram superiores aos encontrados nos lotes de pequi; para o γ tocoferol, o valor encontrado no lote PA foi próximo para a canola e no lote MA foi relativamente superior aos encontrados para os óleos de soja e canola. O conteúdo de δ tocoferol encontrado nos óleos de canola foi inferior aos lotes MA e PA, porém superior ao lote DF e no óleo de soja, este se apresentou superior para os três lotes. Através do teste estatístico, observou-se diferenças significativas entre os três lotes, para todos os isômeros estudados.

Vale ressaltar que não há estudos na literatura que relatem a presença de tocoferóis e tocotrienóis em óleo de pequi. No entanto, a presença desses compostos no pequi é de suma importância visto que há relatos na literatura que mostram os benefícios desses compostos para a saúde humana e também para a indústria alimentícia. Segundo Lampi et al. (2002), os tocoferóis e os tocotrienóis além de atuarem como vitamina e antioxidante em seres vivos, são importantes aditivos antioxidantes na indústria de alimentos, nas quais melhoram a estocagem e a estabilidade de muitos materiais contendo gorduras.

5.3 DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DA RESINA

Na Tabela 7, são apresentados os resultados das capacidades encontradas para a resina condicionada conforme descrito no item 4.2.2. Verificou-se que os valores de capacidade obtidos ficaram próximos ao valor especificado pelo fabricante ($\geq 0,8$ eq/L). Como os diferentes tratamentos aplicados à resina não reduziram a sua capacidade, optou-se no estudo em utilizar o condicionamento 1 pois é o tratamento que demandaria menos tempo.

Tabela 7 - Capacidade da resina em diferentes condicionamentos.

Condicionamento	Capacidade (eq/L)
1**	0,82
2**	0,80
3**	0,85
4**	1,003
5*	0,95

*Manual da Rohm and Hass (1993); ** Método descrito por CREN (2009).

5.4 OBTENÇÕES DAS CURVAS DE RUPTURA DO PROCESSO

Na Figura 8, tem-se o comportamento típico de uma curva de ruptura e alguns ensaios de adsorção realizados no decorrer deste trabalho. Todas as curvas estão apresentadas no Apêndice G, onde se tem os valores obtidos de $C(t)/C_0$ em função do tempo para cada ensaio do planejamento. A curva de ruptura é caracterizada por duas concentrações, a concentração de ruptura (ponto de ruptura) e a concentração de exaustão (ponto de saturação). Sendo estas concentrações arbitrárias e normalmente considera-se que a primeira concentração seja de 10 % da concentração de alimentação e a segunda concentração entre 90 % e 100 % da concentração de alimentação.

A Figura 9 apresenta o ponto de ruptura e a saturação de uma curva teórica para ilustrar os pontos (ruptura e saturação) obtidos no presente estudo. Considerou-se como ponto de ruptura

Observou-se comportamento distinto entre os pontos de ruptura e saturação das curvas obtidas. Os ensaios 4 (7,15 % em teor de AGL e 8 mL/min de vazão) e 8 (4,85 % em teor de AGL e 8,8 mL/min de vazão) alcançaram estes pontos em menor tempo. Nestes casos, as vazões utilizadas nos experimentos foram

superiores aos valores correspondentes ao ponto central. A alta concentração de ácidos graxos utilizada nestes ensaios fez com que os sítios presentes na resina fossem saturados mais rapidamente. Além disto, a vazão tem grande influência no processo de adsorção, pois o pouco tempo de contato do ácido graxo livre com a resina, pode interferir na troca iônica, fazendo com que a mesma não ocorra de forma eficiente.

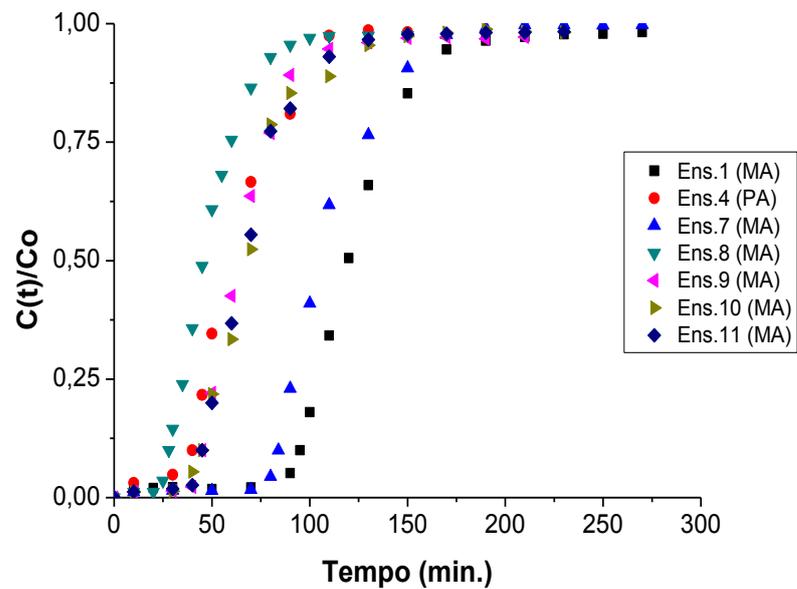


Figura 8 - Curvas de ruptura para os ensaios.

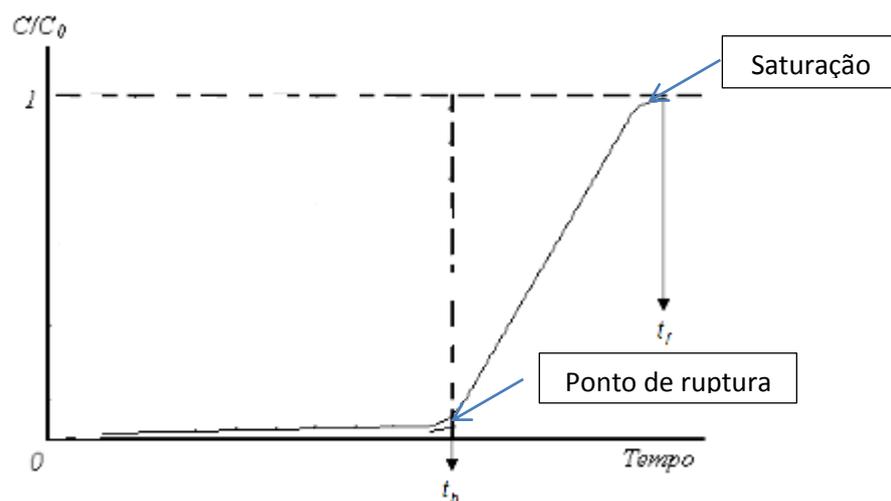


Figura 9 - Curva de ruptura teórica.

Os ensaios 1 (3,11 % em teor de AGL e 4 mL/min) e 7 (4,66 % em teor de AGL e 3,2 mL/min) obtiveram tempos de ruptura e saturação mais longos em relação aos outros ensaios, sendo este comportamento influenciado pela baixa de vazão utilizada nos ensaios. Nestas condições de estudo (acidez igual ou menor que o ponto central e baixas vazões) os sítios presentes na resina tiveram maior tempo de contato com os ácidos graxos livres contidos no óleo. Cren (2009) ao estudar as curvas de ruptura para a remoção de ácidos graxos livres contidos em óleo vegetal através de resina de troca iônica obteve comportamento semelhante quando utilizou baixa vazão. Hamdaoui (2008) obteve tempos de ruptura e saturação mais longos quando estudou a remoção de cobre a partir de soluções aquosas utilizando resina iônica em leito fixo.

