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

RAFAEL VITTI MOTA

DESACIDIFICAÇÃO DO ÓLEO DE BURITI (*Mauritia flexuosa* L.) POR ADSORÇÃO EM RESINA DE TROCA IÔNICA



PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

RAFAEL VITTI MOTA

DESACIDIFICAÇÃO DO ÓLEO DE BURITI (Mauritia flexuosa L.) POR ADSORÇÃO EM RESINA DE TROCA IÔNICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Pará para obtenção do Título 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)



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

RAFAEL VITTI MOTA

DESACIDIFICAÇÃO DO ÓLEO DE BURITI (*Mauritia flexuosa* L.) POR ADSORÇÃO EM RESINA DE TROCA IÔNICA

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. Antônio Manoel da Cruz Rodrigues (Membro – FEA/ ITEC/ UFPA)
	Prof Dr Sylvain Darnet

(Suplente – ICB/ UFPA)

AGRADECIMENTOS

À Deus. "Ensina-me bom juízo e ciência, pois creio nos teus mandamentos" (SL 119:66)

Ao meu avô Walter Vitti que durante um ano que estive em Campinas, foi o meu pai, a minha família. Mas que hoje preferiu assistir à minha defesa junto ao Senhor.

Aos meus pais Milton e Vera e irmãos Adriano, Rogério, Tiago, Danilo e Marcio e suas respectivas namoradas pelo carinho, apoio, dedicação companheirismo;

Ao meu amor Fabiolla, pelo incentivo, apoio, dedicação, carinho, amizade e companheirismo. Tivemos a graça de Deus em podermos estar juntos durante esses dois anos desenvolvendo os nossos trabalhos. E que o senhor continue derramando sobre nós a sua benção para sempre juntos alcançarmos voos mais altos.

A professora Luiza Meller, pela orientação e principalmente pela confiança depositada e oportunidade dada em cursar disciplinas e desenvolver a parte experimental deste trabalho na UNICAMP.

Aos professores Antonio Meirelles e Eduardo Caldas por terem aberto as portas do laboratório EXTRAE/UNICAMP e pela dedicação e orientação dada no decorrer deste trabalho.

A Maitê e a Taiana discentes do programa de pós da UNICAMP pelo companheirismo. Se Deus elege alguns anjos para nos acompanhar esses foram vocês.

A todos os professores, técnicos e alunos dos Laboratórios LAMEFI/UFPA, EXTRAE/UNICAMP e CRAE (Agropalma) que de forma direta ou indireta contribuíram com este trabalho.

A Naturais da Amazônia, pelo fornecimento do óleo de buriti utilizado em todo o experimento

A todos os professores, técnicos de laboratório e administrativos do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos PPGCTA/UFPA, pelos ensinamentos e discussões, as quais engrandeceram os meus conhecimentos.

RESUMO

O buritizeiro (Mauritia flexuosa L.) é uma espécie de palmeira que cresce em terrenos alagados, distribuindo-se por toda região amazônica e cerrado brasileiros. A polpa do fruto (buriti) contém um óleo que possui alta concentração de β-caroteno e tocoferóis, porém, com acidez natural elevada, indicando que o mesmo deve ser desacidificado para fins alimentícios. Sabe-se que os processos tradicionais de refino promovem a perda de vitaminas, daí a necessidade de estudos sobre métodos alternativos de refino, que possam minimizar essas perdas. O presente trabalho visa estudar a desacidificação do óleo de buriti por adsorção, utilizando resina de troca iônica (Amberlyst A26 OH), como via alternativa à manutenção dos compostos nutraceuticos. O processo de adsorção foi descrito a partir das curvas de ruptura, as quais foram obtidas através do delineamento fatorial (DCCR), tendo como variáveis independentes a concentração de ácido e vazão da solução, e como respostas as eficiências de remoção do soluto (Er) e eficiências de utilização do leito. Nos ensaios houve pouca variação nos valores de eficiência de remoção do soluto (Er), (96 à 98 %), porém a eficiência de utilzação do leito (Ef) variou de forma expressiva (33 à 74 %). O máximo de Ef foi obtido na menor condição de vazão, não havendo influência significativa da concentração nesta resposta. O óleo desacidificado foi obtido a partir das curvas de ruptura. As análises realizadas no óleo processado apresentaram acidez reduzida, boa estabilidade oxidativa e alta retenção de carotenoides, porém houve expressiva redução dos tocoferois. Concluise que a baixa acidez e alta retenção dos carotenoides obtidas no óleo desacidificado via adsorção, pode ser uma alternativa interessante frente aos processos tradicionais.

PALAVRAS CHAVES: buriti, carotenóides, tocoferóis, resina de troca iônica, desacidificação.

ABSTRACT

The buritizeiro (Mauritia flexuosa L.) is a specie palm that grows in wetlands, being distributed throughout the Amazon and Brazilian Cerrado. The pulp of the fruit (buriti) contains oil that has high concentration of β-carotene and tocopherols, but with high natural acidity, indicating that is must be deacidified to food. However, it is known that the traditional refining processes promote the loss of vitamins, hence the need to study alternative methods of refining, which can minimize those losses. Therefore this paper aims to study the buriti oil deacidification by adsorption using ion exchange resin (Amberlyst A26 OH), as an alternative route to the maintenance of nutraceutical compounds. The adsorption process has been described from the breakthrough curves which were obtained by factorial design (DCCR), having as variables independent the acid concentration and flow rate of solution and as a response the removal efficiencies of the solute (Er) and efficiencies of utilization of the bed. Among the tests there was little variation in the values of removal efficiency of solute (Er), (96 to 98 %), but the efficiency in bed's utilization (Ef) varied significantly (33 to 74 %). The maximum Ef was obtained at the lowest flow condition, with no significant influence of the concentration in this response. The deacidified oil was obtained from the breakthrough curves. The analyzes presented in processed oil reduced acidity, good oxidative stability and high retention of carotenoids, but there was a significant reduction of tocopherols. Thus it is concluded that the low acidity and high retention of carotenoids obtained from the deacidified oil via adsorption can be an interesting alternative to the traditional processes.

KEYWORDS: buriti, carotenoids, tocopherols, ion exchange resin, deacidification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Buritizeiros	.13
Figura 2 Fruto: Buriti	.14
Figura 3 Estrutura química de um triacilglicerol	.15
Figura 4 Óleo de buriti	.16
Figura 5 Estrutura química do β-caroteno	.17
Figura 6 Estrutura química do α-tocoferol	.19
Figura 7 Ilustração da troca iônica com a solução	.25
Figura 8 Representação da curva de ruptura conforme movimento da zona	de
transferência de massa pelo leito fixo	.27
Figura 9 Seleção de áreas para o cálculo das eficiências na curva de ruptura	.28
Figura 10 Esquema do processo de adsorção do óleo de buriti com resina de tro	oca
iônica	.35
Figura 11 Curvas de ruptura dos ensaios testes	.43
Figura 12 Resina empacotada no leito com (a) e sem (b) bolhas de ar	.45
Figura 13 Curvas de ruptura dos experimentos.	.46
Figura 14 Curvas de ruptura dos pontos centrais (ensaios 9, 10 e 11)	.47
Figura 15 Superfície de resposta (a) e curvas de contorno (b) para Ef	.51
Figura 16 Curvas de ruptura dos ensaios de validação	.53
Figura 17 Curvas de ruptura para o componente óleo e ácido obtidos a partir	do
ensaio 9	.54
Figura 18 Comportamento da água no sistema para o ensaio 9	.55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Teores de AGL e os principais ácidos graxos do óleo de buriti	17
Tabela 2 Teores de carotenóides e tocoferóis no buriti	18
Tabela 3 Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química	23
Tabela 4 Características da resina Amberlyst A26 OH	29
Tabela 5 Parâmetros utilizados no processo	33
Tabela 6 Matriz do planejamento (DCCR)	33
Tabela 7 Caracterização do óleo de buriti	38
Tabela 8 Valores de provitamina A do óleo de buriti	39
Tabela 9 Perfil de ácidos graxos do óleo de buriti	41
Tabela 10 Capacidade da resina para cada tratamento	42
Tabela 11 Eficiências (Er) e (Ef) para os ensaios testes	44
Tabela 12 Eficiências das curvas de ruptura para cada ensaio	49
Tabela 13 Análise de variância para Ef	50
Tabela 14 Valores de Ef experimentais, preditos pelo modelo e desvic	s para o
DCCR	51
Tabela 15 Dados obtidos a partir das validações	53
Tabela 16 Valores de Ef experimentais, preditos pelo modelo e des	vios das
validações	53
Tabela 17 Caracterização do óleo de buriti desacidificado	56

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVO GERAL	11
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1 BURITI	12
3.1.1 Ocorrência e aspectos botânicos	12
3.1.2 Características do fruto	13
3.2 ÓLEO VEGETAL	14
3.3 ÓLEO DE BURITI	16
3.4 CAROTENÓIDES	17
3.5 TOCOFERÓIS E TOCOTRIENÓIS	19
3.6 REFINOS DE ÓLEO VEGETAL	20
3.6.1 Aspectos gerais	20
3.6.2 Métodos de refino	21
3.7 ADSORÇÃO	22
3.8 RESINAS DE TROCA IÔNICA	24
3.9 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO	26
4 MATERIAL E MÉTODOS	29
4.1 MATERIAL	29
4.1.1 Matéria-prima	29
4.1.2 Adsorvente	29
4.1.3 Reagentes utilizados no processo de desacidificação	30
4.1.4 Equipamentos	30
4.1.5 Vidrarias	30
4.2 MÉTODOS	30
4.2.1 Caracterização do óleo de buriti	31
4.2.2 Condicionamentos da resina	31
4.2.3 Determinação da capacidade da resina	32
4.3 EXPERIMENTOS	32
4.3.1 Planejamento experimental	32

4.3.2 Ensaios de adsorção	33
4.3.3 Análises aplicadas ao processo	35
4.3.4 Concentração do óleo desacidificado	37
5 RESULTADOS	38
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO	38
5.2 CAPACIDADE DA RESINA	41
5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	42
5.3.1 Testes para obtenção da curva de ruptura	42
5.4 ENSAIOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	45
5.4.1 Análise estatístca	49
5.5 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO ÓLEO DESACIDIFICADO	55
6 CONCLUSÕES	58
7 REFERÊNCIAS	59
APÊNDICE	67

1 INTRODUÇÃO

O Buritizeiro (*Mauritia flexuosa* L.) é uma palmeira que cresce em terrenos alagados, distribuindo-se em toda região amazônica. As frutas palmáceas buriti, tucumã e umari (mari) são ricas fontes de β-caroteno, sendo que o buriti é o produto alimentar detentor da maior concentração conhecida de β-caroteno dentro da vasta gama já analisada de alimentos brasileiros (ALBUQUERQUE *et al.*, 2005; RODRIGUES-AMAYA *et al.*, 1996).

Os óleos vegetais são predominantemente formados por triésteres de ácidos graxos e glicerol, conhecidos como triacilgliceróis, apresentando ainda em níveis menores, outros constituintes como ácidos graxos livres, esteróis, tocoferóis, carboidratos, pigmentos, vitaminas, metais pesados etc. (FENNEMA, 2000). O óleo de buriti é boa fonte de provitamina A e vitamina E, alcançando valores superiores ao óleo de palma. Seu perfil em ácido graxo predominantemente oléico pode ser comparado ao azeite de oliva (SILVA et al., 2009). No entanto, o óleo de buriti apresenta acidez elevada, indicando que o mesmo deva ser desacidificado, a fim de reduzir sua acidez.

O refino de óleos vegetais tem como objetivo remover compostos indesejáveis que venha a comprometer a estabilidade do óleo, com o menor dano possível aos constituintes benéficos e com perda mínima de óleo neutro durante todo o processo (O'BRIEN, 2009). Industrialmente, tem-se aplicado aos óleos vegetais o refino químico ou físico, no entanto, o refino químico não é recomendado a óleos com elevada acidez em decorrência do grande volume de resíduo gerado, bem como alta perda de óleo neutro. Já o refino físico não é indicado a óleos que apresentem altos teores de fosfatídeos, pois a decomposição térmica destes compostos origina um material de cor escura dificilmente removível, prejudicando a aparência e o sabor do produto final, além promover a perda de compostos termosencíveis, como os carotenóides (MAZA et al., 1992).

Assim tem-se desenvolvido métodos alternativos de desacidificação de óleo vegetal tais como a extração líquido-líquido, a qual utiliza condições operacionais mais brandas, especialmente no caso de óleo vegetal bruto com elevada acidez. Este processo evita a formação de produtos residuais, tais como sabões, e minimiza a perda de óleos neutros e compostos nutracêuticos. (RODRIGUES *et al.*, 2005; RODRIGUES *et al.*, 2007, RODRIGUES & MEIRELLES, 2008; OLIVEIRA *et al.*,

2012). Outra alternativa à desacidificação de óleo é a destilação molecular, a qual tem sido aplicada ao óleo de palma, promovendo a redução da acidez, porém mantendo em torno de 80 % a concentração de provitamina A e vitamina E contidas nos mesmo, dando origem a um novo produto no mercado, que são conhecidos como óleo de palma vermelho e oleína de palma vermelho (NAGENDRAN *et al.*, 2000; POSADA *et al.*, 2007; BURRI, 2012). E mais recentemente tem sido estudada a utilização de resinas de troca iônica na remoção de ácido graxo livre contido no óleo vegetal.

A resina de troca iônica vem sendo cada vez mais utilizada com aplicações em diferentes tipos de indústrias e áreas, expandindo-se para além da purificação e desmineralização de água, que foi uma das primeiras e mais importantes aplicações das resinas de troca iônica. Na indústria de alimentos, pode-se encontrar este tipo de resina sendo utilizada para o refino de açúcar, imobilização de enzimas como lactase e lipase, desmineralização de ácido orgânico, extração e recuperação de aminoácidos, polifenóis etc., na remoção de cor e estabilização de sucos, entre outros (MIERS, 1995; UTSUNOMIYA, 1995).

Cren et al. (2009) estudaram as curvas de ruptura para a remoção de ácido oléico de soluções etanólicas usando resina de troca aniônica forte (Amberlyst A 26 OH), e verificaram alta eficiência de remoção do soluto através da resina (cerca de 98%), o que confirma a capacidade da mesma em remover o ácido oléico e indica que este ácido graxo possui boa afinidade pelos sítios ativos da resina. Diante disso, o presente trabalho visa obter curvas de ruptura que descrevam o processo de desacidificação de forma eficiente, utilizando a resina Amberlyst A 26OH em leito fixo. Para este estudo será aplicado um delineamento composto central rotacional (DCCR) a fim de avaliar os efeitos das variáveis (concentração de ácido e vazão) na eficiência de remoção e utilização da resina a ser utilizada no processo.

