

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Parecer

Este exemplar corresponde a redação final da tese desenvolvida por Regina Celi Araújo Lago e aprovada pela Comissão Julgadora em 25.10.85.  
Campinas, 25 de outubro de 1985.

N. Hartman

Presidente da Banca

ESTUDO DA COMPOSIÇÃO, PROPRIEDADES E  
TRANSFORMAÇÕES DE ÓLEO DE DENDÊ BRASILEIRO

REGINA C. A. LAGO

ORIENTADOR: PROF. DR. LEOPOLD HARTMAN

19/85

Tese submetida como requisito parcial para obtenção  
do grau de Doutor em Ciência de Alimentos

- 1985 -

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

Ao Dr. Hartman,

meu alquimista preferido

Ao Manuel,

minha maior alegria.

## AGRADECIMENTOS

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA, pela permissão para afastamento e, em particular, à Chefia do Centro Nacional de Pesquisa em Tecnologia Agroindustrial de Alimentos, CTAA, nas pessoas dos Drs. João Fernando Marques, José Gilberto Jardine, Servilho de Jesus Gianetti e Itamar Cabral de Carvalho Júnior, cujo apoio e compreensão foram decisivos na realização desta tese.

À Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola, FEAA, e ao Dr. Walter Esteves do laboratório de Óleos e Gorduras, pelas facilidades concedidas. À Walkiria, Roseli, Ana Maria e Maria José que acompanharam parte da realização desta tese de maneira mais positiva: com carinho e amizade.

Ao Prof. Dr. Melvin Calvin, pela disposição em me receber no "Melvin Calvin Laboratory", na Universidade de Califórnia, Berkeley, e à Dra. Esther Nemethy, capaz de transformar em extremamente simples qualquer procedimento de laboratório.

Ao Centro de Pesquisa Agropecuária do Trópico Úmido, CPATU, pela colaboração prestada. À Adalgisa, pela excelente assistência técnica.

À equipe do Departamento de Tecnologia de Óleos e Gorduras do CTAA: Rosa, Fany, Dalva, Maria Augusta e Heronides, pela cooperação. Ao Frederico de Siqueira pela boa vontade e preza com que elaborou um programa de cálculos utilizados no presente trabalho.

E, finalmente, à ABIA, Associação Brasileira das Indústrias da Alimentação, pelo valioso apoio na impressão das côpias necessárias a apresentação desta tese.

## ÍNDICE

	Página
LISTA DE CONVENÇÕES.....	i
ÍNDICE DE QUADROS .....	ii
ÍNDICE DE TABELAS .....	iv
ÍNDICE DE FIGURAS .....	vii
I. INTRODUÇÃO.....	1
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
II.1 - HISTÓRICO .....	5
II.2 - O FRUTO DA PALMEIRA DENDÊ .....	10
II.2.1 - Descrição .....	10
II.2.2 - Tipos de frutos no Brasil.....	13
II.2.3 - Composição .....	13
II.2.4 - Determinação do teor de óleo..	15
II.3 - COLHEITA DOS CACHOS.....	17
II.4 - PROCESSAMENTO DOS CACHOS: PRODUÇÃO DE ÓLEO DE DENDÊ.....	19
II.4.1 - Esterilização .....	20
II.4.2 - Destacamento dos frutos dos ca chos.....	21
II.4.3 - Digestão.....	22
II.4.4 - Prensagem .....	22
II.4.5 - Clarificação.....	23
II.4.6 - Armazenamento e transporte....	24
II.5 - A ACIDEZ DO ÓLEO DE DENDÊ.....	24

	Página
II.6 - CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO DE DENDE.....	25
II.6.1 - Critérios de qualidade para co mercialização.....	25
II.6.2 - Composição.....	27
II.6.2.1 - Composição em áci- dos graxos.....	28
II.6.2.2 - Composição triacil- glicerólica.....	29
II.6.2.3 - Composição da matê- ria insaponificável.	37
II.7 - PROCESSAMENTO DO ÓLEO DE DENDE.....	43
II.7.1 - Refinação.....	43
II.7.2 - Hidrogenação.....	46
II.7.3 - Interesterificação.....	47
II.7.4 - Fracionamento.....	51
II.7.4.1 - Tipos de fracionamen to.....	53
II.7.4.2 - Avaliação da oleína e da estearina.....	54
III. MATERIAL E MÉTODOS .....	55
III.1 - MATERIAL.....	55
III.2 - MÉTODOS .....	56
III.2.1 - Composição da polpa.....	56
III.2.2 - Hidrólise enzimática.....	56
III.2.3 - Caracterização do óleo.....	58
III.2.4 - Preparo de reagentes.....	59
Gliceróxido de sódio.....	59
Metóxido de sódio .....	59
Propilenoglicolato de sódio..	59

	Página
Liga de sódio-potássio, NaK...	60
Triacilgliceróis sólidos.....	60
III.2.5 - Neutralização.....	60
III.2.6 - Desacidificação do óleo de den dê com glicerol.....	61
III.2.7 - Interesterificação dirigida de óleo de dendê.....	62
III.2.8 - Fracionamento de óleo de den dê.....	63
III.2.9 - Caracterização do óleo e das frações oleína e estearina... Isolamento dos triacilglice - róis.....	63 64
Composição em ácidos graxos..	64
Composição dos triacilgliceróis..	65
Cálculo da distribuição ca- sual .....	67
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
IV.1 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÓLEO.....	69
IV.2 - HIDRÓLISE ENZIMÁTICA.....	73
IV.3 - CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO DE DENDÊ.....	79
IV.4 - NEUTRALIZAÇÃO.....	85
IV.5 - INTERESTERIFICAÇÃO DIRIGIDA.....	89
IV.6 - FRACIONAMENTO.....	90
IV.7 - COMPOSIÇÃO TRIACILGLICERÓLICA DE ÓLEOS DE DENDÊ E DE SUAS FRAÇÕES.....	94
V. CONCLUSÕES.....	118