Para o presente estudo utilizou-se óleo de pequi proveniente de três localidades distintas, em decorrência da dificuldade de se obter amostras de óleo em grande quantidade. Porém, apesar do óleo apresentar características físico-químicas diferentes entre os lotes, não houve grandes impactos sobre as curvas de ruptura apresentados em relação à utilização desses lotes.

Na Figura 10, estão apresentadas as curvas de ruptura dos pontos centrais. Os ensaios 9 (4,66 % em teor de AGL e 6 mL/min de vazão) 10 (4,92 % em teor de AGL e 6 mL/min de vazão) e 11 (4,93 % em teor de AGL e 6 mL/min de vazão) referentes ao ponto central obtiveram tempos de ruptura e saturação próximos entre si, observa-se boa repetibilidade entre os ensaios o que permite concluir que os ensaios foram conduzidos de forma satisfatória.

Com a construção das curvas de ruptura através dos valores obtidos na análise de teor de AGL, foram calculadas as áreas através do *software* Origin e posteriormente as eficiências (respostas) obtidas no processo pelas Equações 3 e 4. No Apêndice L, tem-se os dados da concentração inicial e final ($C(t)/C_0$) em função do tempo para os 11 ensaios.

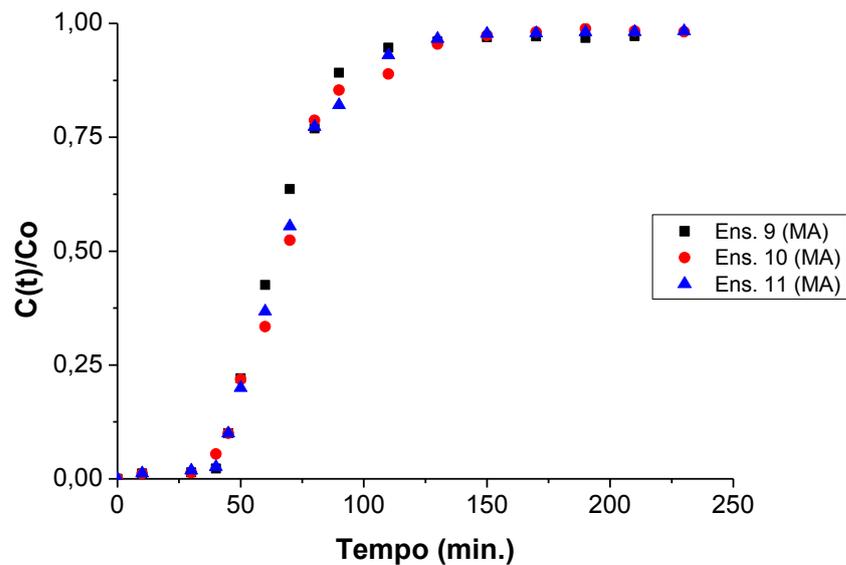


Figura 10 - Curvas de ruptura dos pontos centrais (5 % em teor de AGL, 6 mL/min).

5.5 DADOS DAS EFICIÊNCIAS PARA OS ENSAIOS

Na Tabela 8, estão apresentados os teores de AGL nas condições teóricas, experimentais e na saída do processo de adsorção, bem como os tempos de ruptura e saturação e as respostas obtidas para cada ensaio realizado.

Em média, obteve-se uma boa eficiência de remoção do soluto (E_r) para os onze ensaios, cujo intervalo variou entre 97 - 98 %, mostrando que o processo de desacidificação por resina de troca iônica é bastante eficiente para a remoção de ácidos graxos em óleos vegetais brutos.

Para a eficiência de utilização do leito (E_f), observou-se uma variação entre as diferentes condições utilizadas nos ensaios, entre 54 e 77 %. A maior resposta obtida foi de 77 %, quando se utilizou a menor vazão do planejamento (3,2 mL/min), dados referente ao ensaio 07. Enquanto que a menor eficiência de utilização obtida (54,7 %) ocorreu na maior vazão (8,8 mL/min) logo conclui-se que, quanto maior a vazão utilizada no processo de estudo, menor é o t_b (tempo de ruptura) e tempo de saturação (t_f) gerando uma menor eficiência de utilização do leito pois, menor foi o tempo de contato do mesmo com o material adsorvente.

Deve-se observar que os ácidos graxos possuem tamanhos distintos, os quais irão variar de acordo com o número de carbono e grau de insaturação, portanto quanto maior a cadeia carbônica e o número de duplas ligações, maior será

a área deste ácido graxo, logo o mesmo terá maior dificuldade em ser adsorvido pelos poros contidos na resina. Como neste estudo todas as amostras foram acidificadas com ácido oléico e palmítico, por serem os principais ácidos graxos presentes no óleo de pequi, diferenças poderiam ocorrer nos experimentos conduzidos com o lote MA, para o qual através do perfil de ácidos graxos constatou-se a predominância do ácido linoléico. No entanto os ácidos graxos comerciais adicionados à miscela representam 90 % do total de ácidos contidos na mesma logo, a quantidade do ácido linoléico contido no óleo (lote MA) é bem menor se comparado com os ácidos comerciais adicionados. Portanto, a quantidade de ácido linoléico presente não promoveu alterações expressivas nos resultados obtidos.

Tabela 8 - Dados das eficiências para os ensaios.

Ensaio	AGL1(%)	AGL2(%)	AGL3(%)	V (mL/min)	t _b	t _f	Er	Ef
01	3,0	3,11±0,006	0,041±0,003	4,0	93,5	270	97,7	73,9
02	7,0	6,54±0,014	0,056±0,003	4,0	54,5	270	98,9	63,0
03	3,0	2,98±0,003	0,032±0,002	8,0	47,6	210	97,7	55,7
04	7,0	7,15±0,023	0,456±0,039	8,0	35,9	160	98,7	60,1
05	2,18	2,14±0,001	0,064±0,002	6,0	76,4	290	97,1	61,4
06	7,82	7,84±0,005	0,056±0,001	6,0	40,3	130	98,3	63,8
07	5,0	4,66±0,004	0,054±0,001	3,2	83,7	270	98,5	77,1
08	5,0	4,85±0,002	0,086±0,001	8,8	28	150	98,5	54,7
09	5,0	4,66±0,006	0,062±0,001	6,0	45,9	230	98,2	63,9
10	5,0	4,92±0,006	0,060±0,001	6,0	57,1	230	98,6	68,0
11	5,0	4,93±0,004	0,041±0,003	6,0	45,1	230	98,3	60,6

AGL. 1 – teor de AGL teórica; AGL. 2 – teor de AGL experimental; AGL. 3 – teor de AGL na saída; V- de vazão; t_b – tempo de ruptura; t_f – tempo de saturação; Er – eficiência de remoção do soluto, Ef – eficiência de utilização do leite.

5.6 ANÁLISES DE CONTROLE DO EXPERIMENTO

5.6.1 Curva de ruptura para a acidez e para o óleo.

Na Figura 11, observa-se o comportamento do óleo de pequi no decorrer do processo de desacidificação, através das curvas de ruptura para o óleo e para o ácido (ensaio 2).