2 OBJETIVO GERAL

Estudar a desacidificação do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa* L.) através do processo de adsorção utilizando resina de troca iônica, como via alternativa à manutenção de seus compostos nutracêuticos.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o óleo de buriti através de análises físico-químicas;
- Estudar a influência da concentração e vazão no processo de adsorção através de resina de troca iônica;
- Estudar diferentes formas de condicionamento da resina aplicada ao processo de adsorção;
- Aplicar o processo de adsorção em leito fixo através de planejamento experimental;
- Obter as eficiências de recuperação do soluto e de utilização do leito a partir das curvas de ruptura para todos os ensaios de adsorção;
- Avaliar as características do óleo através de análises físico-químicas no início e no fim do processo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BURITI

3.1.1 Ocorrência e aspectos botânicos

O buritizeiro (*Mauritia flexuosa* L.) é uma espécie de palmeira dióica, frutífera não cultivada, porém muito freqüente em seu habitat natural em toda a região Amazônica estendendo-se ao nordeste e centro sul do Brasil. É considerada apenas uma variedade ecológica, antes conhecida pelo nome de *Mauritia vinifera* Mart. que os recentes autores, estudiosos da família das palmeiras consideram apenas um sinônimo de *M. flexuosa* (LORENZI *et al.*, 2006; CAVALCANTE, 2010).

Distribui-se comumente nas matas de várzeas úmidas, junto a rios, igapós e áreas periodicamente inundadas (Figura 1). Nessas áreas é encontrada em grandes concentrações, com parte do tronco imerso na água por longos períodos, sem que isso lhes cause danos. É portanto provável que a água concorra para maior dispersão dos frutos e daí as extensas populações ou buritizais nas ilhas do estuário e baixo Tocantins. Na terra firme vegeta nas áreas descampadas, em pequenos grupos ou dispersos. Palmeira robusta, solitária, uma das maiores da região amazônica, de tronco reto, cilíndrico de 30 a 60 cm de diâmetro, comumente atingindo alturas de 20 a 25 m, podendo chegar aos 35 m ou, ocasionalmente aos 50 m, nestes o tronco parece mais fino. O número de cachos frutíferos por indivíduos varia de 5 a 8. Observou-se um buritizeiro cultivado no Horto Botânico do Museu Goeldi produzindo 8 cachos de uma só vez. Contou-se, em um dos cachos 728 frutos, o que dá uma estimativa de 5.700 frutos naquele exemplar (CAVALCANTE, 2010).

Em um hectare de área podem ser encontrados em média 140 buritizeiros. Um buritizeiro adulto produz em torno de 200 kg de frutos, que podem ser transformados em 30 kg de farinha, da qual posteriormente podem ser extraídos de 5 a 6 litros de óleo. Considerando uma média de 60 buritizeiros produzindo por hectare, pode-se estimar a obtenção de 300 a 360 litros de óleo. Ao lado do açaí o buriti é uma das palmeiras mais típicas da região amazônica, de onde, sem dúvida, é nativa (MORAIS & GUTJAHR, 2009).



Figura 1 Buritizeiros
Fonte: Morais & Gutjahr (2009)

3.1.2 Características do fruto

O buriti (Figura 2) é uma drupa globoso-alongada de 5 a 7 cm de comprimento, constituída de epicarpo formado de escamas rombóides de cor castanho-avermelhada brilhante, mesocarpo (parte comestível) representado por uma camada espessa de cor alaranjada e endocarpo esponjoso que envolve a semente. Possui um sabor adocicado e levemente ácido, sendo consumido na forma de doce, suco e sorvete. As frutas palmáceas buriti, tucumã, bocaiúva e umari (mari) são ricas fontes de β-caroteno, sendo que o buriti é considerado a fonte natural mais rica em β-caroteno, superando a cenoura em 5 vezes. Sua polpa apresenta um dos mais altos teores de pró-vitamina A encontrados naturalmente na biodiversidade brasileira, cerca de 490 μg/g, dos quais 360 μg/g são representados pelo β-caroteno (CAVALCANTE, 2010; RODRIGUEZ-AMAYA, 1996; SILVA & TASSARA, 2005).

Os caroços do buriti podem fornecer um carburante líquido preparado no processo semelhante ao usado na fabricação de álcool de milho e outros cereais. Da medula do tronco, e por processos caseiros, obtem-se uma fécula amilácea idêntica ao "sagu" da Índia, utilizado no preparo de mingau. Alguns autores versados em plantas úteis regionais afirmam que a seiva do buritizeiro é tão açucarada que é possível extrair da mesma sacarose cristalizada. Um manancial quase inesgotável de milhões de buritizeiros, especialmente na região das ilhas, ainda hoje é pouco

explorado pela população local e principalmente pela comunidade científica como um todo. Pode-se calcular, sem exagero, cerca de 60 a 70 mil toneladas de frutos por safra, os quais poderiam estar sendo explorados de forma mais ampla por indústrias locais (em nível do Brasil), afim de se obter produtos com alto valor agregado (PESCE, 2009; CAVALCANTE, 2010).



Figura 2 Fruto: Buriti
Fonte: Morais & Gutjahr (2009)

3.2 ÓLEO VEGETAL

Óleos e gorduras são componentes multifuncionais nos alimentos, sendo difícil sua redução ou eliminação. São meios de transferência de calor e utilizados no processamento de diversos produtos alimentícios. Atuam também como transportadores de nutrientes essenciais, incluindo as vitaminas lipossolúveis A, D, E e K, são fontes de precursores metabólicos, de hormônios e prostaglandinas (CURI et al., 2002).

Os óleos vegetais são matérias graxas compostas por 98 a 99% de triacilgliceróis, formados por uma molécula de glicerol esterificada a três ácidos graxos (Figura 3), contendo frações menores de monoacilglicerol, diacilglicerol, glicerol, ácidos graxos livres, fosfolipídios, glicolipídios, esteróis entre outros compostos, variando sua composição em ácidos graxos segundo a fonte de origem (LEHNINGER, 2002).

Figura 3 Estrutura química de um triacilglicerol

Fonte: Gunstone et al. (2007)

Os óleos vegetais possuem de uma a quatro insaturações (ligações duplas) na cadeia carbônica, é classificado de gordura quando se apresenta sólido à temperatura ambiente, devido a sua constituição em ácidos graxos saturados. Já os óleos possuem um número maior de insaturações, expressam menor ponto de fusão, ou seja, são líquidos à temperatura ambiente (SCRIMGEOUR, 2005).

A maioria dos ácidos graxos de óleos comerciais possui em sua cadeia carbônica de 16 a 18 átomos de carbonos, embora o óleo de côco contenha um alto grau de ácido láurico com 12 átomos de carbono na sua constituição. Os ácidos graxos saturados apresentam apenas ligações simples entre os carbonos, com pouca reatividade química. Já os ácidos graxos insaturados, contêm uma ou mais ligações duplas no seu esqueleto carbônico, são mais reativos e mais suscetíveis a termo-oxidação. A estabilidade térmica dos óleos depende de sua estrutura química. Óleos com ácidos graxos saturados são mais estáveis do que os insaturados (ZALIHA et al., 2003).

Um dos principais fatores que determinam a estabilidade de uma substância é a sua estrutura molecular. Nos óleos vegetais, as insaturações presentes na cadeia carbônica são um alvo de ataque importante de agentes oxidantes como radicais livres, enzimas e metais que atuam como catalisadores de processos oxidativos e da foto-oxidação. Os radicais livres são compostos resultantes da quebra de peróxidos e hidroperóxidos, formados durante o processo de oxidação dos óleos e que dão origem a compostos de oxidação secundária como aldeídos e cetonas, responsáveis pelo odor desagradável, conhecido como ranço (FENNEMA, 2000).

Nos óleos vegetais, a maior parcela dos ácidos graxos se encontra esterificada (triacilgliceróis). A presença de grandes quantidades de ácidos graxos não-esterificados (ácidos graxos livres) é um indicativo de que algum dano permanente ocorreu ao lipídeo (CHRISTIE, 2003).

3.3 ÓLEO DE BURITI

Da polpa do buriti extrai-se um óleo translúcido de cor vermelho forte (Figura 4), o qual pode ser aproveitado de diferentes formas, tal como na indústria alimentícia e cosmética. Nas regiões ribeirinhas é muito utilizado como fonte de energia, na fritura de alimentos e aplicado à pele para aliviar queimaduras provocadas pelo sol, auxiliando na cicatrização (MORAIS & GUTJAHR, 2009).



Figura 4 Óleo de buriti

O óleo de buriti é classificado como oléico, mesma classificação dada ao azeite de oliva, ao óleo de canola e amendoim, uma vez que este ácido graxo está presente em quantidades elevadas no óleo de buriti (cerca de 75 %), os demais ácidos são representados, por ácidos graxos poliinsaturados (4,6 %) e saturados (19,4 %). A fração em monoinsaturados, representada pelo ácido oléico apresentase ligeiramente superior ao do azeite de oliva, sendo o mesmo associado a prevenção de doenças cardiovasculares. E o seu reduzido teor de ácidos graxos poliinsaturados lhe confere uma maior estabilidade oxidativa (ALBUQUERQUE et al., 2005; O'BRIEN, 2009).

Em algumas comunidades, o buriti é colhido diretamente do chão, ou colhido sob as águas dos rios, os quais são trazidos pelas marés. Isto faz com que o óleo

obtido da polpa do buriti apresente elevada acidez. A Tabela 1 mostra os teores de ácidos graxos livres (AGL) e a composição dos principais ácidos graxos presentes no óleo de buriti proveniente de regiões distintas, estudado por diferentes autores.

Tabela 1 Teores de AGL e os principais ácidos graxos do óleo de buriti

Autores	Acidez (% oléico)	Principais ac. Graxos (%)		
		C16:0	C18:1	C18:2
França <i>et al</i> . (1999)	10,80	17,34	78,70	3,93
Albuquerque et al. (2005)	NI	18,27	76,00	3,16
Melo (2008)	NI	24,60	65,10	2,60
Silva <i>et al.</i> (2009)	3,10	16,78	74,06	4,94
Vásquez-Ocmín <i>et al</i> . (2010)*	2,69	19,61	75,63	2,19
Vásquez-Ocmín <i>et al</i> . (2010)**	2,13	20,26	75,02	2,29
Vásquez-Ocmín et al. (2010)***	3,54	21,68	71,67	3,70
Rodrigues et al. (2010)	NI	18,75	75,5	2,15
Pardauil <i>et al</i> . (2011)	NI	23,00	61,00	6,00
Cunha <i>et al.</i> (2012)	6,04	15,99	77,06	1,58

Vasquez-Ocmín *et al.* analisaram três morfotipos de buriti classificando-os em: "Amarillo"*, "Color"** e "Shambo"***. NI – não informado

3.4 CAROTENÓIDES

Entre os carotenóides já identificados, cerca de 50 possuem atividade próvitamínica A. Destes apenas os α , β e γ -caroteno e β -criptoxantina são comuns em vegetais. E dentre esses carotenóides o mais importante na nutrição é o β -caroteno (Figura 5), por possuir duas moléculas de retinol, o que lhe confere máxima atividade pró-vitamínica A. Os outros carotenóides com atividade pró-vitamínica A possuem apenas uma molécula de retinol, contribuindo assim, com apenas cerca de 50% da atividade do β -caroteno (BALL, 1998).

Figura 5 Estrutura química do β -caroteno

Fonte: Britton et al. (2004)

Os carotenóides são pigmentos naturais responsáveis pela cor amarela, laranja ou vermelha de muitos alimentos, uma propriedade de importância tecnológica uma vez que a cor é o atributo que mais influencia a aceitação dos alimentos. Com ampla distribuição na natureza, os carotenóides estão entre os compostos pigmentares mais importantes na alimentação do ser humano, devido aos seus efeitos benéficos à saúde (PAIVA & RUSSEL, 1999).

No óleo de buriti a concentração é bem maior, podendo alcançar 1180 μg/g. O β-caroteno, carotenóide com maior atividade de vitamina A, representa mais de 90 % dos carotenóides presentes no buriti. E além de apresentar o maior teor de β-caroteno, o buriti também possui quantidades substânciais de α-caroteno e γ-caroteno, além de zeaxantina (RODRIGUES-AMAYA *et al.*, 1996; MORAIS & GUTJAHR, 2009). A Tabela 2 apresenta alguns valores de carotenos e tocoferóis encontrados no óleo de buriti por diferentes autores.

Tabela 2 Teores de carotenóides e tocoferóis no buriti

Autores	Carotenóides (mg/kg)	Tocoferóis (mg/kg)		
Mariath et al. (1989) a	3380	NI		
Rodriguez-Amaya (1996) b	489	NI		
França et al. (1999) a	1043	1960		
Albuquerque et al. (2005) ^a	1707	800		
Rosso & Mercadante (2007) b	513	NI		
Melo (2008) ^b	423	1169		
Silva et al. (2009) a *	1661 – 1890	1990 – 2017		
Silva et al. (2009) a **	252 – 664	580 – 1012		
Rodrigues et al. (2010) a	NI	717		
Costa et al. (2010) a	NI	1130		
Silva et al. (2011) ^a	1576	1471		
Cunha <i>et al.</i> (2012) ^a	774	NI		

^a proveniente do óleo; ^b proveniente da polpa; *proveniente de processo industrial; **proveniente de processo artesanal; NI - não informado

Um dos motivos que afetam a biodisponibilidade dos carotenóides para a alimentação humana é a baixa digestibilidade das células fibrosas dos vegetais. No entanto, os lipídios na dieta estimulam a absorção intestinal dos carotenóides, logo os frutos de palmáceas, como o buriti, podem proporcionar a vantagem adicional de

possuírem elevada biodisponibilidade destes compostos (BALL, 1998; YUYAMA *et al.*, 1998).

No tecido vegetal, os carotenóides são compostos estáveis, porém quando isolados, são suscetíveis à ação da luz, calor, oxigênio e agentes redutores. E alimentos com alto teor de lipídios, quando aquecidos a temperaturas elevadas, têm um decréscimo significativo em sua atividade de vitamina A. Isso é devido aos peróxidos decorrentes do processo de rancificação oxidativa que atacam e destroem a vitamina A e os carotenóides (BALL, 1998).