	Página
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	131
RESUMO.....	149
SUMMARY .....	153



## LISTA DE CONVENÇÕES

agl	Ácidos graxos livres
CG	Cromatografia de gás
CGL	Cromatografia gás-líquido
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CNPMF	Centro Nacional de Pesquisa de Mandioca e Fruticultura
D	<u>dura</u>
EM	Espectrometria de massa
Et <sub>2</sub> O	Eter etílico
HOAc	Ácido acético
IPEAL	Instituto de Pesquisa e Experimentação Agropecuária do Leste
IPEAN	Instituto de Pesquisa e Experimentação Agropecuária do Norte
MeOH	Metanol
NC	Número de carbonos
NP	Número de partição
sn	Numerado estereoespecificamente
T	<u>tenera</u>
THF	Tetrahidrofurano
tr	traço
WCOT	"wall coated open tubular"
SPB	Special Prime Bleachability
CNNPA	Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos

## INDICE DE QUADROS

	Página
QUADRO 1 - Produção mundial de óleo de dendê.....	06
QUADRO 2 - Área plantada de palmeiras dendê no Brasil.....	09
QUADRO 3 - Proporção do fruto de dendê no cacho e sua composição ( <u>tipo tenera</u> ) .....	14
QUADRO 4 - Critérios de qualidade do óleo de den- dê bruto.....	26
QUADRO 5 - Composição triacilglicerônica de óleo de dendê de acordo com FAULKNER et al. (1967).....	36
QUADRO 6 - Composição do material insaponificável de óleos de dendê segundo FAULKNER et al. (1976).....	38
QUADRO 7 - Composição triacilglicerônica de óleos de dendê de diversas procedências.....	104
QUADRO 8 - Composição triacilglicerônica de óleo de dendê, de acordo com BALTES(1975)..	107
QUADRO 9 - Composição triacilglicerônica de óleo de dendê e frações, de acordo com TAN	

	Página
et al. (1981).....	109
QUADRO 10 - Composição triacilglicerônica de óleo de dendê e frações, de acordo com DEROANNE et al. (1975). ....	111

## INDICE DE TABELAS

	Página
TABELA 1 - Extração de óleo de dendê da polpa de frutos do Pará, contendo 35,9% de umidade.	70
TABELA 2 - Extração de óleo de polpa de frutos da Bahia e sua análise.....	72
TABELA 3 - Valores do Índice de Acidez com solvente 1 (20mL de etanol neutralizado) e com solvente 2(CHCl <sub>3</sub> :EtOH 16:5).....	74
TABELA 4 - Ação lipolítica das enzimas hidrolisantes no óleo da polpa de dendê, propositalmente danificada.....	75
TABELA 5 - Ação lipolítica das enzimas da polpa de dendê sobre óleo de dendê bruto e neutralizado.....	78
TABELA 6 - Características físicas e químicas de óleos de dendê brasileiros.....	81
TABELA 7 - Composição em ácidos graxos de óleos de dendê-médias e faixas.....	83
TABELA 8 - Neutralização de óleo de dendê com NaOH.....	85

TABELA 9	- Desacidificação parcial de óleo de dendê de alta acidez.....	87
TABELA 10	- Características de óleos de dendê e de suas frações.....	91
TABELA 11	- Composição em ácidos graxos de óleos de dendê e de suas frações.....	93
TABELA 12	- Composição em ácidos graxos, ponto de amolecimento e índice de iodo dos triacilgliceróis de óleos de dendê e frações líquida e sólida....	95
TABELA 13	- Comparação entre a composição em ácidos graxos, observada e calculada, dos óleos de dendê e dos triacilgliceróis..	96
TABELA 14	- Composição conhecida e observada de uma mistura padrão de triacilgliceróis.....	99
TABELA 15	- Composição triacilglicerólica (CLAE) do óleo de dendê bruto e de suas frações..	100
TABELA 16	- Composição triacilglicerólica (CLAE) do óleo de dendê esterificado com glicerol e de suas frações.....	101
TABELA 17	- Composição triacilgli triacilglicerólica do óleo de dendê interesterificado com NaK e de suas frações.....	102
TABELA 18	- Composição dos triacilgliceróis dos óleos de dendê.....	103
TABELA 19	- Composição triacilglicerólica de óleos de dendê e frações, por grupos de diferentes insaturações.....	106
TABELA 20	- Composição triacilglicerólica, observada e calculada estatisticamente, dos óleos	

	Página
de dendê.....	112
TABELA 21 - Composição triacilglicerônica, observada e calculada estatisticamente, de oleínas dos óleos de dendê.....	113
TABELA 22 - Composição triacilglicerônica, observada e calculada estatisticamente, de estearinas de óleos de dendê.....	114
TABELA 23 - Composição dos triacilgliceróis dos óleos de dendê, de acordo com o Número de Carbonos, NC.....	116

## INDICE DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1 - Ação de enzimas hidrolisantes no óleo da polpa de dendê, propositalmente danificada.....	112
FIGURA 2 - Ação lipolítica das enzimas da polpa de dendê sobre óleo de dendê bruto e neutralizado.....	120
FIGURA 3 - Cromatograma(CGL)típico dos ácidos graxos de óleos de dendê.....	121
FIGURA 4 - Cromatograma(CGL)comparativo para verificação de possível ocorrência de ácidos <u>trans-insaturados</u> .....	122
FIGURA 5 - Cromatograma(CGL) dos ésteres metílicos dos triacilgliceróis de óleo de dendê original e de suas frações.....	123
FIGURA 6 - Cromatograma(CGL)dos ésteres metílicos dos triacilgliceróis de óleo de dendê esterificado com glicerol e suas frações..	124
FIGURA 7 - Cromatograma(CGL)dos ésteres metílicos dos triacilgliceróis de óleo de dendê interesterificado com NaK e suas frações...	125