No início do processo, há redução do teor de óleo na solução de saída do leito devido à adsorção física, porém, com o passar do tempo a concentração do teor de óleo aumenta consideravelmente ficando constante no decorrer do processo, esse comportamento mostra que o óleo não compete com o ácido graxo no processo de troca iônica, pois a quantidade de óleo que entra no leito é aproximadamente igual à quantidade que sai logo a presença do óleo não influenciou a reação da troca iônica e a retirada do ácido graxo. Comportamento semelhante foi reportado por Cren (2009) ao estudar o efeito do uso de diferentes condições de operação na remoção de ácidos graxos livres da solução pela coluna de leito fixo, utilizando butanol e óleo de soja.

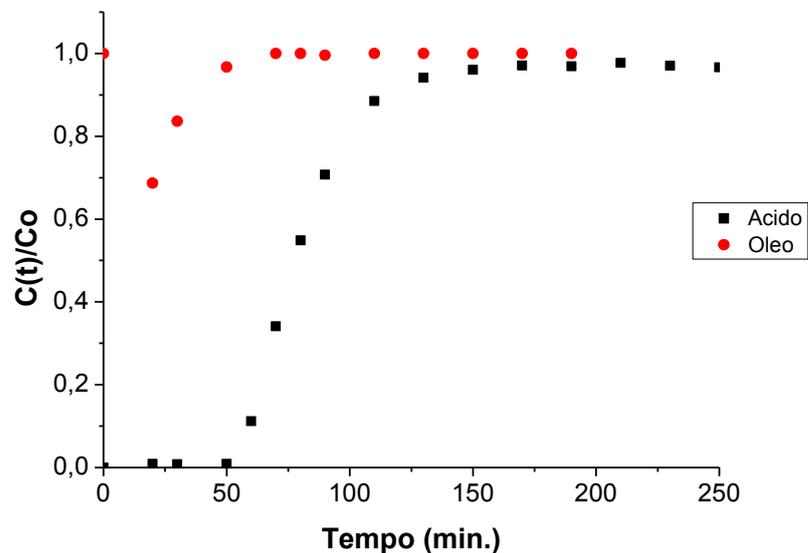


Figura 11 - Curva de ruptura para o ácido graxo (■) e curva de ruptura para o óleo (●) referente ao ensaio 2 (6,54 % em teor de AGL e 4 mL/min).

5.6.2 Comportamento da água no decorrer do processo.

Na Figura 12 tem-se o comportamento da água no decorrer do experimento para o ensaio 2 (6,54 % e 4 mL/min).

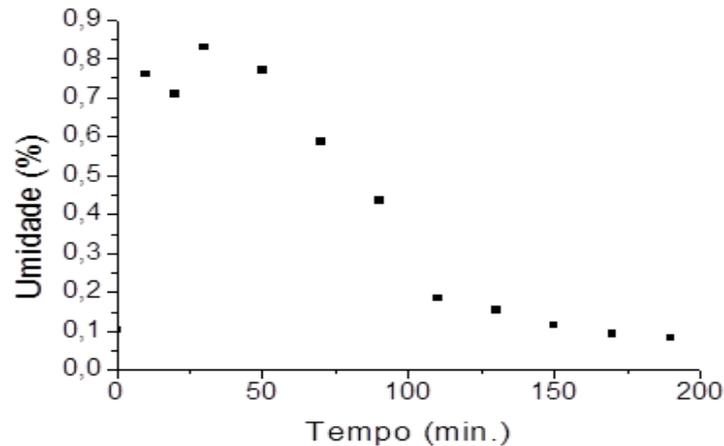


Figura 12 - Comportamento da água no decorrer do processo.

Observa-se que até 25 minutos, tempo no qual ocorre adsorção física do óleo pela resina, o teor de água na solução de saída vai reduzindo. Esta redução ocorre, pois a água adsorvida na resina inicialmente pode estar sendo eliminada na coluna pela solução que a percola. Com o passar do tempo observa-se que todo ácido é adsorvido na resina (após 25 minutos). Neste momento, a troca iônica do ácido graxo deixa uma grande cadeia apolar no interior dos poros da resina, um ambiente mais hidrofóbico é formado no interior da mesma. Com isso, ocorre novamente um aumento no teor de água na saída da coluna uma vez que a água é expulsa da resina, tendo o seu teor total aumentado na saída da coluna, até cerca de 40 minutos (ruptura), neste momento a troca iônica tem sua eficiência bem reduzida. Com isso o teor de água formada diminui, fazendo com que a solução que percola a coluna tenha na saída a partir deste tempo, o teor de água decaindo, uma vez que o sistema já atingiu o máximo de geração de água. Além deste ensaio, observou-se em outros ensaios (ensaios 4, 6 e 8) comportamentos próximo ao visualizado acima (Apêndices H, I e J).

5.6.3 Avaliação da estabilidade do óleo pós-processo.

A partir de testes realizados com miscela padrão (óleo de soja e isopropanol) em diferentes concentrações foi possível obter as condições (tempo e temperatura) do rotaevaporador e da estufa a vácuo para se evaporar o máximo de isopropanol contido na miscela. Após vários testes utilizaram-se as seguintes condições: evaporação em rotaevaporador por cerca de 1 hora a 70°C, com pressão em torno de 240 mmHg, essas condições (temperatura e pressão de vapor) foram obtidos a partir dos dados disponíveis na *Food and Drug Administration* (FDA). A temperatura

utilizada no rotaevaporador foi de 70°C, sendo a amostra evaporada por 45 minutos, em seguida as mesmas foram submetidas à estufa a vácuo por cerca de 3-4 horas na mesma temperatura utilizada no rotaevaporador. As amostras foram submetidas a sucessivas pesagens até peso constante. Após esta etapa, verificou-se através de balanço de massa que houve uma redução da concentração de resíduo de solvente nesta miscela. Como não há legislação que especifique a quantidade permitida de resíduo de solvente para o isopropanol, utilizou-se como referência a legislação aplicada ao hexano cuja quantidade não deverá exceder o máximo de 1 mg/kg (KARLESKIND, 1996). Apesar do procedimento de evaporação utilizado não ter atingido o valor permitido para o hexano, vale ressaltar que o solvente utilizado no processo de adsorção apresenta um grau de toxicidade inferior ao grau de toxicidade do hexano.

Com os dados obtidos nos testes (Apêndice M) foi possível utilizar as mesmas condições para as amostras coletadas durante o processo de adsorção.

As amostras coletadas anteriormente no processo de adsorção que estavam armazenadas em freezer foram submetidas ao processo de evaporação nas mesmas condições dos testes para a retirada do solvente, até peso constante. A amostra livre (óleo) foi analisada com relação ao teor de AGL para verificar se após o armazenamento (6 meses) a mesma se manteve reduzida. Na Tabela 9, têm-se os dados obtidos de ácidos graxos livres em base oleica do óleo antes do processo de adsorção e do óleo após o processo de adsorção.

Tabela 9 – Comparação do teor de AGL do óleo de pequi pré-processo e do óleo pós-processo.