3.5 TOCOFERÓIS E TOCOTRIENÓIS

Tocoferóis e tocotrienóis agregam pelo menos oito compostos com atividade de vitamina E. Ambos os grupos possuem um anel 6-cromanol e uma cadeia lateral de natureza isoprênica constituída de dezesseis átomos de carbono, o que confere características lipossolúveis à vitamina E. Os tocoferóis são compostos contendo grupamentos metil-substituintes e cadeia lateral saturada (Figura 6) (RUPÉREZ *et al.*, 2001; BALL, 1998).

$$H_3$$
C H_3 C

Figura 6 Estrutura química do α-tocoferol

Fonte: Eitenmiller & Lee, (2004)

A atividade do α-tocoferol *in vivo* é cerca de 10 vezes maior do que seu precursor imediato, o γ-tocoferol. Além disso, a absorção dos tocoferóis pelo organismo é seletiva e o α-tocoferol tem predominância sobre os demais (β e γ-tocoferol), que não são absorvidos ou são apenas em pequenas proporções. A importância da vitamina E está relacionada com sua função antioxidante que mantém a integridade dos tecidos, além de desempenhar importantes papéis nos processos biológicos (HIRSCHBERG, 1999).

O α-tocoferol apresenta cor amarelo-clara e aspecto oleoso e é insolúvel em água, mas prontamente solúvel em óleos, gorduras, acetona, álcool, éter, clorofórmio e outros solventes orgânicos. A absorção de tocoferóis e tocotrienóis na

região ultravioleta (UV) são fracas, sendo que a absorção máxima é obtida em comprimentos de ondas de 292 a 298 nm (BALL, 1998).

É bem estabelecido na literatura que a atividade antioxidante parece ser a principal função biológico da vitamina E, a qual apresenta importante papel nos mecanismos preventivos de doenças crônico-degenerativas, como por exemplo, doenças cardiovasculares, neurológicas, câncer e diabetes mellitus. (RUPÉREZ et al., 2001; HUANG et al, 2002).

Alguns óleos vegetais possuem altas concentrações de tocoferóis e alguns tocotrienóis e o seu conteúdo é diretamente relacionado com o tipo de processamento aplicado. Assim, óleos que passaram pelo processo de refino convencional (químico ou físico) contêm um teor vitamínico reduzido em até 80 %, de acordo com as condições empregadas (RUPÉREZ *et al.*, 2001).

3.6 REFINOS DE ÓLEO VEGETAL

3.6.1 Aspectos gerais

O processo de refino de óleos vegetais tem por finalidade melhorar a aparência, odor e sabor através da remoção de alguns componentes do óleo bruto, tais como proteínas, fosfatídeos, ácidos graxos livres, pigmentos, compostos voláteis, metais e umidade, os quais podem prejudicar a estabilidade oxidativa e a qualidade final do óleo. As principais etapas que envolvem o processo de refino de óleos vegetais brutos são degomagem, branqueamento, desacidificação e desodorização. Dentre essas etapas, a desacidificação, a qual é aplicada principalmente para a remoção dos ácidos graxos livres, apresenta a maior importância, visto que o seu desempenho define o sucesso econômico do refino (O'BRIEN, 2009).

Ácidos graxos livres (AGL) ocorrem naturalmente em óleos brutos e seu teor pode sofrer um aumento durante o armazenamento inadequado. Alguns óleos brutos apresentam teores de ácidos graxos livres mais elevados, devido à hidrólise enzimática ou más condições durante transporte e/ou armazenamento das matérias-primas. O conteúdo de AGL é um bom indicador da qualidade do óleo bruto, bem como do óleo refinado (O'BRIEN, 2009). A ANVISA através de uma resolução especifica o teor máximo de 0,3 % de AGL expressos em ácido oléico para óleos, gorduras e cremes vegetais (ANVISA, 2005).

Industrialmente a desacidificação de óleos vegetais é geralmente realizada por dois métodos, o refino físico e o químico. A escolha do melhor processo depende das características individuais de cada óleo.

3.6.2 Métodos de refino

O refino químico consiste na aplicação de uma base (NaOH) para a neutralização dos AGL. Este processo é aplicável a óleos com moderado teor de ácidos graxos. Para óleos com acidez elevada, o refino químico não é econômico devido às perdas causadas pela saponificação do óleo neutro e pelo arraste mecânico de óleo neutro nas emulsões. A quantidade de sabões formada, assim como o custo de tratamento deste resíduo também são fatores a serem considerados (O'BRIEN, 2009).

O refino físico consiste na remoção dos AGL por dessorção sob vácuo com injeção direta de vapor de água. O método se baseia na diferença considerável entre os pontos de ebulição dos AGL e dos triacilgliceróis à pressão de operação, facilitando a remoção dos mesmos (HARTMAN, 1971).

No entanto, para alguns óleos, as condições necessárias neste processo (altas temperaturas e baixas pressões) têm grande impacto na qualidade do produto final. Óleos com grande teor de fosfatídeos não podem ser purificados por este método, pois a decomposição térmica destes compostos origina um material de cor escura dificilmente removível, prejudicando a aparência e o sabor do produto final (MAZA et al., 1992). Silva et al. (2009) avaliaram a desacidificação do óleo de buriti por via física, a qual se mostrou um processo interessante para reduzir a acidez neste óleo. No entanto não foi possível reduzir a acidez para níveis satisfatórios sem que promovesse a quase total degradação dos carotenóides presentes em quantidades significativas neste óleo. Deve-se ressaltar que algumas para oleaginosas como o buriti considerado fonte de compostos nutracêuticos, o processo de refino físico do óleo poderá afetar a estabilidade oxidativa destes compostos, por isso métodos alternativos devem ser desenvolvidos a fim de reduzir essas perdas.

Industrialmente, tem-se aplicado a destilação molecular para a remoção dos ácidos graxos livres contidos em óleos que apresentem em sua composição alta concentração de compostos nutracêuticos. A destilação molecular é um método adequado para separação e purificação de materiais termicamente instáveis, assim como para os líquidos com baixa pressão de vapor e alta massa molar. Muitos

compostos presentes nos óleos vegetais são sensíveis ao calor, desta forma a destilação molecular tem se tornado método alternativo de desacidificação de óleos vegetais, tendo como um dos principais produtos gerados o óleo de palma vermelho (NAGENDRAN et al., 2000; JIANG et al., 2006; POSADA et al., 2007).

Outro método alternativo de desacidificação de óleos vegetais é a extração com solvente ou extração líquido-líquido, a qual tem se mostrado como rota alternativa para a obtenção de óleos vegetais com teores aceitáveis de acidez. Esse método tem sido considerado promissor, se comparado ao refino químico, por ocasionar menor perda de óleo neutro, ser realizado a temperatura ambiente e não gerar resíduos químicos (RODRIGUES *et al.*, 2005). Alguns estudos avaliaram a desacidificação dos óleos de milho, castanha do Brasil, nozes de macadâmia, amendoim, semente de abacate e girassol, empregando o método de extração líquido-líquido (PINA & MEIRELLES, 2000; RODRIGUES *et al.*, 2005; RODRIGUES & MEIRELLES, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2012).

E nos últimos anos tem-se estudado o processo de adsorção em leito fixo utilizando resina de troca iônica como via alternativa à desacidificação de óleos vegetais com elevada acidez e alta concentração de compostos nutracêuticos (CREN, 2009).

3.7 ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções. Este processo de separação vem sendo usado na recuperação, concentração, separação e purificação de compostos, que podem apresentar altos valores agregados. O composto presente na fase líquida, vapor ou gás é chamado de adsorbato e o sólido é chamado de adsorvente (GEANKOPLIS, 1993).

A adsorção tem sido aplicada principalmente por se diferenciar dos demais processos de separação em relação aos baixos custos, pois, não emprega a utilização de calor, ocorre em baixa pressão, necessita tempos relativamente curtos de operação, apresenta possibilidades de reutilização do material adsorvente, não promove transformações dos compostos desejados e é um processo seletivo (GOMIDE, 1988; GEANKOPLIS, 1993).

O processo de adsorção pode ser classificado como um processo físico ou químico, dependendo do tipo de força envolvido. A adsorção física, também denominada adsorção de van der Waals, é promovida por forças de interação entre as moléculas. Este processo pode ser comparado com a condensação de vapor para formação de um líquido, que só é importante a temperaturas abaixo da temperatura crítica do gás. A adsorção química ou quimissorção envolve interações específicas entre o adsorvente e o adsorbato com energia quase tão alta quanto a de formação das ligações químicas. A Tabela 3 mostra as principais diferenças entre os dois tipos de adsorção (GREGG & SING, 1982; ALLEN, 1990).

Tabela 3 Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química

Adsorção química			
- Causada por forças eletrostáticas e			
ligações covalentes			
- Há transferência de elétrons			
- Calor de adsorção: 10 - 200 kcal/mol			
- Fenômeno específico e seletivo			
- A camada adsorvida só é removida por			
aplicação de vácuo e aquecimento à			
temperatura acima da adsorção			
- Somente há formação de monocamadas			
- Acontece também a altas temperaturas			
- Instantânea			
- Adsorvente altamente modificado na			
superfície			

Fonte: Teixeira et al. (2001).

Os adsorventes comerciais são desenvolvidos em função da sua utilização, podem ser encontrados na forma de pellets, pós e/ou pequenas esferas. Podem ser utilizados e posteriormente descartados ou regenerados para novos ciclos de adsorção. Entre os vários tipos de adsorventes utilizados, pode-se citar alumina ativada, sílica gel, carvão ativado, terra diatomácea e resinas poliméricas (STREAT & CLOETE, 1987).

3.8 RESINAS DE TROCA IÔNICA

Resinas de troca iônica são polímeros iônicos que apresentam dois tipos de íons, um deles é ligado à rede polimérica e o outro de carga oposta (contra-íon) livre. A propriedade da troca iônica é conseqüência da exclusão de Donnan, quando a resina é imersa em um meio seu contra-íon pode ser trocado por outro íon de mesma carga que esteja no meio e que apresente maior afinidade pela resina. Resinas de troca iônica têm sido classificadas de acordo com a carga de seu contra-íon (troca catiônica ou troca aniônica), e na força iônica de ligação do íon (troca iônica forte e troca iônica fraca). Assim podemos classificar os quatro tipos primários de resina de troca iônica (MORAES, 2004):

- a Resina de troca catiônica forte, contendo grupo ácido sulfônico ou o sal correspondente;
- b Resina de troca catiônica fraca, contendo grupo ácido carboxílico ou o sal correspondente;
- c Resina de troca aniônica forte, contendo grupo quaternário de amônio;
- d Resina de troca aniônica fraca, contendo cloreto de amônio ou hidróxido;

A resina de estireno-divinilbenzeno com grupamento amônio quaternário apresenta uma complexa estrutura, a qual é formada por polímeros retilíneos compostos por unidades constantes de estireno-divinilbenzeno, ligados covalentemente, formando uma rede. Os feixes desta são interligados transversalmente através de um monômero bifuncional, formando na maioria dos casos, uma esfera de tamanho padronizado (MARQUARDT & EIFLER-LIMA, 2001).

Todas as teorias referentes ao mecanismo de troca iônica são similares, as quais afirmam que a troca iônica deve satisfazer a lei da eletroneutralidade, ou seja, todo íon removido é na verdade substituído por uma quantidade equivalente de outra espécie iônica de mesmo sinal. As diferenças são as posições e a origem dos sítios de troca. Mas no geral, a teoria de troca iônica pode ser estendida para o fenômeno que ocorre em uma estrutura insolúvel, altamente interligada que contém 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. Logo, quando um trocador iônico com contra-íons A é colocado em contato com uma solução contendo outro contra-íon B de mesma carga, o contra-íon A originalmente ligado à resina irá migrar para a solução e o contra-íon B da solução, irá migrar para a resina, até que o equilíbrio seja atingido. Agora, tanto a solução quanto o trocador iônico possuem os dois contra-íons, mas não necessariamente nas mesmas concentrações. Como regra, os poros da resina também são ocupados não só por contra-íons, mas também por solvente e soluto. Logo, a troca iônica pode ser considerada como uma reação reversível entre os sítios ativos da resina e os íons trocáveis da solução (CREN, 2009).

A seguir, mostra-se a reação reversível que ocorre no processo de troca iônica em resina aniônica:

$$Ce^{n+} \ nC_{1 \ (resina)} + nC_{2 \ (aq.)} + nX^{+} \ {}_{(aq.)} \quad \longleftarrow \quad Ce^{n+} \ nC_{2 \ (resina)} + nC_{1 \ (aq.)} + nX^{+} \ {}_{(aq.)}$$

Na Figura 7 é apresentada uma ilustração que caracteriza o comportamento de troca iônica entre contra-íons A do trocador iônico e B da solução.

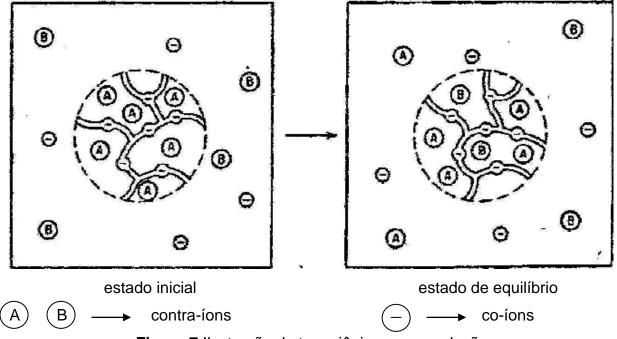


Figura 7 Ilustração da troca iônica com a solução

3.9 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

Os processos de adsorção são geralmente realizados escoando o fluido continuamente pela coluna empacotada com o adsorvente. Neste caso, a adsorção do soluto no adsorvente pode ser descrita através das curvas de ruptura, obtidas experimentalmente (CREN & MEIRELLES, 2012).

Na operação em leito fixo, o adsorvente está continuamente em contato com a solução de alimentação. A concentração na solução em contato com uma dada camada de adsorvente varia muito lentamente sob estas condições, e uma alta relação de soluto por adsorvente é encontrada. Para o tratamento em batelada, geralmente a concentração de soluto em contato com toda a quantidade de adsorvente diminui continuamente enquanto ocorre a adsorção, por esse motivo diminui a eficiência do adsorvente para remoção do soluto (GEANKOPLIS, 1993).

Quando uma solução é passada através de um adsorvente estacionário, tanto em fluxo ascendente como descendente, as condições descontínuas prevalecem, em que o adsorvente continua adsorvendo soluto constantemente durante todo o período útil de operação. A Figura 8 apresenta um gráfico padrão de uma adsorção idealizada ou curva de ruptura ("breakthrough curve") para um adsorvente em condições descontínuas. O ponto inicial de ruptura ("breakpoint") que está sobre a curva, é o ponto no qual a solução do leito ou da coluna começa a ter sua concentração aumentada bruscamente, ordenando a substituição ou regeneração do adsorvente (SLEJKO, 1985).