FIGURA 8 - Cromatogramas (CLAE) de mistura padrão, usando uma, duas e três colunas UltraspHERE - ODS (octadecilsilano).....	126
FIGURA 9 - Cromatogramas (CLAE) dos triacilgliceróis de óleo de dendê bruto e de suas frações.	127
FIGURA 10 - Cromatogramas (CLAE) dos triacilgliceróis de óleo de dendê esterificado com glicerol e suas frações.....	128
FIGURA 11 - Cromatogramas (CLAE) dos triacilgliceróis de óleo de dendê interesterificado com NaK e suas frações.....	129
FIGURA 12 - Espectrograma de massa típico dos triacilgliceróis .....	130



## I. INTRODUÇÃO

O óleo de dendê é um óleo de cor vermelha extraído da polpa do fruto da palmeira *Elaeis guineensis* Jacq., originária da África Ocidental. Da amêndoa do mesmo fruto é extraído o óleo de palmiste, do grupo láurico, semelhante ao óleo de babaçu.

A importância crescente da palmeira *Elaeis guineensis* como fonte de gordura é indicada pelo fato de que enquanto em 1971 o total da produção de óleo de dendê se elevava a 1.220 mil toneladas, a produção deste óleo no período 1983/84 deverá ter atingido a cifra de 6.190 mil toneladas. Assim, da produção total de óleos e gorduras 3,1% correspondiam ao óleo de dendê em 1971 e, aproximadamente, 12% em 1984, equivalendo ao segundo lugar mundial depois do óleo de soja, segundo dados estatísticos divulgados por CORNELIUS (1977) ou previstos pela revista alemã OIL WORLD (1983).

O aumento da importância da palmeira dendê advém principalmente do fato de que, quando cultivada sob condições adequadas, ela fornece uma quantidade de óleo por hectare superior a qualquer cultura oleaginosa. Rendimentos de 5 tons por hectare são comumente encontrados na Malásia.

Além de ser usado na fabricação de sabões e detergentes, o óleo de dendê tem larga aplicação na indústria de alimentos, como componente de margarinas, "shortenings", equivalentes e substitutos de manteiga de cacau e produtos semelhantes.

O óleo de dendê apresenta uma consistência peculiar, semi-sólida à temperatura ambiente, que permite seu emprego direto na indústria de alimentos, mas não vem permitindo sua utilização como óleo de mesa. Os mais diferentes tipos de fracionamento vem sendo testados para a produção de óleo de mesa mas, na maioria dos casos, têm conduzido a produtos que sofrem turvação com pequenos abaixamentos de temperatura, o que diminui sua aceitabilidade.

Por outro lado, um endurecimento do óleo de dendê e dos outros óleos vegetais é facilmente obtido por hidrogenação mas a interesterificação catalítica vem diminuindo, gradativamente, o uso da hidrogenação (HUSTEDT 1976). O que ainda se observa mais é a formulação de misturas de óleo interesterificado com um óleo hidrogenado, obtendo-se características de consistência e comportamento térmico superiores ao de gordura hidrogenada. Um tipo particular de interesterificação, efetuada à baixa temperatura, conduz à formação de um maior número de triacilgliceróis líquidos e sólidos do que contidos na gordura original, o que permite elevar seu ponto de fusão ou, alternativamente, por fracionamento, obter um óleo de mesa de boa qualidade.

O Brasil apresenta uma produção anual de apenas 20.000 toneladas de óleo de dendê, a maior parte derivada de dendezais subespontâneos, e ainda não está relacionado entre os produtores mundiais de importância.

Vale a pena observar que dois dos maiores programas nacionais de produção de óleo de dendê não visaram a alimentação. Uma

subsidiária da Companhia Siderúrgica Nacional passou a se interessar, em 1960, pela extração de óleo de dendê para substituir o óleo até então importado e que era destinado à indústria siderúrgica. A alta produtividade da palmeira dendê aliada à perspectiva de se substituir o óleo diesel por óleo vegetal (como uma tentativa de aliviar a crise de petróleo) incentivaram a EMBRAPA a criar, em 1980, um Programa Nacional de Pesquisa em Dendê. O Centro Nacional de Pesquisa de Seringueira foi transformado em Centro Nacional de Pesquisa de Seringueira e Dendê, CNPSD, ficando responsável pela coordenação do referido Programa, primordialmente agrícola.

Convém citar a afirmativa feita por KOPIER (1984) de que a Amazônia pode tornar-se, em 15 anos, um dos grandes produtores mundiais de óleo de dendê. Apesar do custo de uma plantação de palmeira dendê estar equivalendo a 6 mil dólares por ha, KOPIER considera que tal cultura seja um dos investimentos mais promissoras na região.

Embora existam no Brasil normas e padrões para o óleo de dendê (CNNPA 1977), os dados e estudos de que se dispõe para o produto brasileiro são escassos.

Como uma das consequências, no Brasil é comum encontrar-se óleo de dendê contendo 10% de ácidos graxos livres, uma acidez que tanto pode ser atribuída à forma de colheita quanto a processamento inadequado e que torna economicamente inviável a refinação do produto com álcalis, para fins comestíveis.

Embora conste de literatura internacional um número muito extenso de trabalhos sobre química e tecnologia de óleo de dendê, a literatura brasileira é muito pobre neste aspecto, encontrando-se nela pouco mais de uma dezena de publicações, apenas duas sendo posteriores a 1959: SERRUYA et al. 1980; TANGO

et al. 1981 .