Ensaio	Teor de AGL A (% oleico)	Teor de AGL B (% oleico)
1	0,041 ± 0,003	0,052 ± 0,004
2	0,056 ± 0,003	0,083 ± 0,006
3	0,032 ± 0,002	0,062 ± 0,006
4	0,456 ± 0,039	0,432 ± 0,020
5	0,064 ± 0,002	0,198 ± 0,007
6	0,056 ± 0,001	0,125 ± 0,003
7	0,054 ± 0,001	0,064 ± 0,004
8	0,086 ± 0,001	0,090 ± 0,002
PC	0,062 ± 0,001	0,069 ± 0,006
Validação	0,060 ± 0,001	0,079 ± 0,004

Teor de AGL A - óleo pré-processo de adsorção; Teor de AGL B - óleo pós-processo de adsorção.

Na Figura 13, têm-se ilustrado através do gráfico os dados obtidos para o teor de AGL dos ensaios antes e após o processo de adsorção. Observa-se que houve variações distintas da acidez entre os experimentos. Para os ensaios 1 e 4 o teor de AGL foi mantida após o armazenamento, enquanto que para os demais ensaios o teor de AGL B aumentou de 2 a 6 vezes em relação ao teor de AGL A. Se comparado com a legislação para óleo refinado, estes valores estão bem inferior que o estabelecido pela RDC, menor que 0,3 %, com exceção do ensaio 4 que apresentou 0,43 %, porém este ainda é considerado um valor baixo. A comparação feita entre os teores de AGL antes e após armazenamento teve como finalidade, garantir a manutenção de teor de AGL após determinado período, logo os resultados obtidos foram satisfatórios visto que os mesmos mantiveram-se baixos. Paucar-Menacho et al. (2007), obtiveram teor de AGL de 0,7 % no óleo de farelo de arroz, ao realizar a desacidificação do mesmo pelo método de expeller, logo este valor foi superior ao obtido no presente estudo.

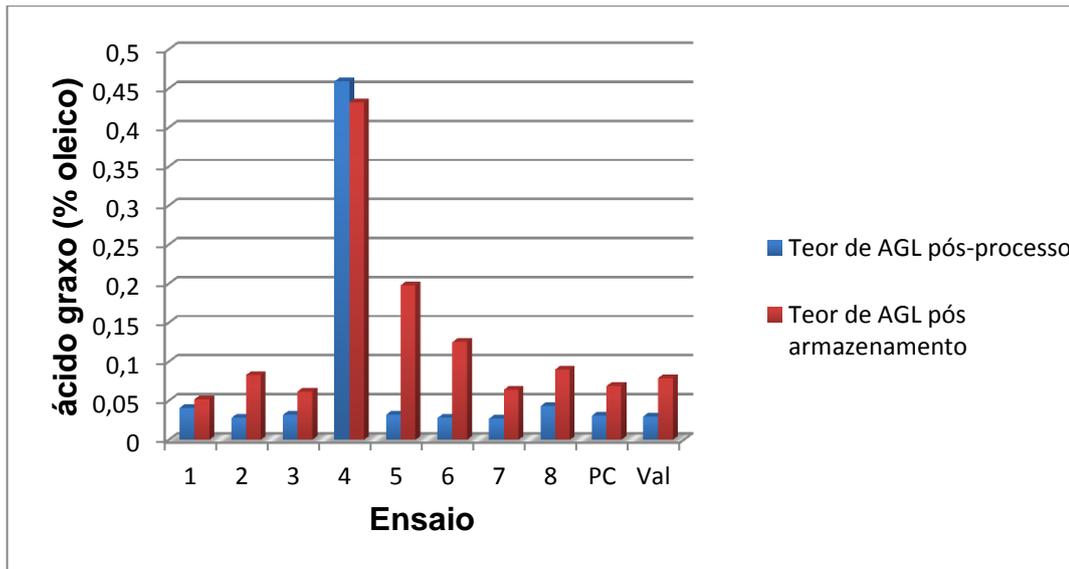


Figura 13 – Teor de AGL para os ensaios após o processo.

PC-Ponto central, Val-validação.

5.7 TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Após a obtenção da eficiência de remoção do soluto (E_r) e eficiência de utilização do leite (E_f), estas respostas foram analisadas no *software* Statística 7.0 para verificar sua influência sobre o processo de adsorção. Com os resultados tratados, observou-se que para a E_r houve pouca diferença entre os intervalos das respostas obtidas (97,1 % - 98,9 %), logo para esta resposta não foi realizada nenhuma inferência estatística. Enquanto que para a E_f , através da análise de efeito observou-se que a variável vazão tem influência sobre a resposta. Portanto, foi gerado o modelo para descrever o processo, em seguida realizou-se a ANOVA (Tabela 10) para verificar se o modelo obtido anteriormente é válido e por fim, foram obtidas a superfície de resposta e as curvas de contorno para expressar os intervalos no qual se obtém uma melhor eficiência para o processo.

Através da análise de variância, pode-se observar que o F calculado (26,98) para a regressão foi maior que o F tabelado (4,46). O modelo é considerado estatisticamente significativo quando o F cal é cinco vezes superior ao F tab (BOX et al., 2005). O R^2 representa o quanto o modelo gerado se ajusta aos dados experimentais, o valor obtido para o R^2 (72,21) mostrou-se satisfatório, pois o mesmo se ajusta bem aos dados do experimento.

Tabela 10 - Análise de variância para a Ef.

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F cal	F tab	R ² (%)
Regressão	348,19	1	348,19	26,98	4,46	72,21
Resíduo	116,15	9	12,91	3,29		
Total	464,34	10				

SQ - Soma dos quadrados; GL - Grau de liberdade; QM - Quadrado médio; F tab - distribuição de F tabelado; F cal - distribuição de F calculado; R² - variação explicada.

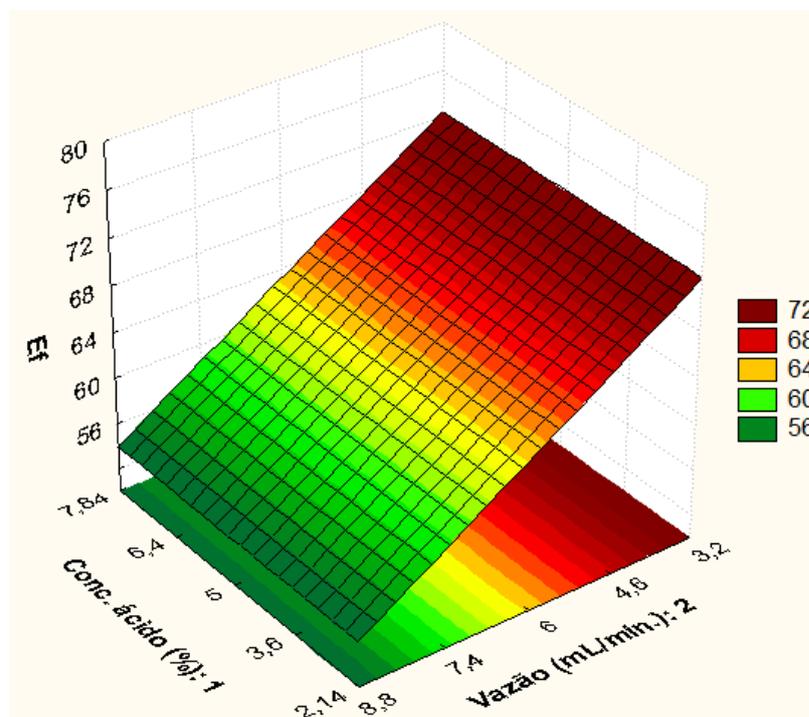
O modelo obtido a partir do estudo estatístico para a eficiência de utilização da resina foi reparametrizado (exclusão dos parâmetros com pequena ou nenhuma influência sobre o resultado do ajuste final) (Equação 10) ao nível de 95% de confiança, o qual é apresentado a seguir:

$$Ef = 63,20 - 13,194 \cdot (X_2) \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde:

X₂ = de vazão de alimentação codificada.