Para caracterizar a curva de ruptura, geralmente escolhem-se duas concentrações, a concentração de ruptura e a concentração de exaustão (saturação). Estas duas concentrações são arbitrárias e normalmente considera-se que a concentração de ruptura seja 10 % da concentração de alimentação e a concentração de exaustão entre 90 % e 100 % da concentração de alimentação, ou seja, o completo esgotamento da coluna. O comportamento curvilíneo da curva de ruptura delineia uma região do leito na qual está ocorrendo a troca iônica. Esta região é definida como a zona de transferência de massa, ou seja, é a extensão do leito no qual a concentração passa de ponto de ruptura para ponto de exaustão. 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 (BELTER et al., 1988; CREN, 2009).

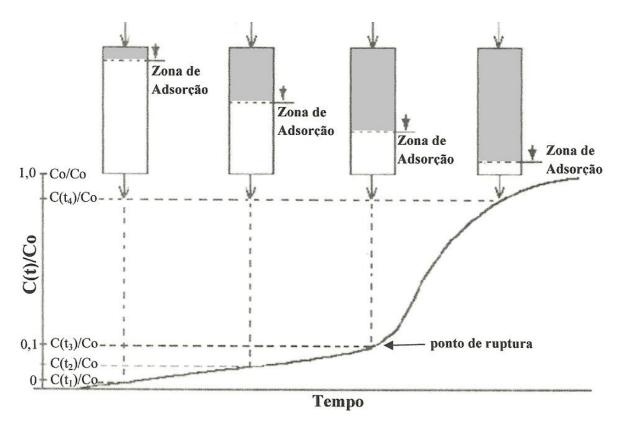


Figura 8 Representação da curva de ruptura conforme movimento da zona de transferência de massa pelo leito fixo

Fonte: Slejko, (1985)

Através de uma curva de ruptura típica (Figura 9) podem ser obtidas informações quanto 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, destacada. A partir da curva de ruptura, Sridhar *et al.* (1994) definem duas eficiências (Equação 1 e 2), com propósito de comparação:

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 (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 $C(t_f)/C_0 \cong 1$).

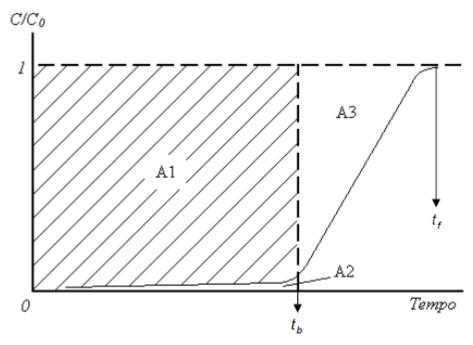


Figura 9 Seleção de áreas para o cálculo das eficiências na curva de ruptura

Fonte: Cren, (2009)

Assim, a partir da integração da curva de ruptura pode-se obter as eficiências conforme as Equações 3 e 4, descritas abaixo.

$$Er = \frac{tb - \int_0^{tb} \frac{C(t)}{Co} dt}{tb} = \frac{A1}{A1 + A2}$$
 (3)

$$Ef = \frac{tb - \int_0^{tb} \frac{C(t)}{Co} dt}{tf - \int_0^{tf} \frac{C(t)}{Co} dt} = \frac{A1}{A1 + A3}$$
(4)

Desta forma, uma máxima capacidade da coluna utilizada eficientemente é obtida quando a curva na região de ruptura é vertical, pois nesta situação a máxima capacidade da coluna utilizada eficientemente obtida é igual à capacidade efetiva utilizada da coluna. Sendo que apenas nesta situação tanto a eficiência de remoção quanto à de utilização serão de 100 % ao longo de todo o processo de operação da coluna. É importante mencionar que geralmente em sistemas reais esta situação não ocorre, já que o processo de operação em coluna sofre influência de fatores diversos, que normalmente impedem que se alcance eficiência de 100 %.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

4.1.1 Matéria-prima

Utilizou-se o óleo de buriti bruto obtido por processo de prensagem mecânica a frio, proveniente de dois lotes, safra 09/10 (lote A) e safra 10/11 (lote B) doados pela empresa "Naturais da Amazônia" localizada na cidade de Belém-PA. Antes de iniciar os ensaios os óleos foram caracterizados conforme metodologia recomendada pela AOCS (2005), PORIM (1995) e Silva *et al.* (2011). O óleo foi mantido sob refrigeração (cerca de 10 °C) até o momento de sua utilização.

4.1.2 Adsorvente

A resina Amberlyst A26 OH, utilizada nos experimentos de adsorção foi fornecida pela empresa Rohm & Hass. Sua estrutura porosa confere boa atividade catalítica em meios aquosos e não aquosos, sendo inerte em ácidos fortes, álcalis concentrados, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, alcoóis, éteres e outros solventes comuns. Esta resina é normalmente utilizada na catálise de reações como as de condensação aldólica, nas quais é necessário o emprego de bases fortes, remoção de metais de transição aniônicos, remoção de ácidos a partir de hidrocarbonetos e outros solventes apolares (ROHM & HASS, 1993). Na Tabela 4 são apresentadas as principais características da resina Amberlyst A26 OH.

Tabela 4 Características da resina Amberlyst A26 OH

Tino	oniônios forts		
Tipo	aniônica forte		
Grupo funcional	amônio quaternário – RCH₂N(CH₃)₃⁺OH⁻		
Matriz	macroreticular de estireno-divinilbenzeno		
Forma iônica original	hidróxido (OH)		
Concentração de sítios ativos	≥ 0,80 eq/L		
Umidade	66 a 75 %		
Tamanho da partícula	0,560 a 0,700 mm		
Área superficial	$30 \text{ m}^2/\text{g}$		
Diâmetro médio dos poros	290 Å		
Densidade aparente	675 g/L		

Fonte: Rohm & Hass (1993)

4.1.3 Reagentes utilizados no processo de desacidificação

- Álcool propílico (n-propanol) P.A 95,5 % (Synth, Brasil);
- Ácido oléico comercial 95 % (Merck, Brasil).

4.1.4 Equipamentos

- Estufa com circulação de ar (MARCONI, modelo MA 035, Brasil);
- Banho termostático digital (MARCONI, modelo MA-184, Brasil e TECNAL, modelo ET-184, Brasil);
- Balança analítica (SARTORIUS, modelo A200 S, Brasil);
- Balança semi-analítica (MARTE, modelo AS 2000, Brasil);
- Bomba peristáltica (COLE PARMER MASTERFLEX, modelo 7518-00, Alemanha);
- Titulador automático (METROHM, modelo Titrando 808 e software Tiamo, Suíça);
- Termômetros digitais (INCOTERM, Brasil);
- Medidor do teor de água (METROHM, modelo 701 KF (Karl Fischer) Titrino e
 703 Ti Stand e Termoprep, Suiça);
- Espectrofotômetro (Lambda 40, Perkin-Elmer UV/Visível);
- Cromatógrafo líquido de alta eficiência CLAE (Shimadzu, LC-20AT);
- Cromatógrafo gasoso CG (VARIAN, modelo CP 3380, USA).

4.1.5 Vidrarias

- Colunas de vidro encamisada nas dimensões 66,5 cm x 4,5 cm (Ace Glass Inc.);
- Condensador;
- Erlenmeyers de 3000 mL;
- Provetas;
- Béqueres.

4.2 MÉTODOS

A caracterização do óleo de buriti foi realizada no laboratório de controle de qualidade da Companhia Refinadora da Amazônia - CRAE situada em Belém-PA. Os experimentos de adsorção e suas respectivas análises foram determinados no Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplica e Equilíbrio

(EXTRAE/FEA/DEA/UNICAMP). Os ensaios de evaporação do solvente foram realizados no Laboratório de Medidas Físicas (LAMEFI/FEA/ITEC/UFPA)

4.2.1 Caracterização do óleo de buriti

As análises realizadas no laboratório da Empresa CRAE foram:

- Ponto de fusão: conforme metodologia AOCS Cc 3 25 (AOCS, 2005);
- Teor de sólidos por Ressonância Magnética Nuclear (RMN): conforme metodologia AOCS Cd 16b – 9 (AOCS, 2005);
- Ácidos graxos livres: conforme metodologia AOCS Ca 5a 40 (AOCS, 2005);
- Índice de iodo: conforme metodologia AOCS Cd 1– 25 (AOCS, 2005);
- Índice de peróxido: conforme metodologia AOCS Cd 8 53 (AOCS, 2005);
- Índice de saponificação: conforme metodologia AOCS Cd 3 -25 (AOCS, 2005);
- Estabilidade oxidativa: conforme metodologia AOCS Cd 12 57 (AOCS, 2005);
- Carotenóides totais: por espectrofotometria, conforme metodologia de Porim (1995);
- Composição em ácidos graxos: conforme metodologia AOCS Ce 1 62 (AOCS, 2005) com adaptações descritas por Rodrigues et al. (2011).

As análises realizadas no laboratório EXTRAE/FEA/DEA/UNICAMP, para a caracterização do óleo foram:

- Umidade: conforme metodologia AOCS: Ca 2c 25 (AOCS, 2005);
- Tocoferóis: conforme metodologia descritas por Silva et al. (2011);
- Carotenóides totais: por cromatografia líquida de alta eficiência, conforme descrito por Silva et al. (2011).

4.2.2 Condicionamentos da resina

Foram testados diferentes tratamentos para verificar a influência dos mesmos na eficiência de remoção da água presente na resina, bem como a influência em sua capacidade. Abaixo estão descritos os tratamentos aplicados à resina:

 Tratamento 1 – quatro lavagens com etanol anidro (3 vezes o volume de resina), sendo o contato entre a resina/etanol em cada lavagem mantido por

- 24 horas. Finalizada as lavagens com etanol, efetuou-se uma lavagem (24 h) com o solvente a ser utilizado no processo (propanol);
- Tratamento 2 Secagem da resina por cerca de 8 horas em temperatura de 100°C, seguido posteriormente as mesmas condições aplicadas ao tratamento 1;
- Tratamento 3 Hidratação da resina em água (4 vezes o volume de resina)
 por 24 horas, seguido dos procedimentos adotados no tratamento 1;
- Tratamento 4 Lavagem da resina empacotada na coluna com propanol utilizando cinco vezes o volume leito (VL) de solvente a uma vazão de 2 VL/h;
- Tratamento 5 Hidratação da resina com água (4 vezes o volume de resina)
 por 24 horas.

4.2.3 Determinação da capacidade da resina

O método de determinação da capacidade total da resina identifica o potencial da resina em remover íons específicos em condições de escoamento específicas. A capacidade de troca aniônica total de resinas na forma de cloro é obtida pela determinação de dois componentes: capacidade de base fraca em consequência da eluição com hidróxido de amônio e capacidade de base forte (ou capacidade de troca aniônica de divisão de sal) em consequência da subsequente eluição com nitrato de sódio. As etapas para esta determinação são descritas no manual do fornecedor da resina Rohm & Haas (1993) e por Cren (2009).

4.3 EXPERIMENTOS

4.3.1 Planejamento experimental

Para avaliar os efeitos das condições de operação sobre o comportamento da troca iônica em coluna, os experimentos foram realizados com base em um planejamento experimental do tipo delineamento composto central rotacional (DCCR) com duas variáveis independentes, sendo estas a vazão da solução de saída e o teor de AGL na solução de alimentação (óleo + ácido), variados em 5 diferentes níveis, totalizando 11 ensaios (Tabelas 5 e 6) (RODRIGUES & IEMMA, 2005). Tais níveis foram escolhidos através de dados obtidos na literatura, por recomendações do fornecedor da resina e com base na acidez original do óleo de buriti utilizado no presente estudo. Como respostas foram obtidas as eficiências de

remoção do soluto (Er) e eficiência de utilização da resina (Ef) para cada ensaio realizado (CREN, 2009; ROHM & HAAS, 1993).

Tabela 5 Parâmetros utilizados no processo

	Níveis				
Parâmetros experimentais	-1,41	-1	0	1	1,41
Teor de acidez na miscela (%) (X ₁)	5,2	6,0	8,0	10,0	10,8
Vazão da solução de saída (mL/min) (X ₂)	1,8	3,0	6,0	9,0	10,2

Tabela 6 Matriz do planejamento (DCCR)

Ensaios _	Variáveis codificadas			
L113a105	Teor de acidez % (X ₁)	Vazão da solução mL/min (X₂)		
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		

4.3.2 Ensaios de adsorção

A resina utilizada para cada ensaio foi previamente condicionada em solvente, para a redução de água presente na mesma e para a ativação de seus sítios, conforme o tratamento 4, descrito no item 4.2.2.

A solução de alimentação (miscela) foi constituída a partir de três tipos de componentes (óleo de buriti, ácido oléico e propanol). Inicialmente, verificou-se a acidez do óleo, e a partir do valor obtido, calculou-se através das equações 8 e 9, a quantidade de óleo e ácido oléico a ser introduzido no sistema. Estes dois

componentes foram somados e diluídos na proporção de 1:1 (ácido + óleo/ propanol).

A Figura 10 ilustra o processo de adsorção aplicado neste estudo. Os ensaios foram conduzidos em coluna de leito fixo, empacotando-se o leito com cerca de 150 mL de resina previamente condicionada. As vazões das soluções de alimentação (miscela) e de saída foram controladas através de bombas peristálticas. Foi realizado o monitoramento da temperatura na entrada e na saída da coluna, para garantir a permanência da mesma (25° C), durante todo o processo de adsorção. Amostras foram coletadas na saída do sistema, em intervalos de 10 minutos e analisadas conforme descrito no próximo item. O processo foi conduzido até o momento em que a relação entre as concentrações das soluções de saída e de alimentação fosse próximo ou igual a 1 (100 %), dito ponto de saturação. Para cada ensaio foi utilizado uma nova resina.

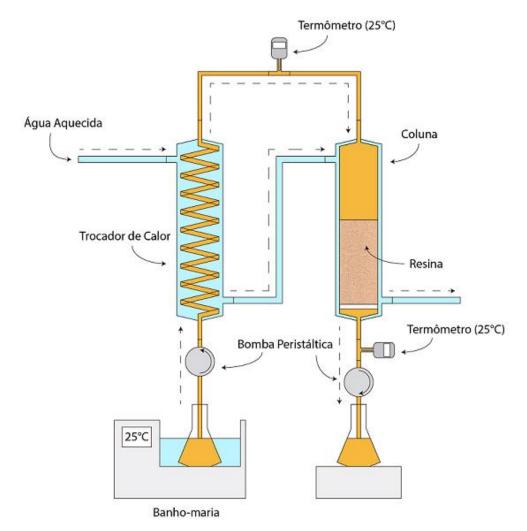


Figura 10 Esquema do processo de adsorção do óleo de buriti com resina de troca iônica

4.3.3 Análises aplicadas ao processo

Ácido graxo livre

A porcentagem de ácido graxo livre (AGL) foi determinada por titulação com hidróxido de sódio, conforme a metodologia da AOCS Ca 5a – 40 (2005). A quantidade de ácido graxo foi expressa em teor de ácido oléico.