Considerando-se que muitos pontos precisam ser abordados para o estabelecimento de uma tecnologia nacional para o produto procurou-se, neste trabalho,

- Verificar a composição do óleo de dendê procedente da Bahia e do Pará e estudar a ação hidrolítica que confere ao óleo alta acidez.
- Determinar a composição triacilglicerólica de óleo de dendê brasileiro.
- Efetuar a desacidificação parcial do óleo de dendê bruto pela esterificação com glicerol. Determinar a composição triacilglicerólica do produto.
- Estudar as condições para efetuar a interesterificação dirigida do óleo de dendê que poderiam resultar, após fracionamento adequado, no preparo de óleo de mesa. Determinar a composição triacilglicerólica do produto.
- Fracionar óleo de dendê original, óleo de dendê esterificado com glicerol e óleo interesterificado, sob condições semelhantes, e determinar a composição triacilglicerólica das frações obtidas, de modo a fornecer subsídios para fracionamentos industriais.

## II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### II.1 - HISTÓRICO

O uso do óleo de dendê remonta a tempos antigos, provavelmente ao ano 3.000A.C. (FRIEDEL 1897). É mencionado por CARDOSO (1952) o fato de que o óleo de dendê foi o segundo óleo, depois do de oliva, a ser empregado em luminárias religiosas, na época de Moisés (1725-1605 A.C.).

De acordo com FICKENDEY & BLOMENDAAL (1929), a palmeira de dendê foi descrita em 1446 por escritores portugueses, que foram alguns dos primeiros visitantes da África.

Pela origem, é natural que as primeiras exportações de óleo de dendê tenham, já no início do século XVIII, partido da África onde ainda estão situados importantes países produtores, como a Nigéria. No momento, a Malásia é, de longe, o principal produtor de óleo de dendê, como mostram dados recém divulgados pelo USDA (1984):

## QUADRO 1 - Produção mundial de óleo de dendê

País	Produção de óleo de dendê (1.000 tons)		
	1979	1982	1984
Camarões	81	105	90
China	93	112	110
Colômbia	70	87	110
Costa do Marfim	124	157	170
Indonésia	641	838	950
Malásia	2.189	3.512	3.800
Nigéria	500	525	535
Zaire	173	175	157
MUNDIAL	4.267	6.006	6.483

Acredita-se que a palmeira dendê, *Elaeis guineensis*, tenha sido trazida para o Brasil por escravos africanos que dela plantaram mudas na Bahia.

Atribui-se a estes mesmos escravos a sinonímia brasileira para o produto: denden, inicialmente, e depois dendê. Em outros países o óleo de dendê é conhecido como "óleo de palmeira" (palm oil, huile de palme, Palmöl, por exemplo).

Existe nativa no Brasil uma palmeira intimamente relacionada a *Elaeis guineensis* e classificada como *Elaeis oleifera* (*Elaeis melanococca*), cujo óleo apresenta diferenças de composição quando comparado ao óleo de dendê.

Provavelmente, a pesquisa com dendezeiros foi iniciada em 1952 pelo ex-IPEAN (atual - CPATU), em Belém, com a introdução de sementes de Cowan, Nigéria, a maioria dura e algumas tenera, (NASCIMENTO et al. 1981).

No entanto, a indústria de óleo de dendê no Brasil só foi iniciada por volta de 1960 quando a OPALMA (Óleo de Palma S.A.) decidiu eliminar a importação de 900 toneladas do óleo que se destinavam, na indústria siderúrgica, à laminação de chapas de aço, uma aplicação (DUNMIRE 1943) que bem demonstra a versatilidade do óleo de dendê. Como lembrado por NASCIMENTO et al. (1981), a reabilitação das palmeiras subespontâneas (sobretudo pela limpeza dos dendezais e maior espaçamento entre as árvores) e, posteriormente, o plantio racional de palmeiras eram as metas da OPALMA. Neste projeto participaram o ex-IPEAL (atual EMBRAPA - CNPMF), na Bahia, e o ex-Instituto de Óleos (atual EMBRAPA - CTAA), no Rio de Janeiro, que assinou, em 1959, um acordo de cooperação técnica com o I.R.H.O. (Institut des Recherches pour les Huiles et les Oleagineux), da França, uma cooperação que vigorou até 1969 (SAVIN 1969).

No estado do Pará, como relatam NASCIMENTO et al.(1981), a indústria de óleo de dendê começou em 1967 com o estabelecimento de uma plantação de 1.500 ha, pela SUDAM (Superintendência para o Desenvolvimento da Região Amazônica), em colaboração com o I.R.H.O., visando demonstrar a viabilidade de tal indústria na região norte. Sob a gerência da DENPASA (Dendê do Pará S.A.) a área plantada estendeu-se logo para 3.000 ha. No momento parecem existir, aproximadamente, 12.000 ha plantados com dendezeiros no Brasil, responsáveis pela pequena produção anual de 20.000 toneladas. Estima-se que esta produção será 6 vezes maior quando todas as plantações planejadas (30.000 ha) começarem a produzir.

Uma palmeira selvagem começa a frutificar em 10 anos e somente produz frutos por cerca de 20 anos, enquanto que uma palmeira cultivada de acordo com uma tecnologia moderna pode até mesmo produzir alto rendimento em cachos em apenas 3 anos (HARTLEY 1977).

OOI et al. (1981) fornecem os seguintes dados para plantações de palmeiras dendê no Brasil:



QUADRO 2 - Área plantada de palmeiras dendê no Brasil.