Nas Figuras 13 e 14, tem-se a superfície de resposta e as curvas de contorno para a eficiência de utilização da resina (Ef).

**Figura 14** - Superfície de resposta para a eficiência de utilização da resina (Ef).

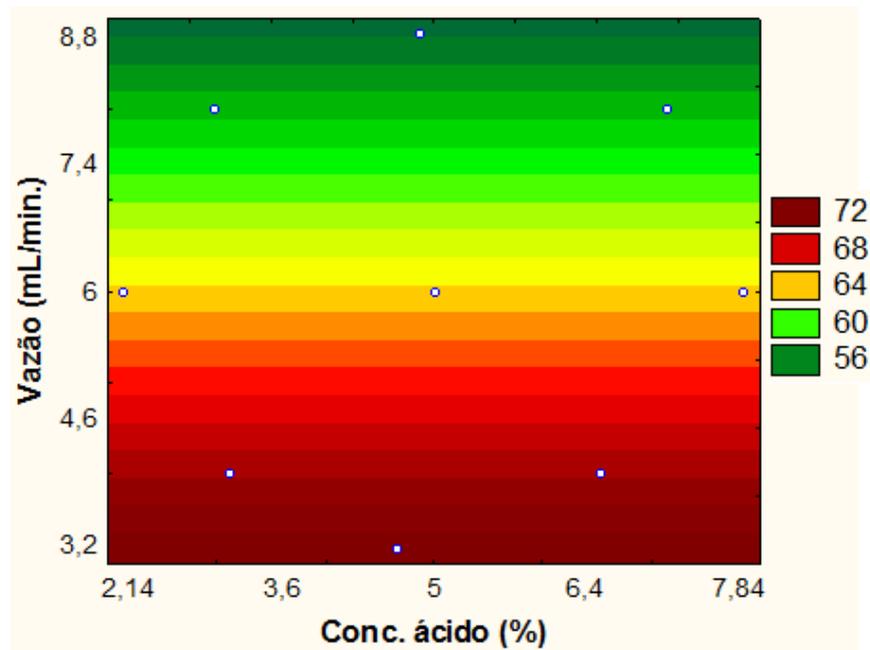


Figura 15 - Curvas de contorno para a eficiência de utilização da resina (Ef).

A superfície de resposta foi gerada com o objetivo de otimizar a resposta estudada. Através das Figuras 14 e 15 pode-se verificar os intervalos o qual foram obtidas as melhores eficiências para o processo. Observa-se que a eficiência de utilização foi maior quando se utilizou as menores vazões. Logo se pode confirmar que a vazão tem efeito significativo sobre o processo de desacidificação de óleos vegetais por adsorção.

Após verificar através da superfície de resposta as melhores faixas obtidas para o parâmetro eficiência de utilização, o modelo gerado a partir do delineamento experimental, foi validado a fim de comprovar a constância dos resultados obtidos. Para que a validação garanta a robustez do processo analisado é necessário que os experimentos sejam realizados dentro da faixa estudada, logo foi realizado três ensaios na qual a condição utilizada (4,66 % teor de AGL e 3,2 mL/min de vazão) foi escolhida por ter obtido a maior resposta (eficiência de utilização da resina). Na Figura 16, têm-se as curvas dos ensaios de validação.

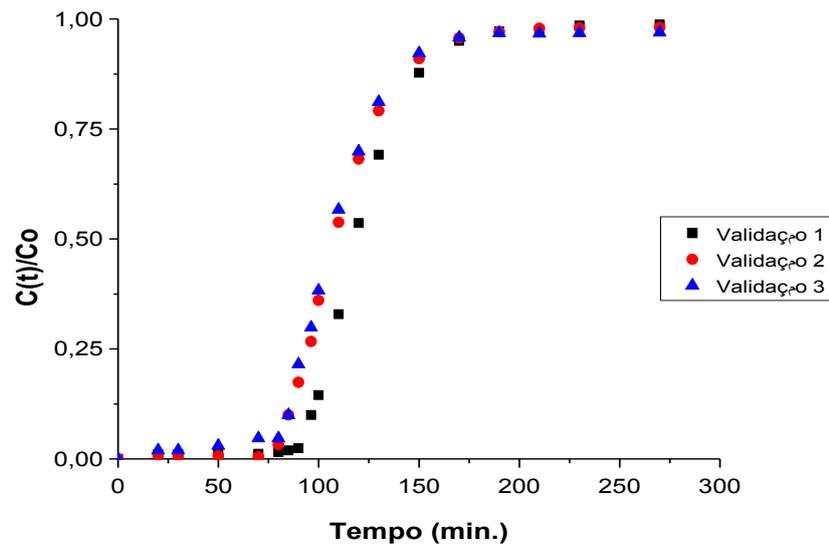


Figura 16 - Curvas de ruptura dos ensaios de validação.

Observa-se o comportamento do processo de adsorção no decorrer do experimento. As curvas obtidas apresentaram comportamentos próximos entre si mostrando que houve boa repetibilidade dos resultados. Na Tabela 11, têm-se os dados obtidos para a validação. A eficiência de remoção e eficiência de utilização foi em média de 98,7 e 74 %, respectivamente.

Tabela 11- Dados obtidos para a validação.

Ensaio	t_b (min)	t_f (min)	Er (%)	Ef (%)
1	96,3	270	98,5	76,8
2	84,78	270	99,0	73,2
3	83,16	270	98,6	72,1

t_b - tempo de ruptura; t_f - tempo de saturação; Er – eficiência de remoção; Ef – eficiência de utilização.

6 CONCLUSÕES

Através de análises observou-se que o pequi apresenta antioxidantes naturais como os carotenoides e os tocoferóis, o que confere propriedades atrativas para a indústria de alimentos e para a indústria de cosméticos.

O processo teve uma elevada E_r , superior a 97 %, mostrando a afinidade do adsorvente (resina) pela molécula de ácido graxo. Para a utilização da resina, observou-se uma E_f relativamente boa, sendo que o maior valor obtido foi de 77 % na menor de vazão, enquanto que a menor eficiência de utilização obtida ocorreu na maior de vazão.

Através da análise estatística, verificou-se que apenas a variável vazão tem efeito sobre a resposta E_f . O tempo de contato entre a solução e a resina foi menor quando se utilizou vazões a partir do ponto central, pois nessas condições, menos íons estavam disponíveis para a troca com a molécula de ácido graxo.