A quantidade de amostra pesada (cerca de 1 g) foi diluída em 40 mL de solução éter etílico/etanol (1:1), em seguida titulou-se esta com solução alcoólica de NaOH 0,01N até o ponto de viragem potenciometrico, ponto de inflexão da curva de titulação. A titulação foi feita utilizando um titulador automático (808 Titrando, Metrohm), acoplado a um software que demonstra potenciometricamente o andamento da titulação.

O teor de AGL (em base oléica) das amostras foram calculados através da Equação 5.

% AGL _(base oléico) =
$$\frac{(V_{NaOH} - B) \times M \times Mm}{10 \times m_{oleo}}$$
 (5)

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)

m_{óleo} – massa de óleo

- Carotenóides totais e tocoferol: adotou-se a mesma metodologia descrita no item 4.2.1.
- Umidade na solução

A determinação da umidade na solução de saída foi feita segundo o método Karl Fisher, conforme o método da AOCS Ca 2e-84 (2005) para determinação de água em óleos vegetais. Para estas determinações utilizou-se um titulador automático Karl Fisher.

Teor de solvente

Este teor foi quantificado pesando-se cerca de 2 g da amostra em placa de petri, as quais foram levadas à estufa com circulação de ar forçado a 100°C por cerca de 24 horas ou até peso constante e o seu valor calculado por diferença (Equação 6), conforme a metodologia 31.1.02 descrito na AOAC (1997).

Teor de solvente (%) =
$$\frac{m_{\text{amostra i}} - m_{\text{amostra f}}}{m_{\text{amostra i}}}$$
 (6)

Teor de óleo

Foi calculado por diferença (Equação 7).

Teor de óleo (%) =
$$100$$
 - (Teor de solvente + AGL) (7)

4.3.4 Concentração do óleo desacidificado

Para avaliar a manutenção da acidez no óleo desacidificado após o processo de adsorção durante o armazenamento, as várias amostras coletadas em cada corrida até proximo ao ponto de ruptura, foram reunidas formando uma amostra única e armazenadas sob congelamento à temperatura inferior a -18 °C por cerca de 6 meses.

Após o término da etapa de adsorção essas amostras foram conduzidas ao laboratório LAMEFI/FEA/ITEC/UFPA e submetidas ao processo de dessolventização em rotaevaporador seguido de secagm em estufa a vácuo (70 °C) e foram analisadas com relação ao teor de acidez, carotenóides, tocoferóis e estabilidade oxidativa, de acordo com as metodologias descritas no ítem 4.2.1.

5 RESULTADOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO

Os resultados da caracterização dos lotes do óleo de buriti estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 Caracterização do óleo de buriti

Análise	Unidade	Lote A	Lote B
Teor de AGL	% em ácido oleico	$4,60^a \pm 0,100$	$5,23^{b} \pm 0,120$
Índice de peróxido	mEq/kg	$11,07^{a} \pm 0,060$	$12,05^{b} \pm 0,100$
Índice de Saponificação	mg KOH/g	$203,42^{a} \pm 4,340$	$183,9^{b} \pm 1,940$
Índice de iodo	g I/100g	$78,3^{a} \pm 1,500$	$77.4^{a} \pm 0.800$
Índice de refração	20°C	$1,468^{a} \pm 0,001$	$1,469^a \pm 0,000$
Ponto de fusão	°C	$10,2^a \pm 0,100$	$10.8^{b} \pm 0.070$
Umidade	%	$0,154^{a} \pm 0,002$	$0,134^{b} \pm 0,001$

Letras minúsculas diferentes na linha diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5 %.

O valor de acidez é um dos parâmetros utilizados para expressar a qualidade de óleos e gorduras. De acordo com o Codex Alimentarius (1999), é permitido teor de AGL de até 2 % (expressa em base oléica) para óleo bruto. Neste estudo, o óleo apresentou teor de AGL em torno de 5 %, por isso a necessidade de desacidificação do mesmo, porém através de métodos que minimizem as perdas de vitaminas contidas neste óleo. Valores distintos de AGL foram observados por Vásquez-Ocmín et al. (2010) e França et al. (1999), os quais encontraram 2,1 % e 10,8 %, respectivamente.

O índice de peróxido também representa a qualidade de óleos e gorduras e expressa o nível de oxidação dos mesmos. Segundo Codex Alimentarius (1999), o limite aceitável de peróxido para óleo não refinado é de até 15 mEq/kg. Portanto, os valores deste índice encontrados no presente estudo, para ambos os lotes estão de acordo com a norma citada acima e, inferiores aos valores descritos por Silva *et al.* (2009), o qual foi de 14,2 mEq/kg.

Os índices de saponificação, iodo e refração, para ambos os lotes analisados, estão próximos aos valores encontrados para o azeite de oliva (196 mg KOH/g, 80 g I/100g e 1,47 à 20°C, respectivamente) (O'BRIEN, 2009). Além das análises descritas na tabela acima foi quantificado o teor de sólidos totais por RMN, obtendo-

se 1,23 % (lote A) e 1,35 % (lote B) 10 °C, para as demais temperaturas (20 à 40 °C), não houve a formação de sólidos totais. A identificação de sólidos apenas para a temperatura de 10 °C pode estar relacionado ao alto grau de insaturação e baixo ponto de fusão do óleo de buriti quando comparado ao óleo de palma (O'BRIEN, 2009).

A quantificação da vitamina E e provitamina A foram determinadas com base nos tempos de retenção dos padrões comerciais das mesmas (cromatograma -Apêndice A). Com base nos padrões foram identificadas as concentrações de vitamina E presente no óleo de buriti proveniente do lote B (cromatograma -Apêndice B), o qual apresentou todas as frações de tocoferóis (α , β , γ e δ), sendo a maior concentração para o β-tocoferol (1910,1 ± 25,0 mg/kg), seguido de α (474,3 ± 1,7), δ (535,8 ± 7,1 mg/kg) e γ (90,8 ± 5,5 mg/kg) – tocoferol. Também foram apresentadas relativas concentrações de α-tocotrienol (306,4 ± 11,9 mg/kg). O valor total de tocoferol obtido no presente estudo (3000 mg/kg) foi cerca de duas vezes superior aos valores reportados por Costa et al. (2010), Rodrigues et al. (2010) e Silva et al. (2011), sendo que os mesmos não identificaram a presença do αtocotrienol. Isto demonstra a alta variabilidade que há nas características nutricionais do óleo de buriti obtido a partir de uma mesma espécie, porém em locais e condições pós-colheita diferentes. Também, segundo Sampaio et. al. (2010), a sazonalidade das culturas e maturação dos frutos pode ser responsável pela flutuação na composição de óleos vegetais.

Além da vitamina E, também foram quantificadas as concentrações de provitamina A (Tabela 8) por cromatografia líquida de alta eficiência (cromatograma - Apêndice C) para o lote B e por espectrofotometria para ambos os lotes.

Tabela 8 Valores de provitamina A do óleo de buriti

Método	Lote A	Lote B		
metodo	mg/kg			
Espectrofotometria	$979,5^a \pm 24,0$	1294,9 ^{b, A} ± 37,2		
Cromatografia	NQ	$1634,1^{B} \pm 5,5$		

NQ – não quantificado.

Letras minúsculas na linha diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5 %. Letras maiúsculas na coluna diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5 %.

Houve diferenças significativas (p \leq 0,05) dos valores médios entre os lotes para mesma análise (espectrofotometria), e entre os métodos

(espectrofotometria/cromatografia) para o lote B. A diferença relativa entre os métodos para o mesmo lote ficou em torno de 20 %. A concentração de carotenóides totais obtida por cromatografia no presente estudo (1634 mg/kg) foi próxima ao valor reportado por Ribeiro et al. (2011) e Silva et al. (2011), respectivamente, 1800 e 1576 mg/kg. Quanto à concentração de carotenóides totais detectado por espectrofotometria, obteve-se menor valor para o lote A (980 mg/kg), este foi próximo ao valor descrito por Silva et. al. (2009) (1003 mg/kg), quantificado por espectrofotometria.

Na Tabela 9, é apresentada a composição de ácidos graxos do óleo de buriti para os dois lotes (cromatograma - Apêndice D). Observa-se que os ácidos graxos em maior concentração, para ambos os lotes são oléico e palmítico. Diferenças mais expressiva entre os lotes, são observadas para os ácidos em menor concentração (M, Li, Ln, Be). A alta concentração de monoinsaturados foi observada anteriormente através do elevado índice de iodo, sendo este perfil semelhante ao reportado na literatura por França et. al. (1999) com 79 %, Albuquerque et. al. (2005) com 76 %, Silva et. al. (2009) com 74 %, Vasquez-Ocmin et. al. (2010) com 76 %, Rodrigues et al., (2010) com 75 % e Cunha et. al. (2012) com 77 %. Perfis de ácidos graxos próximos são encontrados em óleos amazônicos ainda pouco explorados como os de tucumã, patawa e mari, e em óleo com produção industrial como o de canola e oliva, sendo este último reconhecido pelo valor na prevenção do colesterol LDL (low density lipoprotein – LDL) e de doenças cardiovasculares (RODRIGUES et al., 2010; DUBOIS et. al., 2007).

Tabela 9 Perfil de ácidos graxos do óleo de buriti

Ácido gra	Y 2	% mass	a de óleo
Acido grazo		Lote A	Lote B
Láurico (L)	C12:0	0,05	0,07
Mirístico (M)	C14:0	0,07	0,14
Palmítico (P)	C16:0	17,26	17,51
Palmitoléico (Po)	C16:1	0,22	0,20
Heptadecanóico (Mg)	C17:0	0,08	0,08
Esteárico (S)	C18:0	1,35	1,74
Oléico (O)	C18:1	78,99	75,11
Linoléico (Li)	C18:2	1,08	3,83
Linolênico (Ln)	C18:3	0,79	0,12
Araquídico (A)	C20:0	0,07	0,07
Behênico (Be)	C22:0	0,04	1,13
Saturados		18,92	19,74
Monoinsaturados		79,21	75,31
Polinsaturados		1,87	3,95

5.2 CAPACIDADE DA RESINA

Os ensaios de capacidade servem não só para determinar e confirmar a capacidade da resina, especificada pelo fabricante Rohm & Haas em ≥ 0,8 eq/L, mas também para verificar a influência de diferentes tratamentos impostos à resina na sua capacidade final. Estes ensaios foram realizados para todos os cinco tratamentos aplicados à resina, sendo os métodos aplicados aos tratamentos 1, 2, 3, e 4 realizados conforme reportados por Cren (2009) e o tratamento 5 conforme descrito por ROHM & HAAS (1993). Além de verificar a capacidade, os diferentes tratamentos também tiveram como objetivo, reduzir o teor de água remanescente na resina, uma vez que o objetivo do tratamento é reduzir o teor de água sem perda de capacidade.

A redução de água é essencial para garantir que não haja separação de fases no sistema composto por óleo/ácido graxo e propanol. A capacidade da resina Amberlyst A 26OH para os diferentes tratamentos estão apresentados na Tabela 10. Todos os tratamentos apresentaram capacidade igual ou superior ao valor estabelecido pelo fabricante da resina (≥ 0,80 eq/L), sendo os mesmo próximos aos valores de capacidade reportados por Cren (2009).

Para os ensaios do planejamento experimental optou-se por utilizar o tratamento 4, visto que o mesmo demandou menor tempo, com etapas mais simples e menor geração de solvente residual.

Tabela 10 Capacidade da resina para cada tratamento

Tratamento	Capacidade (eq/L)
1	1,03
2	0,80
3	0,85
4	0,82
5	0,95

5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

5.3.1 Testes para obtenção da curva de ruptura

A princípio seria utilizada a acetona como solvente para diluição do óleo a ser aplicado no processo de adsorção. No entanto, em testes preliminares observou-se a formação de fases na solução de saída, em decorrência da água gerada pela troca iônica. Então optou-se por utilizar outro solvente (propanol), o qual contribuiu para que não houvesse a formação de fases no sistema.

Utilizou-se a resina Amberlyst A 26OH em coluna de leito fixo, as soluções de alimentação do processo (miscela) foram calculadas com base nas Equações 8 e 9, referentes ao balanço de massa, e os experimentos conduzidos conforme descrito no item 4.3.1. Para todos os ensaios manteve-se a proporção de solvente (propanol) e óleo/ácido de 1:1 (óleo proveniente do lote A). Na Figura 11 são mostradas as curvas de ruptura obtidas para os ensaios testes 1, 2 e 3. Os mesmos foram conduzidos com vazão de 5,5 mL/min (testes 1 e 2) e 7,5 mL/min (teste 3) e concentração inicial da miscela (expressa em % de ácido oléico) de 4,5 % \pm 0,05 (teste 1) 4,6 % \pm 0,07 (teste 2), estes representam teor de AGL original do óleo (lote A), e 10,4 % \pm 0,1 (teste 3), que foi acidificado com ácido oléico comercial. Foram escolhidas estas concentrações por representarem uma ampla faixa que permite avaliar a eficiência do processo.

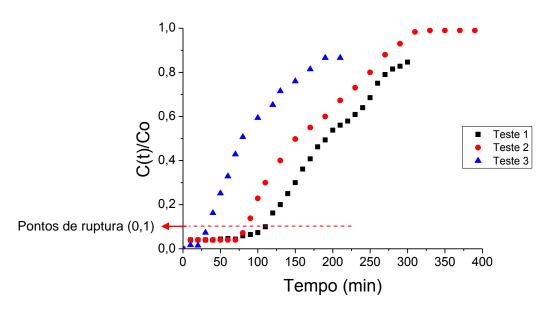


Figura 11 Curvas de ruptura dos ensaios testes

Observa-se que o comportamento da curva para os teste 1 e 2 foram próximos, porém diferindo-se no ponto de ruptura (85 e 110 min para os teste 2 e 1, respectivamente). Porém, para o ponto de saturação, a quantidade de solução do teste 1 não foi suficiente para levar o processo até o final, fazendo com que a curva não alcançasse o valor de $C(t)/C_0 = 1,0$. Isto significa que após cerca de 5 horas do processo, a resina não estava totalmente saturada, ou seja, nem todos os sítios ativos da resina foram preenchidos com ácido. Logo, para o teste 2, aumentou-se a massa de miscela, a fim de se obter uma quantidade de ácido graxo livre suficiente para que se alcançasse o ponto de saturação. Este ponto foi alcançado para o teste 2, ou seja, neste momento a concentração da solução de saída estava próximo à concentração da solução de entrada. Porém, ambas as curvas (teste 1 e 2) apresentaram maior dispersão axial frente ao teste 3, por terem sido conduzidas à menor vazão. Segundo Cren (2009), esta dispersão está vinculada principalmente à baixa concentração de ácido, porém, sabe-se também, que quanto maior a vazão da solução de saída, menor será o tempo de contato do soluto (adsorbato) com o adsorvente, com isso os tempos de ruptura e saturação tendem a ser mais próximos, obtendo-se assim curvas com angulação próximas a 90 ° (comportamento ideal).