Estados	Área total plantada (ha)	Área em produção (ha)
Amapá	700*	0
Pará	5.100**	2.100
Bahia	5.300***	2.500

\* Idade aproximada de 4 anos

\*\* Estimada

\*\*\* Não inclui dendezaís subespontâneos

O objetivo do Programa Nacional de Pesquisa em Dendê, na sua forma mais ampla, é o de estabelecer uma tecnologia nacional para o plantio, reprodução e cultivo do dendezeiro eliminando a dependência de tecnologia agrícola importada. Espera-se, com isso, incentivar os investidores, sejam eles privados ou governamentais, de tal maneira que, num futuro próximo, o Brasil já possa estar incluído entre os grandes produtores mundiais de óleo de dendê.

## II.2 - O FRUTO DA PALMEIRA DENDÊ

### II.2.1 - Descrição

O fruto do dendê cresce em cachos que pesam de 4 a 20kg e contêm 200-2.000 frutos individuais. É uma drupa sésil, medindo, normalmente de 2 a 5cm e pesando de 3 a 30g. Sua forma é bem variada podendo se apresentar desde aproximadamente esférica até ovóide ou alongada e algo protuberante na extremidade distal.

O pericarpo do fruto consiste do exocarpo ou pele, o mesocarpo ou polpa e o endocarpo ou caroço. Quando se mede a polpa o exocarpo é incluído com o mesocarpo. O endocarpo junto com a amêndoa é a semente.

A aparência externa do fruto, por sua vez, varia consideravelmente, sobretudo no amadurecimento. O fruto mais comum, antes de amadurecer, apresenta cor violeta profundo a negro no ápice, sendo incolor na base. Tal fruto é descrito como *nigrescens*. Um tipo bem incomum é verde antes de amadurecer e é chamado *virescens*, com um ápice que permanece verde na maturidade.

A cor do fruto *nigrescens* varia apreciavelmente durante o amadurecimento, um fato que está ligado ao teor dos carotenos presentes.

O fruto *albescens*, extremamente raro, é caracterizado pela ausência de caroteno no mesocarpo.

Embora sem se encontrar subespécies ou variedades distintas, três genótipos são de considerável significado econômico:

- a - tipo dura, com uma casca espessa de 2-8mm, baixo teor de mesocarpo (35-55% normalmente; até 65% no caso de dura Deli), sem anel fibroso.
- b - tipo tenera, com casca de 0,5-4mm de espessura, um teor de mesocarpo de médio a alto (60-96%), com anel fibroso.
- c - tipo pisifera, sem casca.

O cruzamento dura X dura e pisifera X pisifera produz, respectivamente, 100% de progênie dura e de progênie pisifera. O cruzamento tenera X tenera produz 25% de dura, 50% de tenera e 25% de pisifera, enquanto que o cruzamento dura X pisifera produz 100% de tipo tenera. Estas observações têm sido a base para melhoramento do tipo tenera, que tendo alta proporção de mesocarpo e uma casca fina dão alto rendimento em óleo. (Conhece-se como Deli dura o fruto com alta % de mesocarpo produzido no distrito de Deli, na Sumatra, que muito contribuiu para o alto nível das plantações do Sudeste Asiático). O fruto tenera plantado comercialmente na Malásia é derivado de palmeiras de alta produtividade Deli dura e pisifera, originárias da Sumatra e da África.

Com o advento da técnica da cultura empregando tecido, a propagação da palmeira dendê com sementes tende a diminuir.

A cultura empregando tecidos  $\bar{e}$ , em principio, muito simples e est $\bar{a}$  baseada na teoria de que c $\bar{e}$ lulas vivas, em todas as partes da planta, s $\bar{a}$ o potencialmente capazes de se desenvolver em novas plantas (PARANJOTHY & RAO 1984).

A UNILEVER vem realizando extensas pesquisas sobre propaga $\bar{c}$ o clonal de palmeira dend $\bar{e}$  (JONES 1984), que resultaram no desenvolvimento da habilidade de propagar clones<sup>1</sup> de palmeiras individuais selecionadas. Tornou-se poss $\bar{i}$ vel selecionar n $\bar{a}$ o s $\bar{o}$  palmeiras que ofere $\bar{c}$ am maior rendimento em  $\bar{o}$ leo como tamb $\bar{e}$ m palmeiras que produzem  $\bar{o}$ leo de uma desejada composi $\bar{c}$ o.

$\bar{E}$  oportuno mencionar que n $\bar{a}$ o mais existe a cren $\bar{c}$ a de que a palmeira dend $\bar{e}$  seja polinizada pelo vento. Sabe-se hoje que a poliniza $\bar{c}$ o  $\bar{e}$  feita por insetos, do g $\bar{e}$ nero *Elaeidobius*, possivelmente atra $\bar{i}$ dos pelo odor semelhante ao de sementes de aniz que exala tanto das infloresc $\bar{e}$ ncias femininas quanto masculinas (PARANJOTHY & RAO 1984). A introdu $\bar{c}$ o dos gorgulhos, esp $\bar{e}$ cie *E. kamerunicus*, resultou num aumento consider $\bar{a}$ vel do n $\bar{u}$ mero de frutos por cacho e tamb $\bar{e}$ m do tamanho do cacho. Al $\bar{e}$ m disso a "poliniza $\bar{c}$ o assistida" foi abandonada, o que se reflete em menor custo da planta $\bar{c}$ o.

---

<sup>1</sup>Clone - Conjunto de individuos origin $\bar{a}$ rios de outros por multiplica $\bar{c}$ o assexual.

## II.2.2 - Tipos de frutos de palmeira dendê no Brasil

De acôrdo com MAIA (1972), as populações de palmeiras sub espontâneas da Bahia são do tipo dura ( 87%), tenera (12%) e pisifera (1%).