A desacidificação do óleo de pequi pelo processo de adsorção com resina aniônica tem se mostrado uma alternativa para obtenção de óleo com baixo teor de ácido graxo livre, pois conseguiu reduzir os níveis de acidez a porcentagens abaixo do estabelecido pela legislação para óleos refinados, além de consumir menos energia e apresentar a vantagem de reduzir perdas de compostos desejáveis ao óleo, devido à utilização de temperaturas mais brandas, assegurando assim a qualidade do mesmo.

7 REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, S. P.; PROENÇA, C. E. B.; SANO, E. M.; RIBEIRO, J. F. **Cerrado: espécies vegetais úteis**. EMBRAPA- CPAC, 1998. 464 P.
- ALTHER, K.; Organically modified clay removes oil from water. *Waste Management*. v. 15, p. 623-625, 1995.
- AMBRÓSIO, C. L. B.; CAMPOS, F. A. C. S.; FARO, Z. P. Carotenóides como alternativa contra a hipovitaminose A. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 19, n. 2, p. 233-243, 2006.
- ANDERSEN, O.; ANDERSEN, V. U. **As frutas silvestres brasileiras**. 3 ed. São Paulo: Globo, 1989.
- ANTONIASSI, R. Desacidificação de Óleo de Milho com Etanol em Coluna de Discos Rotativos. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1996.
- ANTONIASSI, R.; ESTEVES, W.; MEIRELLES, A. J. A. Pretreatment of corn oil for physical refining. **Jour. Am. Oil Chem. Soc.** v.75, n.10, p.1411-1415, 1998.
- ANTONIO, P. **Adsorção de di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) em sílica-gel**. Dissertação de Mestrado, IQ – USP, São Paulo, 2003.
- ANVISA, Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. “Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal”. **Diário Oficial da União**, Brasília, 23 de Setembro de 2005.
- AOCS Official **Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists’ Society**, 5° ed. Champaign, 2005.
- AQUINO, L. P.; FERRUA, F. Q. BORGES, S. V.; ANTONIASSI, R.; CORREA, J. L. G.; CIRILLO, M. A. Influência da secagem do pequi (*Caryocar brasiliense* camb.) na qualidade do óleo extraído. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**., Campinas, v. 29 n. 2, p. 354-357, abr.- jun. 2009.

AROGUZ, A. Z. Kinetic and thermodynamics of adsorption of azinphosmethyl from aqueous solution onto pyrolyzed (at 600C) ocean pean moss (*Sphagnum* sp.) **Journal of Hazardous Materials**. v. 135, p. 100-105, 2005.

AZEVEDO-MELEIRO, C. H. de; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Confirmation of the identity of the carotenoids of tropical fruits by HPLC-DAD and HPLC-MS. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.17, p. 385-396, 2004.

BALL, G. F. M. **Bioavailability and analysis of vitamins in food** London: Chapman & Hall, 1998. Cap. 3, p. 115-161.

BATISTA, E. A. C. **Desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido: Equilíbrio de fases e simulação do processo**. Tese (Doutorado). UNICAMP. Departamento de Engenharia de Alimentos. Campinas. 2001.

BHATTACHARYYA, A. C.; MAJUMDAR, S.; BHATTACHARYYA, D. K. Refining of FFA rice oil by isopropanol extraction and alkali neutralization. **Oléagineux**, v.42, n.11, p. 431-433, 1987.

BELTER, P. A.; CUSSLER, E.L.; HU, W. **Bioseparations: downstream processing for biotechnology**. New York: John Wiley & sons, 2008.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. 3 ed. São Paulo: Varela, 2001.

BOX, G.E.P., W. G., HUNTER, & J. S. HUNTER, **Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery**, 2nd Edition. New York: Wiley Series in Probability and Statistics, 2005.

BURRI, B. J.; CHANG, J. S. T.; NEIDLINGER, T. R. β -cryptoxanthin and α -carotene rich foods have greater apparent bioavailability than b-caroteno-rich foods in western diets. **British journal of Nutrition**, v.1, p.1-8, set. 2010.

CASTRO, M. T. P. O. **Estudo analítico da extração líquido-sólido para pré-concentração de metais utilizando o sistema FEN/SOS/XAD-2 e determinação por espectrometria de absorção atômica com chama**. Tese de doutorado. UNICAMP, 2002.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. Editora Edups, 1 ed., São Paulo, p. 82-101, 1981.

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós- colheita de frutas e hortaliças: glossário**. Lavras: UFLA, 2006.

COENTRÃO, P. A. M. Avaliação de três técnicas de isolamento de polifenóis: aplicação em amostras de chocolate meio amargo. Dissertação de mestrado, Química Analítica. Universidade Federal de Fluminense, Niterói, 2005.

CORNÉLIO, A. R.; FERRUA, F. Q.; GUERREIRO, M. C. Influencia de solventes orgânicos na adsorção de linalol e decanal em sílica gel. **Ciênc. Agrotec.**, Lavras, vol 28, no. 4, 2004.

COSTA, C.A. **Sorção de Íons Cobre, Níquel e Zinco com o Rejeito do Beneficiamento de Carvões e Outros Materiais Alternativos**. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1998.

CREN, E. C.; CARDOZO FILHO, L.; SILVA, E. A.; MEIRELLES, A. J. A. Breakthrough curves for oleic acid removal from ethanolic solutions using a strong anion exchange resin **Separation and Purification Technology** v. 69, 2009.

CREN, E. C. **Processamento de Soluções Graxas em Resina de Troca Iônica**. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009, 402p.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION, Codex standard for named vegetable oils, Codex–Stan 210, 1999. Disponível em: <http://www.codexalimentarius.net/web/index_en.jsp > Acessando em 17/01/12.

SANTOS, A. F.; SILVA, M. V.; KWIATKOWSKI, A.; CLEMENTE, E. ARAÚJO, J. H. B. Avaliação físico-química de óleo bruto de polpa de pequi. *Revista Brasileira de Pesquisa em Alimentos*, v. 1, n.2, p. 111-115, jul./dez., 2010.

DABROWSKI, A. Adsorption- from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.93, p. 135-224, 2001.

DEUS, T. N. **Extração e caracterização de óleo do pequi (*Caryocar brasiliense* camb.) para o uso sustentável em formulações cosméticas óleo/ água (O/A).**

Dissertação de mestrado. Universidade Católica de Goiás. Goiânia, 2008, p.49.

DONADIO, L. C.; MÔRO, F. V.; SERVIDONE, A. A. **Frutas brasileiras.** 2 ed. Jaboticabal: Novos Talentos, 2004.

DORFNER, K. **Ion Exchangers.** Walter de Gruyter. Berlin. 149p., 1991.

DUBOIS, V.; BRETON,S.; FANNI, M. L. J.; PARMENTIER, M. Fatty acid profiles of 80 vegetable oils with regard to their nutritional potencial. **European food research and technology**, V.109, p.710-732, 2007.

FACIOLI, N. L.; GONÇALVES, A. G. Modificação por via enzimática da composição triglicéridica do óleo de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.). **Química Nova**, São Paulo, v.21, p. 16-19, 1998.

FERREIRA, B. S.; FAZA, L. P.; ALMEIDA, C. G.; HYARIC, M.; DINIZ, C. G.; SILVA, V. N. Análise e atividade biológica de óleos amazônicos. 34° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química: Química para um mundo melhor. Florianópolis-SC, 2011.