Com base nas definições apresentadas no item 3.9, sejam as áreas indicadas na Figura 8 e as Equações 1 e 2, calculou-se através do programa OriginPro 8 as áreas A1, A2 e A3, obtendo-se assim as eficiências de remoção do soluto (Er) e

utilização da resina (Ef), as quais estão descritas na Tabela 11, com as respectivas condições de processo.

Tabela 11 Eficiências (Er) e (Ef) para os ensaios testes

Ensaio teste	Er (%)	Ef (%)
1 (acidez: 4,5 % ± 0,05 / vazão: 5,5 mL/min)	94,8	53,5
2 (acidez: 4,6 % ± 0,07 / vazão: 5,5 mL/min)	94,5	50,9
3 (acidez: 10,4 % ± 0,1 / vazão: 7,5 mL/min)	97,7	34,3

Nota-se que a Er entre os testes 1 e 2 foi próxima, observando-se pouca variação para o teste 3 (97,7 %). Isto demonstra que a resina está adsorvendo o ácido graxo livre presente na solução de forma eficiente, próximo a 100%. Porém, a Ef apresentou valores mais baixos, ou seja, apenas cerca de 50 % (testes 1 e 2) e 34 % (teste 3) da capacidade da resina está sendo efetivamente utilizada. Observase que para os testes 1 e 2, nos quais foram conduzidos à menor vazão, obteve-se melhor Ef, indicando que o aumento da vazão tende a reduzir a eficiência. Este mesmo comportamento foi reportado por Cren *et al.* (2009).

Além de observar o comportamento das curvas de ruptura, estes testes foram importantes para otimizar o processo de adsorção aplicado ao óleo de buriti. No início dos experimentos surgiram algumas dificuldades, tais como a formação de bolhas de ar no decorrer do processo.

A formação de bolhas de ar dentro da coluna inviabiliza a continuação do experimento, uma vez que o sistema tende a criar caminhos preferenciais, ou seja, as bolhas de ar formam uma barreira, impedindo que a solução entre em contato com a resina neste ponto, com isso a quantidade de sítios disponíveis é reduzido, alterando o tempo de ruptura (t_b) e saturação (t_f), podendo interferir de forma significativa nos cálculos das eficiências (Er e Ef). Logo, quando havia ocorrência de bolhas na coluna o experimento era desconsiderado. Através da Figura 12, observase o leito com a presença de bolhas de ar (a) e empacotado com a resina de forma ideal, compactada (b).

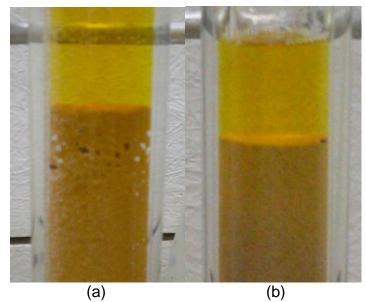


Figura 12 Resina empacotada no leito com (a) e sem (b) bolhas de ar

Pode ocorrer a formação de bolhas de ar também durante o empacotamento da resina na coluna, mas isto é facilmente contornado fazendo-se o refluxo no leito. Deve-se ressaltar que esta resina tem que estar sempre imersa no solvente após ser condicionada e antes de ser utilizada nos experimentos, por ser muito higroscópica, captura com facilidade a umidade contida no ar.

Outro problema observado no início dos experimentos foi na quantificação do teor de AGL. Para a realização da mesma utilizou-se um titulador automático (Metrohm), porém, o mesmo estava gerando resultados incorretos quando aplicado a baixas concentrações, isto foi observado para os testes 1 e 2. Nota-se (Figura 11), que a razão entre a concentração final e inicial (C(t)/Co) nos primeiros minutos para estes testes foi maior comparados ao teste 3. Isto ocorreu porque a concentração da solução de saída (% em base oléico) nos tempos iniciais para os testes 1 e 2 (0,13 e 0,15 %, respectivamente) foram o dobro comparadas ao teste 3 (0,08 %). Tão logo o problema foi identificado e corrigido, deu-se sequência aos experimentos.

5.4 ENSAIOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Estes ensaios foram realizados a partir do planejamento experimental descrito no item 4.3.1. A resina foi condicionada conforme o tratamento 4 descrito no item 4.2.2. Este tratamento aplicado à resina antes do processo visa reduzir a quantidade de água presente na mesma. As soluções de alimentação do processo (solvente + óleo + ácido oléico) foram calculadas com base nas Equações 6 e 7 referentes ao balanço de massa, descritos no item 4.3.2. O óleo utilizado nesta etapa foi

proveniente de ambos os lotes (A e B), empregados de forma isolada para cada corrida do planejamento.

As curvas de ruptura obtidas para as diferentes condições de processo são mostradas na Figura 13. Observa-se que os ensaios apresentaram pontos de ruptura e saturação distintos entre si. Staby *et al.* (2005) relatam que a variação de inclinação das curvas de ruptura indica a influência da vazão no tempo de transferência de massa. Logo, no presente estudo observou-se que para os ensaios 3 (6 % e 9 mL/min) 4 (10 % e 9 mL/min) e 8 (8 % e 10 mL/min) ensaios com maior vazão, as curvas atingiram o ponto de ruptura mais rapidamente (38,5, 35 e 36,2 min, respectivamente) (Tabela 12). A vazão nas condições mais elevada fez com que nem todos os sítios fossem ocupados, por não haver tempo hábil de transporte do ácido até os sítios da resina.

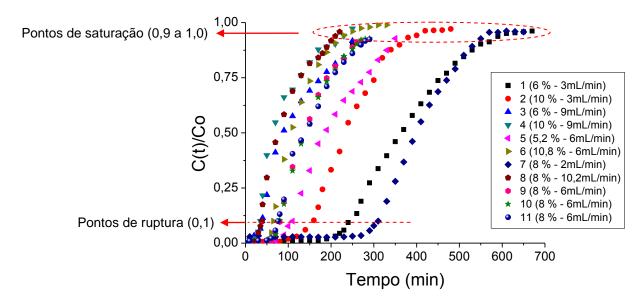


Figura 13 Curvas de ruptura dos experimentos.

Já para os ensaios 1 (6 %, 3 mL/min), 2 (10 %, 3 mL/min) e 7 (8 %, 2 mL/min) ensaios com menor vazão, as curvas atingiram o ponto de ruptura em tempos mais longos (251, 160 e 308 min, respectivamente). Com isso pode-se concluir que a baixa vazão permite que haja um melhor contato entre a resina e a solução, gerando um maior tempo de ruptura e saturação. No entanto, nota-se que para os ensaios 1 e 2, mesmas condições de vazão (3 mL/min), as diferenças nos tempos de ruptura e saturação entre os mesmos foram maiores. Tal fato pode ser atribuído à alta concentração inicial de AGL que foi conduzido o ensaio 2 (10 %), isto faz com que os sítios da resina sejam saturados mais rapidamente devido a grande quantidade

de acido presente na miscela, alcançando assim mais rapidamente os tempos de ruptura e saturação. Porém, diferentes concentrações de ácido aliadas às altas vazões (ensaios 3 e 4) não apresentam maiores impactos sobre as curvas de ruptura.

Nota-se (Figura 14) que as repetições dos ensaios descritos no planejamento experimental (ensaios 9, 10 e 11), apresentaram boa repetibilidade, o que permite afirmar que os ensaios foram conduzidos de forma adequada. Também deve-se destacar que não houve impactos sobre as curvas de ruptura do planejamento experimental, a utilização de óleos provenientes de dois lotes distintos. No Apêndice E é apresentado os valores obtidos de C(t)/Co em função do tempo para cada ensaio do planejamento.

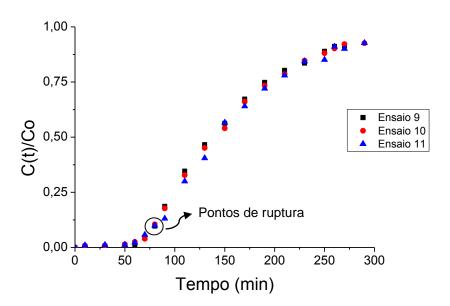


Figura 14 Curvas de ruptura dos pontos centrais (ensaios 9, 10 e 11)

A eficiência de remoção do soluto (Er) e eficiência de utilização da resina (Ef) foram calculadas de acordo com Cren $et\,al.$ (2009) e Cren & Meirelles (2012) e suas correspondentes condições experimentais são apresentadas na Tabela 12. Como já mencionado anteriormente, os tempos de ruptura (t_b) representam cerca de 10 % da concentração de alimentação e os tempos de saturação (t_f) representam cerca de 90 % a 100 % da concentração de alimentação. Os valores de AGL preditos no planejamento experimental ($X_{1(T)}$) (Tabela 5) e os obtidos experimentalmente ($X_{1(E)}$) apresentaram diferenças relativas inferiores a 5 %. Os teores de AGL analisados após o processo, nas amostras coletadas até o ponto de ruptura (AGL na saída), também podem ser visualizados na Tabela 12.

Através dos valores de Er é possivel observar claramente pouca variação nesta resposta (96,5 a 98,8 %), indicando que tanto a concentração como a vazão da solução não têm influência na eficiência de remoção do ácido, dentro da faixa estudada. A elevada eficiência de remoção do soluto para todos os ensaios confirma a alta capacidade desta resina em remover o ácido graxo contido no óleo e indica que o ácido oléico (principal ácido presente no óleo de buriti) possui boa afinidade pelos sítios ativos da resina.

Já a Ef variou de 32,3 a 74,4 %, obtendo-se as menores eficiências (32,3; 39,8 e 38,1 %) nas condições experimentais extremas de vazão, as quais correspondem respectivamente aos ensaios 3 (9,0 mL/min), 4 (9,0 mL/min) e 8 (10,2 mL/min). Isto ocorreu devido o pouco tempo de residência da solução no leito, não havendo tempo suficiênte para que os sítios ativos da resina capturassem (por adsorção química) os ácidos graxos livres presentes na solução. Por outro lado, observa-se que a diminuição da vazão leva ao aumento na Ef, obtendo-se o máximo de eficiência (74,4 %) na menor condição de vazão (2,0 mL/min). Observou-se também que a concentração inicial de ácido na solução de alimentação (X₁) não tem efeito expressivo sobre a resposta Ef.

Tabela 12 Eficiências das curvas de ruptura para cada ensaio

Ensaio	X _{1 (T)}	X _{1 (E)}	X ₂	X _{1 (saída)}	t _b	t _f	Er	Ef
Liisaio	(%)	(%)	(mL/min)	(%)	(mi	n)	(%	%)
1	6,0	5,78±0,019	3,0	0,073±0,005	251,5	610	97,9	65,3
2	10,0	9,80±0,015	3,0	0,082±0,003	159,3	420	97,7	63,7
3	6,0	6,18±0,017	9,0	0,054±0,005	38,5	250	96,5	32,3
4	10,0	9,80±0,018	9,0	0,094±0,004	35,7	250	97,2	39,8
5	5,2	5,14±0,010	6,0	0,047±0,004	109,0	350	97,8	52,1
6	10,8	10,5±0,010	6,0	0,066±0,005	65	270	98,8	52,7
7	8,0	7,62±0,027	2,0	0,060±0,004	308,1	570	96,7	74,4
8	8,0	7,82±0,012	10,2	0,065±0,006	36,2	210	98,1	38,1
9	8,0	7,94±0,012	6,0	0,064±0,007	80,4	260	98,3	52,8
10	8,0	7,90±0,014	6,0	0,076±0,005	79,4	270	98,0	51,4
11	8,0	7,72±0,010	6,0	0,070±0,005	78,5	280	97,5	51,2

 X_1 - Teor de AGL; (T) teórico, (E) experimental e (saída) acumulado até o ponto de ruptura; X_2 - vazão da solução de saída; t_b - tempo de ruptura; t_f - tempo de saturação; Er- eficiência de remoção do soluto; Ef- eficiência de utilização da resina.

Com isto, pode-se dizer que a condição de operação do leito é de extrema relevância para obtenção de uma melhor utilização efetiva da mesma, sendo indicada a menor vazão. No entanto, deve-se resaltar que o fato da concentração de ácido na solução não interferir no processo, torna sua aplicação mais ampla em níveis industriais para outras oleagisonas, visto que, como citado anteriormenta, há uma grande variação de acidez entre os óleos amazônicos (VÁSQUEZ-OCMÍN *et al.* 2010; FRANÇA *et al.* 1999).

5.4.1 Análise estatístca

A partir dos resultados encontrados para as eficiências (Er e Ef), foi realizada a análise estatística através do software Statistica®, para avaliar os efeitos das

variáveis de controle (teor de AGL e vazão – variáveis independentes) sobre as respostas (eficiências – variáveis dependentes).

Os coeficientes de regressão foram obtidos a 95% de confiança. A análise estatística dos dados experimentais demonstrou efeitos significativos apenas para o termo linear da vazão. Os termos não significativos foram incorporados ao resíduo para o cálculo da ANOVA, apresentada na Tabela 13.