Para o início das plantações da OPALMA, foram usadas sementes do tipo tenera e, posteriormente, em 1966, no vale do Iguape, 1.600 ha foram plantados com sementes de tenera, vindas do I.H.R.O., (NASCIMENTO et al. 1981). Pequenas áreas foram estabelecidas na Fazenda Contendas, em Ituberã, com sementes locais e do I.R.H.O.; na Fazenda Dunlop, em Una, de material dura X pisifera e Deli dura originárias de Cowan, Nigéria; em Fires-tone, com material local e sementes tenera do I.R.H.O.

No CPATU, em 1964/65 foram plantados materiais africanos para produção e seleção de Deli dura e tenera X tenera.

Tanto na Bahia quanto no Pará, a exemplo de outras zonas produtoras ou potencialmente produtoras, a preocupação parece ter sido a intensificação do plantio do tipo tenera.

## II.2.3 - Composição

Para a composição de um fruto tenera LONCIN (1974) fornece os seguintes dados:

QUADRO 3 - Proporção do fruto de dendê no cacho e sua composição (tipo tenera)

---

Fruto/Cacho	60%						
Mesocarpo/Fruto	70-90%						
Composição do Mesocarpo	<table> <tbody> <tr> <td>Óleo</td> <td>50%</td> </tr> <tr> <td>Água</td> <td>35%</td> </tr> <tr> <td>Sólido não oleoso</td> <td>15%</td> </tr> </tbody> </table>	Óleo	50%	Água	35%	Sólido não oleoso	15%
Óleo	50%						
Água	35%						
Sólido não oleoso	15%						
Caroço/Fruto	10-15%						
Amêndoa/Caroço	30-70%						
Composição da Amêndoa	<table> <tbody> <tr> <td>Óleo</td> <td>40%</td> </tr> <tr> <td>Água</td> <td>25%</td> </tr> <tr> <td>Sólido não oleoso</td> <td>35%</td> </tr> </tbody> </table>	Óleo	40%	Água	25%	Sólido não oleoso	35%
Óleo	40%						
Água	25%						
Sólido não oleoso	35%						
Óleo de dendê/Cacho	20-30%						
Óleo de palmiste/Cacho	1,5-4,0%						

---

Em relação ao teor de óleo de dendê na polpa o teor fornecido equivale a 77%, na base seca.

É esperável que diferenças existam não só de espécie, ou de um tipo para outro, mas também diferenças advindas pela diferente origem geográfica do fruto ou ainda do tipo de crescimento (subespontâneo ou cultivado).

#### II.2.4 - Determinação do teor de óleo

O cálculo do rendimento em óleo da palmeira dendê depende do número de cachos por ha, do número de frutos por cacho e, finalmente, do teor de óleo no fruto. Este teor pode ser determinado de duas maneiras:

- 1 - pela estimativa indireta a partir do conhecimento do teor de umidade na polpa;
- 2 - por extração direta.

VANDERWEYEN et al. (1947) foram os primeiros a formular uma equação para estimar, indiretamente, o teor de óleo na polpa de dendê bastando, para tal, conhecer o teor de umidade na polpa:  $Y = 87,38 - 1,08X$  (onde Y é o teor de óleo e X é o teor de umidade na polpa, em %).

Posteriormente, DESASSIS (1955) sugeriu, uma vez que a medida é estimativa, que a equação fosse simplificada para:  
 $Y = 87,30 - X$ .

VANDERWEYEN et al. (1947), haviam concluído que o teor de fibra na polpa pode ser considerado constante e igual a 16%. Assumindo-se ainda que o teor de fibra seja independente do grau de maturidade do fruto, a seguinte expressão poderia ser usada para o cálculo indireto do teor de óleo:  $Y = 100 - 16 - X$ .

Recentemente, WONKYL-APPIAH (1982) encontrou um valor médio de 17,5% para teor de fibra em polpa de dendê, um aumento que não foi atribuído a qualquer diferença de tipo do fruto mas a melhoramento genético. Foi exatamente a busca de material que apresentasse maior relação óleo/mesocarpo que pode ter causado o aumento no teor médio de fibra. O autor concorda, então, com a modificação proposta por VOSSEN (1974), ou seja,  $Y = 100 - \% \text{fibra} - X$ , onde o teor de fibra deve ser previamente determinado para cada progênie. O método indireto foi comparado pelo referido autor, com a extração direta, em aparelho tipo soxhlet e não apresentou diferenças significativas.

O método indireto só pode ser usado numa usina de processamento quando o fruto não for esterilizado. Quando houver instalações de esterilização, o teor de umidade irá variar numa extensão considerável e, daí, a inaplicabilidade do método.

Tem sido também observado que a umidade varia de um dia para o outro, e ainda mais se o mesocarpo for removido do caroço. Por isso, CHAPPAS et al. (1957) recomendam que para a análise de um cacho seja tomado, pelo menos, 1kg de fruto. Após remoção, o mesocarpo é bem misturado e subdividido para 2 amostras de 150g, em sequência. Estas amostras são pesadas e secas em estufa a 105°C, por 18-24 horas, o que tira a vantagem da rapidez do método.

CHAPPAS et al. (1957) realizaram uma série de experiências de extração direta em soxhlet, com éter de petróleo, por 6 horas, tempo que dependia do tamanho da amostra e da velocidade de circulação do solvente.

Para obter material necessário para um estudo de composição do óleo WUIDART e GASCON (1957) usaram uma extração com prensa experimental Olier, para 20-40 frutos, previamente esterilizados em autoclave, por 20 minutos.