FRANCO, L. M. L.; UMMUS, M. E.; LUZ, R. A. A distribuição do pequi (*Caryocar brasiliense*) na estação ecológica de Itirapina, SP. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEÓGRAFOS, 6, 2004, Goiânia. **Caderno de resumos...** Goiânia: AGB, 2004.

FOOTE, C. S.; DENNY, R. W. Chemistry of singlet oxygen VII. Quenching by β -carotene. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 90, p. 6233-6235, 1968.

Gaziano, J. M.; Hennekens, C. H. The role of beta-carotene in the prevention of cardiovascular disease. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 691,p. 148-155, 1993.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport process and unit operations.** 2 ed. Boston: Allyn and Bacon, 1993.

GEE, P. T., **Analytical characteristics of crude and refined palm oil fractions**, Eur. J. Lipid. Sci. Technol. 109. 373 - 379. 2007.

GERBERDING, S. J.; BYERS, C. H. Preparative ion-exchange chromatography of proteins from dairy whey. J Chrom., v. 808, p. 141-151, 1998.

GIESE, J. Fats, Oils, and Fat Replacers. **Food Technology Especial Repot**, 1996..

GREGS, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption surface area and porosity**. 2 ed. Academic press, London and New York.; 1982.

GUINAZI, M. MILAGRES, R, C, R, M.; SANT'ANA, H. M. P. CHAVES, J. B. P. Tocoferóis e tocotrienóis em óleos vegetais e ovos. **Quim. Nova**, v. 32, nº.8, 2098-2103, 2009.

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

GUPTA, M. K. **Practical Guide for Vegetable Oil Processing**. AOCS press, United States of America.; 2007.

HAMDAOUI, O. Removal of copper (II) from aqueous phase by purolite C100-MB cation exchange resin in fixed bed columns: modeling. J. Harzardous Materials. p.737-746, 2008.

HAMM, W. Liquid-Liquid Extraction in the Food Industry. In: LO, T.C.; BAIRD, M. H. I.; HANSON, C. **Handbook of Solvent Extraction**. New York: John Wiley & Sons, 1983.

HARTMAN, L. **Tecnologia Moderna da Indústria de Óleos Vegetais**. Fundação Centro Tropical de Pesquisas e Tecnologia de Alimentos. 330p. Campinas, 1971.

HELFFERICH, F. **Ion Exchange**. New York: Mc Graw – Hill Book Company inc., 1962, 624p.

HUI, Y.H. Edible oil and fat products: general applications. In: **Bayley's industrial oil and fat products**. 5 ed. New York: John Wiley, 1996, v.1. Cap.10.

KARLESKIND, A. In: Karleskind, A. Oils and fats manual: a comprehensive treatise, v. 2, Paris- Lavoisier, 1996.

KERR, W. E.; SILVA, F. R. da.; TCHUCARRAMAE, B. Pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.). Informações preliminares sobre um pequi sem espinhos no caroço. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 29, p. 169-171, 2007.

KIPLING, J. J. **Adsorption from solutions of Non-Electrolytes**, Academic Press, London and New York, p.61, 1965.

KUNIN, R.; MYERS, R, J. **Ion Exchange Resins**, John Wiley & Sons Inc, New York, 1952.

KUSKOSKI, E. M.; ASUERO, G. A.; TRONCOSO, A. M.; MANCINI-FILHO, J.; FETT, R. Aplicação de diversos métodos químicos para determinar atividade antioxidante em polpa de frutos. **Revista de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.25, n.4, p.726-732, 2005.

LIMA, A.; SILVA, A. M. O.; TRINDADE, R. A.; TORRES, R. P.; MANCINI-FILHO, J. Composição química e compostos bioativos presentes na polpa e na amêndoa de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.). **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 29; n. 3, 2007.

LIN, A.; ZHANG, Q.; CHEN, J. FEI, Z.; LIU, F. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solution by a water-compatible hypercrosslinked polymeric adsorbent. **Chemosphere**, v.47, 2002.

MAIANI, G.; CASTIN, M. J. P.; CATASTA, G.; TOTI, E.; CAMBRODN, I.; BYSTED, A.; GRANADO-LORENCIO, F.; OLMEDILLA-ALONSO, B.; KNUTHSEN, P.; VALOTI, M.; BHM, V.; MAYER-MIEBACH, E.; BEHSNILIAN, D.; SCHLEMMER, U. Carotenoids: actual knowledge on food sources, intakes, stability and bioavailability and their protective role in humans. **Molecular Nutrition Food Research**. V. 53, p.194-218, 2009.

MARIANO, R. G. B.; COURI, S.; FREITAS, S. P. Enzimatic Technology to improve oil extraction from *Caryocar brasiliense* Camb. (Pequi) pulp. **Rev. Bras. Frutic.**; Jaboticabal –SP, v. 31, n. 3, p. 637-643, Setembro 2009.

MARQUARDT, M.; EIFLER-LIMA, V. L. A síntese orgânica em fase sólida e seus suportes poliméricos mais empregados. **Química Nova**, 24, 846-855, 2001.

MARZULLO, R. C. M. **Análise de ecoeficiencia dos óleos vegetais oriundos da soja e palma, visando a produção de biodiesel.** Dissertação de mestrado da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química. São Paulo, 2007, p.44 e 45.

MATA, S. J. R.; CASTRO, E. L. M. VIEIRA, L. T. MARTINS, S. S. DEUS, T. N. SILVA, A. M. L. Extração e caracterização do óleo da amêndoa do pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) para uso em cosméticos. **49º Congresso Brasileiro de Química: a química e a Sustentabilidade.** Porto Alegre, 2009.

MARTINEZ-VALVERDE, I.; PERIAGO, M.J.; ROS, G. Nutritional meaning of the phenolic compounds from the diet. **Archivos Latinoamericanos de nutricion**, v. 50, n.1, p.5-18, 2000.

MENDONÇA, M. A.; BORGIO, L. A. ARAÚJO, W. M. C.; NOVAES, M. R. C. G. Alterações físico-químicas em óleos de sojas submetidos ao processo de frituras em unidade de produção de refeição do Distrito federal. **Comunicação em Ciências Saúde**, v. 19, n. 2, p. 115-112, 2008.

MIRANDA-VILELA, A. L, Characterization of the major nutritional components of *Caryocar brasiliense* fruit Resck IS, Mendonça MA, Grisolia CK pulp by nmr spectroscopy. **Quim. Nova**, vol.32, n.9, 2009.

MORETTO, E.; FETT, R.; GONZAGA, L. V. **Introdução à Ciência de Alimentos.** Florianópolis: UFSC, 2002. 255p.

O'BRIEN, R.D. **Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications.** Technomic Publishing, second edition, 2004.

OLSON, J. A. Carotenoids and human health. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, v. 49, p. 7S-11S, 1999.

PADULA, M.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M. Alterações em alimentos. In: OLIVEIRA, L. M. **Requisitos de proteção de produtos em embalagens plásticas rígidas.** Campinas: Cetea /ITAL, 2006.

PAUCAR-MENACHO, L. M.; SILVA, L. H.; SANT'ANA, A. S.; GONÇALVES, L. A. G. **Refino de óleo de farelo de arroz (*Oryza sativa* L.) em condições brandas para preservação do γ -orizarol.** *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, vol.27. pág. 45-53, ago. 2007.