Tabela 13 Análise de variância para Ef

Fonte de variação	S.Q	G.L	Q.M	F _{cal} .	F _{tab.}	R ² (%)
Regressão	1502,4	1	1502,4	240,2	5,12	96.0
Resíduo	56,3	9	6,25	240,2	5,12	90,0
Total	1558,7	10				

S.Q - Soma de quadrados; G.L - Graus de liberdade; Q.M - Quadrado médio; F_{cal} - distribuição de F calculado. F_{tab} - distribuição de F tabelado; R² - variação explicada

O F_{cal} . para regressão (240,2) foi bem superior ao F_{tab} . (5,12) e, portanto significativo. De acordo com Box *et al.* (2005), o modelo é estatisticamente significativo quando F calculado é cerca de cinco vezes superior que o F tabelado, para a regressão. Com R^2 de 0,96 conclui-se que o modelo se ajusta bem aos dados experimentais. Assim, obteve-se o modelo (Equação 10) e a superfície de resposta (Figura 15), que descrevem de forma significativa o processo em questão.

$$Ef(\%) = 52,1 - 13,7(X_2) \tag{10}$$

Onde:

X₂ = vazão da solução de saída codificado

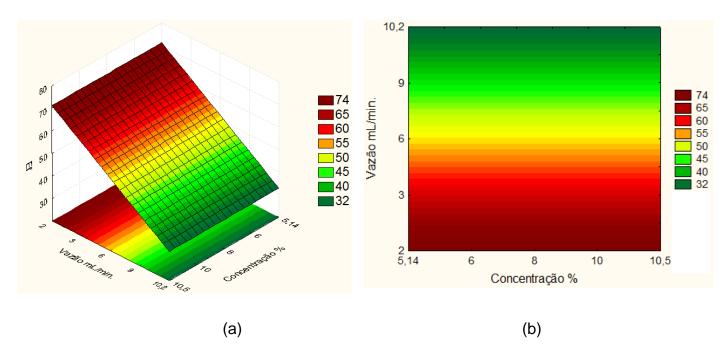


Figura 15 Superfície de resposta (a) e curvas de contorno (b) para Ef

Na Tabela 14 são apresentados os valores experimentais, os preditos pelo modelo para a Ef, os erros de ajuste (E.A. ou erro absoluto) e os erros relativos (E.R.) para cada ensaio do planejamneto experimental.

Tabela 14 Valores de Ef experimentais, preditos pelo modelo e desvios para o DCCR

Ensaios	X ₁ (%)	X ₂ (mL/min)	Ef exp. (%)	Ef pred. (%)	E.A. (%)	E.R. (%)
1	5,78	3,0	64,9	65,8	- 0,9	- 1,4
2	9,80	3,0	63,9	65,8	- 1,4	- 3,0
3	6,18	9,0	33,5	38,4	- 4,9	- 14,6
4	9,80	9,0	38,7	38,4	0,3	0,8
5	5,14	6,0	52,5	52,1	0,4	0,8
6	10,5	6,0	52,5	52,1	0,4	0,8
7	7,62	2,0	74,4	71,3	3,1	4,2
8	7,82	10,2	36,9	32,8	4,1	11,2
9	7,94	6,0	52,8	52,1	0,7	1,3
10	7,90	6,0	51,7	52,1	- 0,4	- 0,8
11	7,72	6,0	51,2	52,1	- 0,9	- 1,8

exp. – experimental; pred. – predito; E.A. – Erro de ajuste; E.R. – Erro relativo

Nota-se que os erros relativos foram baixos para quase todos os ensaios (inferior a 5 %), com exceção dos ensaios 3 (-14,6 %) e 8 (11,2 %). Espera-se encontrar os maiores valores de erros nas condições extremas do processo, para os quais foram obtidos as menores repostas de Ef, fato que foi observado neste estudo, onde os maiores erros relativos estão vinculados às condições extremas de vazão (9 e 10,2 mL/min). Porem, os erros relativos foram baixos na região em que as Ef estão maximizadas.

Para garatantir que o modelo obtido (Equação 10) descreva de forma adequada o processo estudado, foi realizado após o tratamento estatístico, três ensaios (validação) nas seguintes condições experimentais de concentração (X₁) e vazão (X₂): 9,5 % e 10 mL/min. O óleo de buriti utilizado para os ensaios de validação apresentava teor de AGL natural de 9,5 %, por isso a condição X₁ foi fixada neste valor. Poderia ter sido utilizado a vazão na condição de máxima eficiência (Ef) (2,0 mL/min), no entanto, nesta condição o tempo de cada experimento seria longo e dispendioso, por isso optou-se por conduzi-los com a vazão na condição máxima estudada. Deve-se resaltar que as condições aplicadas aos ensaios de validação não foram iguais às condições utilizadas no planejamento experimental, porém destaca-se que para validar um modelo é necessário conduzir os experimentos dentro da faixa de condições estudadas.

Observa-se na Figura 16 as curvas de ruptura obtidas para os três experimentos de validação, os mesmos apresentaram excelente repetibilidade. Ao final destes ensaios alcançou-se Er e Ef em torno de 98 e 38 %, respectivamente. Pode-se observar através da Tabela 15, que os tempos de ruptura (t_b) foram bem próximos, não apresentando variação no tempo de saturação (t_f). Na Tabela 16 são apresentados os valores experimentais, os preditos pelo modelo para a Ef, os erros de ajuste (erro absoluto) e os erros relativos para cada ensaio da validação. Observa-se um erro relativo médio em torno de 10%, sendo os valores experimentais superiores aos preditos pelo modelo. No Apêndice F é apresentado os valores obtidos de C(t)/Co em função do tempo para os ensaios de validação.

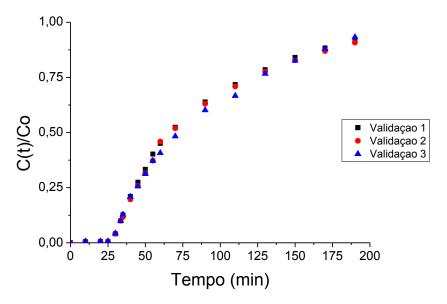


Figura 16 Curvas de ruptura dos ensaios de validação

Tabela 15 Dados obtidos a partir das validações

Ensaio	t _b (min)	t _f (min)	Er (%)	Ef (%)
1	33,43	190	98,6	38,6
2	33,89	190	98,5	38,5
3	33,48	190	98,5	37,1

 t_{b} – tempo de ruptura; t_{f} – tempo de saturação

Tabela 16 Valores de Ef experimentais, preditos pelo modelo e desvios das validações

Validação	X ₁ (%)	X ₂	Ef exp.	Ef pred.	E.A.	E.R.
		(mL/min)	(%)	(%)	(%)	(%)
1	9,43±0,01	10,0	38,6	33,8	4,72	12,2
2	9,52±0,02	10,0	38,5	33,8	4,62	12,0
3	9,21±0,02	10,0	37,1	33,8	3,22	8,7

exp. – experimental; pred. – predito; E.A. – erro de ajuste; E.R. – erro relativo

A Figura 17 ilustra o comportamento do óleo no decorrer do processo através da curva de ruptura para o componente óleo, comparando-o com o componente ácido graxo, o mesmo foi cálculo conforme mencionado no item 4.3.3. Esta curva foi obtida para o ensaio 9, o qual representa o ponto central no planejamento experimental, porém o mesmo comportamento foi observado para os demais ensaios. Neste é possível observar que o teor de óleo na coluna chega a saturação

logo no início do processo. Inicialmente há pequena adsorção física do óleo no leito, neste momento têm-se valores menores de concentração na solução de saída, porém, rapidamente o teor de óleo aumenta, indicando que este é eliminado totalmente na corrente de saída e não compete com o ácido pela resina. O teor de ácido graxo na saída permanece quase nulo, mesmo quando o óleo já alcançou a concentração de entrada. Observou-se o mesmo comportamento para os demais ensaios realizados.

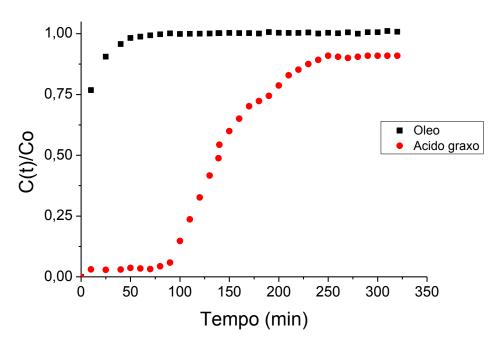


Figura 17 Curvas de ruptura para o componente óleo e ácido obtidos a partir do ensaio 9

O comportamento da água presente no sistema pode ser observado através da Figura 18, o mesmo foi quantificado conforme descrito no item 4.3.3, para o ensaio 9. Observa-se que até próximo dos 30 min, o teor de água na solução de saída foi reduzindo. No entanto, após este tempo um ambiente mais hidrofóbico é formado no interior da resina, devido a troca iônica do ácido graxo que deixa uma grande cadeia apolar no interior dos poros da mesma, logo o teor de água na solução volta a subir uma vez que a água é expulsa da resina, até próximo a 80 min, tempo em que ocorre a ruptura da curva de adsorção. Ou seja, neste ponto parte da concentração da solução de alimentação começa a ser eliminada na solução de saída, por conta da redução na eficiência da troca iônica. Com isso o teor de água

formado diminui, uma vez que o sistema já atingiu o máximo de geração de água. Comportamento semelhante foi reportado por Cren (2009).

Para os demais ensaios analisados, observou-se comportamentos distintos da umidade nos primeiros minutos do processo de adsorção, porém deve-se destacar que em todos os ensaios a umidade tem comportamento semelhante a partir do ponto de ruptura (Apêndices F, G e H).

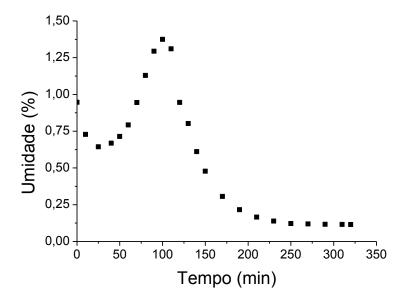


Figura 18 Comportamento da água no sistema para o ensaio 9

5.5 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO ÓLEO DESACIDIFICADO

Segundo Codex Alimentarius (1999) a desacidificação de óleo vegetal tem por objetivo reduzir o teor de AGL a índice igual ou inferior a 0,3 % (expresso em ácido oléico), classificando-o assim como óleo refinado.

As amostras de óleo/solvente obtidos na saída para cada ensaio, foram submetidas ao processo de evaporação em rotaevaporador e estufa a vácuo, como descrito no ítem 4.3.4. Após vários testes (Apêndice J), utilizaram-se as seguintes condições: evaporação em rotaevaporador por cerca de 1 hora a 70°C, com pressão em torno de 240 mmHg, condições (temperatura e pressão de vapor) obtidas a partir dos dados disponíveis na *Food and Drug Administration* (FDA). Seguida de secagem em estufa a vácuo por cerca de 3 a 4 horas à mesma temperatura do rotaevaporador. A condição utilizada levou em consideração a eliminação do solvente, através de várias pesagens até peso constante.

Sabe-se que quando se utiliza solvente para extração de óleo é necessário que haja uma etapa de eliminação do solvente e que isso seja quantificado para verificar se o óleo está isento do mesmo. Para o caso do hexano a concentração permitida é de 1 mg/kg, no trabalho em questão utilizou-se propanol, que apresenta grau de toxicidade menor.

Na Tabela 17 são mostrados os resultados das análises aplicadas ao óleo de buriti desacidificado. Os teores de AGL foram satisfatórios, visto que foi possivel reduzi-los a valores inferiores a 0,1 % (AGLI), sendo os mesmos mantidos após o armazenamento (AGL II).

Tabela 17 Caracterização do óleo de buriti desacidificado

Ensaio	Teor de AGL I (%)	Teor de AGL II (%)	E.O. (h)	C.T. (mg/kg)
1	$0,073^{b} \pm 0,003$	$0,091^a \pm 0,009$	$10,5 \pm 0,5$	781,1 ± 57,0
3	$0,054^{b} \pm 0,005$	$0,081^a \pm 0,006$	$9,5 \pm 0,1$	$807,7 \pm 27,0$
5	$0,047^{b} \pm 0,004$	$0,070^a \pm 0,007$	$11,3 \pm 0,3$	1185,1 ± 19,0
6	$0,066^{b} \pm 0,005$	$0,088^a \pm 0,006$	$8,7 \pm 0,3$	$1294,8 \pm 57,0$
7	$0,060^{b} \pm 0,004$	$0,076^{a} \pm 0,009$	$7,6 \pm 0,2$	$808,4 \pm 17,0$
8	$0,065^{b} \pm 0,006$	$0,079^a \pm 0,005$	$8,4 \pm 0,3$	$749,0 \pm 6,0$
9, 10 e 11	$0,071^{b} \pm 0,003$	$0,083^a \pm 0,007$	$7,4 \pm 0,3$	$777,6 \pm 27,0$

Teor de AGL I – antes do armazenamento; Teor de AGL II – após o armazenamento; E.O. – estabilidade oxidativa; C.T. – carotenóides totais.

Segundo Pinto (2010), através da neutralização do óleo de palma bruto por destilação molecular, foi possível reduzir os teores de ácidos graxos livres, tendo como resultado um óleo neutro com 0,16 % em teor de AGL e uma perda de carotenos de 13,46 %. Já Gibon et al. (2007) descrevem sobre o óleo de palma dourado e o óleo de palma refinado (degomado, neutralizado e desodorizado), os quais foram obtidos a partir do refino físico, porém em condições operacionais diferentes. No óleo dourado o teor de AGL foi reduzida de 3,8 para 0,08 %, porém houve perda dos carotenóides, os quais passaram de 520 para 105 ppm, já para o óleo de palma refinado os autores obtiveram teor de AGL ainda menor, 0,03 %, no entanto, os carotenóides foram totalmente perdidos. Logo se conclui que o processo de desacidificação aplicado no presente estudo mostrou-se mais eficiente quanto à manutenção dos carotenóides, quando comparado ao processo de refino físico aplicado ao óleo de palma. Através do tratamento estatístico observaram-se diferenças significativas entre o teor de AGL do óleo antes (teor de AGL I) e após

(teor de AGL II) o armazenamento. Apesar desta diferença, o teor de AGL permaneceu inferior a 0,1% para todos os ensaios analisados.

A estabilidade oxidativa do óleo desacidificado variou de 7,4 a 11,6 h (Apêndice K). Pardauil et al. (2011) encontraram cerca de 13 h de estabilidade para o óleo de buriti bruto, este apresentou-se superior ao óleo de maracujá, o qual possui estabilidade em torno de 2 h. Já Barrera-Arellano et al. (2002) obtiveram o valor de estabilidade oxidativa do óleo de girassol refinado próximo ao óleo do presente estudo, em torno de 10 h. Porém estes tempos de indução à oxidação são menores quando comparados ao óleo de palma bruto (49 h) e refinado (44 h). Devese ressaltar que a estabilidade do óleo está relacionada com a concentração de ácidos graxos insaturados, logo é de se esperar que em óleos com menor grau de instauração, como o óleo de palma, apresente maior estabilidade oxidativa. Além disto, componentes minoritários contidos no óleo podem auxiliar na estabilidade do mesmo, tais como carotenóides e tocoferois (GIBON et al., 2007).

Houve variação na retenção dos carotenóides entre os lotes analisados. Para o óleo proveniente do lote B a retenção foi superior a 90 % (ensaio 5), chegando a cerca de 100 % (ensaio 6). Para o lote A houve uma retenção média de 80 % dos carotenóides presentes no óleo de buriti desacidificado. Segundo Mayamol *et al.* (2007), o óleo de palma vermelho e a oleína de palma vermelha retêm mais de 80% dos carotenóides presentes no óleo de palma não refinado, porem os mesmos podem ser destruídos, quando aplicados ao processo de refino tradicional.