Com o mesmo objetivo, MACFARLANE et al. (1975) separaram o mesocarpo dos caroços, e o esterilizaram em autoclave a uma pressão de  $3\text{kg/cm}^2$ . O mesocarpo tratado foi então triturado e extraído com uma prensa hidráulica manual. Após aquecimento com água o óleo foi clarificado por sedimentação.

O procedimento utilizado por NG et al. (1976) constou da esterilização dos frutos a  $1\text{ kg/cm}^2$ , por 20 minutos, remoção do mesocarpo e secagem em estufa, a  $100^\circ\text{C}$ , por uma noite. A seguir, 40g de polpa seca foram extraídos por agitação em liquidificador com 100mL de éter de petróleo  $60-70^\circ\text{C}$ , e o extrato filtrado sob pressão.

Mais recentemente, BLAAK e ESCOBAR (1977) indicaram um método de extração a frio, com éter de petróleo comercial, tratando-se de um sistema contra-corrente de 8 extrações com 100mL do solvente, partindo de 50g de polpa seca de dendê.

A morosidade aparente opõe-se às vantagens apresentadas pelos autores quanto ao baixo custo e quanto a reprodutibilidade e precisão do método.

### II.3 - COLHEITA DOS CACHOS

A qualidade do óleo de dendê está na dependência de três fatores gerais: a colheita dos cachos, o processamento dos cachos e o armazenamento e transporte do óleo.

A colheita dos cachos é conduzida, facilmente, em árvores jovens mas à medida que a palmeira envelhece é necessário incliná-la ou usar um instrumento tipo foice com cabo longo. A maior parte da formação de óleo na polpa ocorre nas duas últimas semanas do amadurecimento do fruto e atinge um máximo quando os

frutos se soltam do cacho. O mesocarpo contém, além disso, lipases e lipoxidases e a colheita do fruto demasiadamente maduro pode resultar num óleo de baixa qualidade. Um método de cortar os cachos no tempo certo deve ser estabelecido numa atmosfera de mútuo entendimento entre a equipe supervisora e os colhedores, que deveriam entrar na mesma área, num ciclo de colheita entre 6 e 8 dias, segundo BEK-NIELSEN (1977). Os cachos devem, assim, ser cortados quando maduros, mas não passados, parecendo ser uma regra geral que isto seja feito quando houver de 5 a 20 frutos destacados, dependendo do peso do cacho (GERARD et al. 1968).

JACOBSBERG (1969) acrescenta que devem ser eliminados os frutos danificados e bolorentos, que o transporte dos cachos aos esterilizadores deve ser feito com manipulação mínima e que eles devem ser processados tão rapidamente quanto possível, embora uma manipulação extra seja mais pernicioso do que uma demora de 10 horas. BEK-NIELSEN (1977) vai além e considera que o método mais eficiente de colheita seja aquele em que os cachos são conduzidos diretamente para os tanques de esterilização, o que elimina uma etapa de manipulação. O autor não levou em conta, todavia, que o transporte dos tanques para as plantações ocasiona um gasto excessivo de combustível o que, certamente, encareceria desvantajosamente o custo da produção.

Quando os frutos estão demasiado maduros há redução na qualidade do óleo, pois o equilíbrio enzimático é perturbado de modo que a lipase, extremamente ativa, e também a lipoxidase presente nos vacúolos celulares começam a modificar o óleo, JACOBSBERG (1969). Num fruto maduro, sem nenhum dano, o teor de ácidos graxos livres, agl, é inferior a 0,3% (em ácido palmítico). A autora afirma ainda que após destacamento do cacho

começa a suberização na base do fruto, o que torna as membranas do vacúolo de gordura permeáveis às enzimas e, localmente, o teor de agl atinge 60%. O teor médio de agl da parte basal do fruto varia entre 2-10%, dependendo da maturidade, enquanto que a parte distal contém um óleo praticamente neutro. Estes dados evidenciam que um fruto de dendê não é, de modo nenhum, uniforme e que muito menos o é um cacho inteiro.

Enquanto que a colheita de cachos de frutos muito maduros propiciará danos excessivos que aumentarão rapidamente os ácidos graxos livres (agl), o corte prematuro de cachos causará uma perda na extração e na qualidade do óleo, pois os frutos verdes não são apresentados menor teor de óleo, como são mais dificilmente destacáveis dos cachos, e o óleo oferecerá problemas durante o branqueamento.

#### II.4 - PROCESSAMENTO DOS CACHOS: PRODUÇÃO DE ÓLEO DE DENDÊ

O processo de obtenção do óleo de dendê compreende várias etapas:

- 1 - Esterilização dos cachos
- 2 - Destacamento dos frutos dos cachos
- 3 - Digestão
- 4 - Prensagem
- 5 - Clarificação do óleo
- 6 - Armazenamento e transporte

#### II.4.1 - Esterilização

Como foi evidenciado, a ação das enzimas hidrolíticas no fruto do dendê é muito intensa. Sendo assim, elas devem ser inativadas o mais rapidamente possível. Uma vez que estas enzimas são muito sensíveis ao calor numa atmosfera úmida, a esterilização sob pressão é a melhor maneira de se proceder a essa inativação. A esterilização, que ocorre acima de  $50^{\circ}\text{C}$ , tem dois objetivos:

- 1 - inativar as enzimas do fruto e
- 2 - permitir que os frutos sejam facilmente removidos dos tecidos do cacho.

A esterilização dos frutos é conduzida em recipientes tubulares, horizontais, nos quais os cachos são submetidos ao tratamento com vapor (YONG 1977).