PORIM Test Methods Carotene Content; PORIM: Malaysia, 1995.

RAMOS, M. I. L.; UMAKI, M. C. S.; HIANE, P. A.; RAMOS FILHO, M. M. Efeito do cozimento convencional sobre os carotenoides pró-vitamínicos "A" da polpa do piqui (*Caryocar brasiliense* Camb.). **B. CEPPA**, v.19, n. 1, p. 23-32, jan/jun. 2001.

REIPERT, E. C. D.; RODRIGUES, C. E. C.; MEIRELLES, A. J. A. Continuous Deacidification of the Cottonseed Oil by Liquid-Liquid Extraction. In: **2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering / 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering**, 2005, Rio de Janeiro, 147p.

RIBEIRO, E.P; SERAVALLI, E.A.G, **Química de Alimentos**. 2ª ed. Edgard Blücher. São Paulo, 2007.

RIBEIRO, M. C. **Óleo de pequi: qualidade físico-química, teor de carotenoides e uso em animais com carência de vitamina A.** Dissertação de mestrado, Programa de pós-graduação em Ciências dos Alimentos, Universidade Federal de Lavras-MG, 2010.

RIBEIRO, R.F. **Pequi: o rei do cerrado.** Belo Horizonte: Rede Cerrado, 2000. 62p.

RODRIGUES, A. M. C.; DARNET, S.; SILVA, L. H. M. Fatty acid profiles and tocopherol contents of Buriti (*Mauritia flexuosa*), Patawa (*Oenocarpus bataua*), Tucuma (*Astrocaryum vulgare*), Mari (*Poraqueiba paraensis*) and Inaja (*Maximiliana maripa*) fruits. **Journal of Brazilian Chemical Society**, vol. 21, nº10, 2000-2004, 2010.

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

RODRIGUES, C. E. C.; GONÇALVES, C. B.; BATISTA, E.; MEIRELLES A. J. A. Deacidification of Vegetable Oils by Solvent Extraction, **Recent Patents on Engineering**, v. 1, p.95-102, 2007.

RODRIGUES, L. J. **O pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.): Ciclo vital e agregação de valor pelo processo mínimo**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2005, 164p.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M.; AMAYA-FARFAN, J. **Fontes brasileiras de Carotenóides: tabela brasileira de composição de carotenoides em alimentos**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2008. 98p.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M.; AMAYA-FARFAN, J. Updated Brazilian database on food carotenoids: Factors affecting carotenoid composition. **Journal of food composition and analysis**. v. 21, p. 445-463, 2008.

ROHM and HASS. **ROHM and HASS ion Exchange**: Laboratory Guide, USA, p. 29, 1993.

ROUSSEAU, E. J., DAVISON, A. J., DUNN, B. Protection by β -carotene and related compounds against oxygen-mediated cytotoxicity and genotoxicity: implications for carcinogenesis and anticarcinogenesis. **Free Radical Biology and Medicine**, New York, v.13, n.4, p.407-433, 1992.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: j. Wiley & Sons, 1984.

SÁ, L. A. **Desacidificação de Óleo de Soja por Extração Líquido-Líquido**. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2007, 87p.

SANAIATTI, S. **Balances populacionais de gotas e transferências de massas em colunas de discos rotativos aplicados á desacidificação de óleos vegetais**. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2010, 170p.

SANHUEZA, J. T. Capítulo V: **Método de Remoção de Cromo de Águas Residuais**. Disponível em: <<http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/MonografiasTeneria/capitulo.pdf>> Acessado em: janeiro de 2010.

SANTOS, B. R.; PAIVA, R.; DOMBROSKI, J. L. D.; MARTINOTTO, C.; NOGUEIRA, R. C.; SILVA, A. A. N. **Pequizeiro (*Caryocar brasiliense* Camb.): uma espécie promissora do cerrado brasileiro**. Lavras: UFLA, 2006. 33p. Boletim Técnico nº 66.

SARAIVA, R. A.; ARARUNA, M. K. A.; OLIVEIRA, R. C.; MENEZES, K. D. P.; LEITE, G. O.; KERNTOPF, M. R.; COSTA, J. G. M.; ROCHA, J. B. T.; TOMÉ, A. R.; CAMPOS, A. R.; MENEZES, I. R. A. Topical anti-inflammatory effect of *Caryocar coriaceum* Wittm. (Caryocaraceae) fruit pulp fixed oil on mice ear edema induced by different irritant agents. **Journal of Ethnopharmacology**, vol. 10 (1016), 2010, p. 02 – 07.

SILVA, S. **Maravilhas do Brasil: frutas = Wonders of Brazil; fruits**. Escritura editora, São Paulo, 2006.

SILVA, S. M.; ROCCO, S. A.; SAMPAIO, K. A.; TAHAM, T.; SILVA, L. H. M.; CERIANI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Validation of a method for simultaneous quantification of total carotenes and tocopherols in vegetable oils by HPLC. **Food Chemistry**, v. 129, 2011.

SRIDHAR, P.; SATRI, N. V. S.; MODAK, J. M.; MUKHERJEE, A. K. Mathematical simulation of bioseparation in an affinity packed column. **Chemical Engineering Technol**, v. 17, nº6, 1994.

Tabela Brasileira de Composição de Alimentos. Versão II. 2. ed. Campinas: NEPA, UNICAMP, 2006, 113p.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, vol. 24, n. 6, 808-818, 2001.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Resinas polimericas para a separação e pré-concentração de chumbo. **Química Nova**, vol. 27, n. 5, 754-762, 2004.

TORRES, J. L.; BOBET, R. New flavanol derivatives from grape (*Vitis vinifera*) byproducts: antioxidant aminoethylthio-fl avan-3-ol conjugates from a polymeric waste fraction used as a source of flavonols. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Washington, v.49, p.4627-4634, 2001.

VALDMAN, E.; ERIJMAN, L.; PESSOA, F. L. P. LEITE, S. G. F. Continuous Biosorption of Cu and Zn by Immobilized Waste Biomass *Sorghassum* sp. **Process Biochemistry** 36. 2001. 869-873.

VERA, R.; NAVES, R. V.; NASCIMENTO, J. L.; CHAVES, L. J.; LEANDRO, W. M.; SOUZA, E. R. B. **Caracterização física de frutos do pequizeiro (*Caryocar brasiliense* Camb.) no estado de Goiás**. Pesquisa agropecuária Tropical, Goiania, v. 35, n.2, 2005.

VIEIRA, F. A.; PACHECO, M. V.; LOPES, P. S. N. Métodos de escarificação de putâmens de *Caryocar brasiliense* Camb. **Revista Científica Eletrônica de Agronomia**, v. 4, n. 8, dez. 2005. Disponível em: < <http://www.faeff.edu.br>. Acesso em : dezembro de 2010.

WHITE, P. J. **Fatty acids in oilseeds (vegetable oils)**. In: Chow, C. K. (Ed.). Fat acids in foods and their health Implications 30 ed. CRC Press, 2008.

ZUÑIGA, A. D. G.; PEREIRA, J. A. M.; COIMBRA, J. S. L.; MININ, L. A.; ROJAS, E. E. J. Revisão: Técnicas usadas no processo de purificação de biomoléculas. B. Ceppa, Curitiba, v.21, jan./jun. 2003.

APÊNDICES