6 CONCLUSÕES

- A resina utilizada no presente estudo apresentou boa afinidade com o ácido oléico, indicando que ácidos com menor grau de instauração, tendem a serem adsorvidos através dos sítios da resina mais facilmente, logo se conclui que as duplas ligações conferem aos ácidos uma maior área superficial, o que poderia dificultar a adsorção dos mesmos pela resina;
- A elevada eficiência de remoção do soluto (Er), para todos os ensaios (cerca de 98%) confirma a alta capacidade da resina Amberlisty A26 OH em remover o ácido graxo livre contido no óleo de buriti, indicando que tanto a concentração da solução como a vazão não exercem influência na eficiência de remoção do mesmo, dentro da faixa estudada;
- Já a eficiência de utilização da resina (Ef) variou significativamente, obtendose as maiores eficiências nas condições de menor vazão (2,0 mL/min). Através da análise estatística foi possivel gerar o modelo que descreve de forma significativa (p ≤ 0,05) o comportamento do processo de adsorção, e assim verificar as melhores condições e a robustez do processo através da superfície de resposta e curvas de contorno. Foi observado que a concentração da solução (X₁) não tem influência sobre a resposta Ef, permitindo utiliza-la em qualquer concentração dentro da faixa estudada;
- A remoção por adsorção dos ácidos graxos livres contidos no óleo de buriti mostrou-se satisfatório, visto que reduziu o teor de AGL em todos os ensaios analisados, à níveis inferiores aos descritos na legislação vigente para óleo bruto e refinado.
- O óleo apresentou boa estabilidade oxidativa e alta concentração dos carotenóides. Porém os tocoferóis não mantiveram-se no óleo, sugerindo-se que os mesmos tenham sido adsorvidos pela resina. No entanto, pode-se concluir que os valores de AGL e carotenóides obtidos no óleo após o processo, são indicativos de que a desacidificação do óleo aplicando resina de troca iônica pode ser uma alternativa interessante frente aos processos tradicionais de refino.

7 REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, M. L. S.; GUEDES, I.; ALCANTARA JR., P.; MOREIRA, S. G. C.; BARBOSA NETO, N. M.; CORREA, D. S.; ZILIO S. C. Characterization of Buriti (Mauritia flexuosa L.) Oil by Absorption and Emission Spectroscopies **Journal Brazilian Chemical Society**, v.16, n° 6, 2005.

ALLEN, T.; Particle Size Measurement; Chapman and Hall; 4º edition; London, 1990.

ANVISA, Resolução RDC n° 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.

AOAC Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 17° ed., Washington, 2000.

AOCS Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, 5° ed. Champaign, 2005.

BALL, G. F. M. **Bioavailability and analysis of vitamins in food** London: Chapman & Hall, 1998.

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

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

BARRERA-ARELLANO, D.; RUIZ-MENDEZ, V.; VELASCO, J.; MARQUEZ-RUIZ, G. DOBARGANES, C. Loss of tocopherols and formation of degration compounds at frying temperatures in oils differing in degree of unsaturation and natural antioxidants content. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 82, 2002.

BURRI, B. Evaluating Global Barriers to the Use of Red Palm Oil as an Intervention Food to Prevent Vitamin A Deficiency. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 11, 2012.

BRITTON, G.; LIAAEN-JENSEN, S.; PFANDER, H. **Carotenoids Handbook**, 1^a ed., Germany, Birkhäuser, 2004.

CAVALCANTE, P. B. **Frutas comestíveis da Amazônia**. 7° ed. Belém: Museu Paraense Emílio Goeldi, 2010.

CHRISTIE, W.W. Lipid Analysis - Isolation, Separation, Identification and Structural Analysis of Lipids 3° ed., The Oily Press, 2003.

CODEX ALIMENTARIUS COMISSION, **Standard for Named Vegetable Oils**, Codex –Stan 210, 1999. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: http://www.codexalimentarius.net/search/advancedsearch.do. Acesso em: 08/ fev/ 2012.

COSTA, P. A.; BALLUS, C. A.; TEIXERA-FILHO, J.; GODOY, H. T. Phytosterols and tocopherols content of pulps and nuts of Brazilian fruits. **Food Research International**, v. 43, 2010.

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.

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.; MEIRELLES, A. J. A. Oleic acid removal from ethanolic solutions by ion exchange. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, 2012.

CUNHA, M. A. E.; NEVES, R. F.; SOUZA, J. N. S.; FRANÇA, L. F.; ARAÚJO, M. E.; BRUNNER, G.; MACHADO, N. T. Supercritical adsorption of buriti oil (*Mauritia flexuosa* Mart.) in γ -alumina: A methodology for the enriching of anti-oxidants. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 66, 2012.

CURI, R.; POMPÉIA, C. MIYSAKA, C. K.; PROCOPIO, S. Entendendo a gordura - os ácidos graxos. Barueri, SP: Manole, 2002.

DUBOIS, V.; BRETON, S.; FANNI, M. L. J.; PARMENTIER, M. Fatty acid profiles of 80 vegetable oils with regard to their nutritional potential. **European Food Research and Technology**, v. 109, 2007.

EITENMILLER, R. R.; LEE, J. Vitamin E: food chemistry, composition and analysis. New York, N.Y.: M. Dekker, 2004.

FENNEMA, O. R. **Química de los alimentos**. 2° ed. Zaragoza: Acríbia, 2000.

FRANÇA, L. F.; REBER, G.; MEIRELES, M. A. A.; MACHADO, N. T.; BRUNNER, G. J. Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauritia flexuosa*), a fruit from the Amazon region. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 14, 1999.

FDA, U.S. Food and Drug administration. Disponível em: < http://www.fda.gov/> Acesso em: 2012.

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

GOMIDE, R. Operações unitárias: operações de transferência de massa. 1° ed. Dag:São Paulo, 1988.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity** Academic Press; London, 1982.

GIBON, V.; GREYT, D.; KELLENS, M. Palm Oil Refining. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 109, 2007.

GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; DIJKSTRA, A. J. **The Lipid handbook with CD-ROM,** 3 ed., Taylor & Francis Group, 2007.

HARTMAN, L. Tecnologia Moderna da indústria de óleos vegetais. Fundação Centro Tropical de Pesquisas e Tecnologia de Alimentos, Campinas, 1971.

HIRSCHBERG, J. Production of high-value compounds: carotenoids and vitamin E. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 10, n°. 2, 1999.

HUANG, H. Y.; APPEL, L. J.; CROFT, K. D.; MILLER, E. R.; MORI, T. A.; PUDDEY, I. B. Effects of vitamin C and vitamin E on in vivo lipid peroxidation: results of a randomizes controlled trial. **American Journal of Clinical Nutrition.**, v. 76, n°3, 2002.

JIANG, S. T., SHAO P., PAN, L. J. and ZHAO, Y. Y. Molecular Distillation for recovering Tocopherol and Fatty Acid Methyl Esters from Rapessed Oil Deodoriser Distillate. **Biosystems Engineering**, v. 93, 2006.

LEHNINGER A. L., Princípios de bioquímica. São Paulo: Sarvier, 2002.

LORENZI, H.; BACHER, L. B.; LACERDA, M. T. C.; SARTORI, S. F. Frutas Brasileiras e Exóticas Cultivadas. Ed. Plantarum, São Paulo, 2006.

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

MAYAMOL, P. N.; BALACHANDRAN, C.; SAMUEL, T.; SUNDARESAN, A.; ARUMUGHAN, C.; Process Technology for the Production of Micronutrient Rich Red Palm Olein. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 84, 2007.

MAZA, A.; ORMSBEE, R. A.; STRCKER, L. R. Effects of Deodorization and Steam-Refining Parameters on Finished Oil Quality. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 69, n°10, 1992.

MELO, W. S. Avaliação Tecnológica da Potencialidade do fruto Buriti (*Mauritia flexuosa*). Dissertação de mestrado, Instituto de Tecnologia – ITEC, Universidade Federal do Pará – UFPA, 2008.

MIERS, J. A. J. Regulation of ion exchange resins for the food, water and beverage industries. **React Polym**, v. 24, 1995.

MORAES, E. P. Hidrólise de castanha-do-Pará, aveia e trigo com resina de troca catiônica e determinação de aminoácidos, ácidos graxos e sacarídeos utilizando eletroforese capilar Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

MORAIS, L. R. B.; GUTJAHR, E. Química de oleaginosas: valorização da biodiversidade Amazônica. MDA/Cooperação Técnica Alemã (GTZ), Brasília-DF, 2009.

NAGENDRAN, B.; UNNITHAN, U. R.; CHOO, Y. M.; SUNDRAM, K. Characteristics of red palm oil, a carotene- and vitamin E-rich refined oil for food uses. **Food and Nutrition Bulletin**. v. 21, 2000.

OLIVEIRA, C. M.; GARAVAZO, B. R.; RODRIGUES, C. E. C. Liquid–liquid equilibria for systems composed of rice bran oil and alcohol-rich solvents: Application to extraction and deacidification of oil. **Journal of Food Engineering**, v. 110, 2012.

O'BRIEN, R. D. Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications. 3° ed., Taylor & Francis Group, 2009.

PAIVA, S. A.; RUSSELL, R. M. Beta-carotene and other carotenoids as antioxidants. **Journal of the American College of Nutrition**, v. 18, no 5, 1999.

PARDAUIL, J. J. R.; SOUZA, L. K. C.; MOLFETTA, F. A.; ZAMIAN, J. R.; ROCHA FILHO, G. N.; COSTA, C. E. F. Determination of the oxidative stability by DSC of vegetable oils from the Amazonian area. **Bioresource Technology**, v. 102, 2011.

PESCE, C. **Oleaginosas da Amazônia** 2° ed., Editora Museu Goeldi, Belém-PA, 2009.

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

PINTO, L. F. R. Estudo do processo de destilação molecular para a obtenção de β-caroteno (provitamina A) a partir do óleo de palma. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas 2010.

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

POSADA, L. R.; SHI, J.; KAKUDA, Y.; XUE, S. J. Extraction of tocotrienols from palm fatty acid distillates using molecular distillation. **Separation and Purification Technology** v. 57, 2007.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações **Revista Analytica** n° 27, 2007.

RIBEIRO, B. D.; COELHO, M. A. Z.; BARRETO, D. W. Production of concentrated natural beta-carotene from buriti (*Mauritia vinifera*) oil by enzymatic hydrolysis. **Food and Bioproducts Processing**, n° 30, 2011.

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 the Brazilian Chemical Society,** v. 21, n° 10, 2010.

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, 2007.

RODRIGUES, C. E. C.; MEIRELLES A. J. A., 2008 Extraction of Free Fatty Acids from Peanut Oil and Avocado Seed Oil: Liquid-Liquid Equilibrium Data at 298.2 K. J. Journal of Chemical & Engineering Data, v. 53, n.8, 2008.

RODRIGUES, C. E. C., SILVA, F. A.; MARSAIOLI, A., Jr.; MEIRELLES, A. J. A. Deacidification of Brazil Nut and Macadamia Nut Oils Equilibrium Data at 298.2 K by Solvent Extraction: Liquid- Liquid **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 50, 2005.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos: uma estratégia seqüencial de experimentos. 2 ° ed., Editora Casa do Pão, Campinas-SP, 2005.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Assessment of The provitamina A contents of. Foods - the Brazilian experience. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.9, 1996.

ROHM & HAAS, ROHM & HAAS: Ion Exchange Laboratory Guide. USA, 1993.

ROSSO, V. V.; MERCADANTE, A. Z. Identification and quantification of carotenoids, by HPLC-PDA-MS/MS, from Amazonian fruits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, 2007.

RUPÉREZ, F. J.; MARTÍN, D.; HERRERA, E.; BARBAS, C. Chromatográphic analysis of α-tocopherol and related compounds in various matrices. **Journal of Chromatography A**, v. 935, 2001.

SAMPAIO, K. A.; CERIANI, R.; SLVA, S. M.; TAHAM, T. MEIRELLES, A. J. A. Steam deacidification of palm oil. **Food and Bioproducts Processing.**, v. 89, 2010

SCRIMGEOUR, C. Chemistry of Fatty Acids In: SHAHIDI, F. (Org.) Bailey's Industrial Oil & Fat Products 6° ed. v.1, John Wiley & Son, New York, 2005.

SILVA, S.; TASSARA, H. Frutas Brasil frutas São Paulo: Empresa das Artes, 2005.

SILVA, S. M.; SAMPAIO, K. A.; TAHAM, T.; ROCCO, S. A.; CERIANI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Characterization of Oil Extracted from Buriti Fruit (*Mauritia flexuosa*) Grown in the Brazilian Amazon Region. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 86, 2009.

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 tocols in vegetable oils by HPLC. **Food Chemistry**, v. 129, 2011.

SLEJKO, F. L. Adsorption technology: a step-by-step approach to process evaluation and application. New York: Marcel Dekker, 1985.

SRIDHAR, P.; SATRI, N. V. S.; MODAK, J. M.; MUKHERJEE, A. K. Mathematical simulation of bioseparation in an affinity packed column. **Chemical Engineering Technolog**, v. 17, n°6, 1994.

STREAT, M.; CLOETE, F. L. D. **Ion Exchange**. In Hand Book of separation process technology. Ed. Rousseau, R.W. New York: Wiley interscience publication, 1987.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno **Quimica. Nova**, v. 24, n°6, 2001.

UTSUNOMIYA, Y. Government regulations on the use of ion exchange resins for the processing of potable water, food products and pharmaceuticals in Japan. **React. Polym.**, v. 24, 1995.

VÁSQUEZ-OCMÍN, P. G.; ALVARADO, L. F.; SOLÍS, V. S.; TORRES, R. P.; MANCINI-FILHO, J. Chemical characterization and oxidative stability of the oils from three morphotypes of *Mauritia flexuosa* L.f, from the Peruvian Amazon. **Grasas y Aceites**, v. 61(4), 2010.

YUYAMA, L. K. O.; YONEKURA, L.; AGUIAR, J. P. L.; SOUSA, R. F. S. Biodisponibilidade dos carotenóides do buriti (*Mauritia fl exuosa* L.) em ratos. **Acta Amaz.,** Manaus, v. 28, n°4, 1998.

ZALIHA, O.; CHONG, C. L.; CHEOW, C. S.; NORIZZAH, A. R.; KELLENS, M. J. Crystallization properties of palm oil by dry fractionation. **Food Chemistry**, v. 30, 2003.

APÊNDICE