O uso de vapor saturado de  $3\text{kg}/\text{cm}^2$ , durante cerca de 1h, é um bom compromisso a ser adotado. O tipo de esterilização mais eficiente é o chamado de "esterilização tríplice": a pressão de vapor é elevada a  $3\text{kg}/\text{cm}^2$  e libertada duas vezes no início do processo. A temperatura atinge  $100^{\circ}\text{C}$ , em 30 minutos, embora haja uma variação de acordo com o peso do cacho (JACOBSBERG 1969).

Estas condições permitem o afrouxamento dos frutos do talo do cacho ao mesmo tempo em que se verifica uma perda aproximada de 8-10% da umidade original do cacho fresco. Além disso, o processo ajuda a ruptura das células contendo o óleo devido a exposição do cacho, mantido a  $130^{\circ}\text{C}$  à pressão atmosférica, no final do ciclo de esterilização.

JACOBSBERG (1969) e YONG (1977) estão entre os autores que consideram que o ar, se não for expelido totalmente dos esterilizadores, irá contribuir para a oxidação do óleo a ser ex-

traído. BEK-NIELSEN (1979), todavia, contra-argumenta uma vez que o óleo ainda se encontra dentro das células e, portanto, não está exposto à oxidação. Considera, assim, desnecessário empregar-se vácuo para prevenir oxidação.

Este autor alerta para o fato de que o óleo recuperado no efluente do esterilizador está altamente contaminado com ferro, além de se encontrar oxidado, razão pela qual não deveria, em nenhuma hipótese, ser misturado ao óleo de produção, embora pudessem ser empregado na obtenção de "óleo ácido".

#### II.4.2 - Destacamento dos frutos dos cachos

Nesta etapa os cachos são colocados em máquinas debulhadeiras que podem ser de dois tipos:

- tambores rotativos, que podem ser construídos em barras e canais longitudinais, permitindo apenas a queda dos frutos. Neste caso, cachos contendo frutos não removidos devem retornar aos esterilizadores. Frutos verdes não são removidos nem mesmo nesta segunda esterilização.
- batedores de braço, mais baratos e de menor capacidade, 5 ton de cacho por h, enquanto que os primeiros podem remover os frutos de até 30 ton de cachos por hora.

Os cachos vazios representam cerca de 25% do peso dos cachos frescos. Eles podem ser usados como combustíveis ou ser incinerados para produzir fertilizante rico em potássio e que corresponde a 0,3-0,5% do cacho fresco (BEK-NIELSEN 1979).

É importante que o intervalo entre a saída dos cachos dos esterilizadores e a remoção dos frutos seja o menor possível para que os frutos alcancem os digestores a uma temperatura igual

ou superior a 75°C.

#### II.4.3 - Digestão

Os frutos destacados passam para um digestor onde são transformados, por agitação, numa massa homogênea. O objetivo da digestão é separar a polpa dos caroços e facilitar a remoção subsequente da amêndoa (RAYMOND 1961). As células contendo o óleo são rompidas de modo que o óleo possa fluir facilmente da massa quando esta for prensada (YONG 1977). A massa oleosa é, em geral, aquecida durante 30 minutos, a 95-100°C, por vapor direto.

Os digestores podem também ser providos de um sistema de aquecimento (como jaquetas de vapor) que permitem que a temperatura da massa a ser conduzida às prensas alcance a temperatura de 95°C (BEK-NIELSEN 1979).

Do processo de digestão irá depender a eficiência da extração, qualquer que seja o equipamento usado.

#### II.4.4 - Prensagem

A extração por solvente, prática comum para sementes oleaginosas, constitui-se num problema no caso do fruto de dendê, que pode originar dois óleos completamente diferentes: o óleo de dendê e o de palmiste. A esterilização para liberar os frutos dos cachos e para controlar o desenvolvimento da acidez ainda seria necessária tanto quanto a separação da polpa dos caroços, exigindo o que se pode chamar de "pré-prensagem" (BEK - -NIELSEN 1979). A extração por solvente só se justificaria se contemplasse a recuperação do óleo residual na fibra. Ainda

assim seria obtido um óleo de baixa qualidade, contendo fosfatídeos e outras impurezas não glicerídicas. A extração mecânica do óleo começou, historicamente, com centrífugas, seguindo - se prensas mecânicas e, mais recentemente, prensas contínuas tipo expeller que podem operar mais eficientemente com o maior teor de óleo no mesocarpo (produto de melhoramento genético) e oferecem maiores vantagens mecânicas e econômicas.

#### II.4.5 - Clarificação

O material expelido das prensas contém óleo, água e sólidos. (Comparativamente, o óleo de centrífuga é mais limpo.).

Primeiro, por meio de peneiras vibratórias de 30-40mesh, é removida a maior parte da fibra e do resíduo. O resíduo é reciclado para os digestores (BEK- NIELSEN 1979).

A seguir, o óleo bruto é descarregado em tanques de aço inoxidável, de onde é bombeado para tanques de separação contínua, a 90°C.

Desta maneira recuperam-se 80% do óleo que dos tanques contínuos são passados para purificadores selados. Após purificação, o óleo é bombeado para um tacho provido de sistema de vácuo onde a umidade é reduzida a um nível abaixo de 0,1%. O óleo é então resfriado a 45°C, antes de ser estocado em tanques adequados.

Para que problemas de oxidação sejam minimizados é necessário cuidar-se para que as instalações sejam construídas, de preferência, com aço inoxidável e que, sempre que o óleo for aquecido, o ar seja excluído do sistema.

#### II.4.6 - Armazenamento e transporte

Os ácidos graxos livres agem indiretamente sobre o processo de oxidação, a medida que podem provocar a "dissolução" de traços de metais no óleo, sobretudo em se tratando de metais pró-oxidantes como ferro e, sobretudo, cobre. Na construção dos reservatórios para estocagem e transporte de óleo de dendê os mesmos cuidados com o material devem ser tomados. Não se deve deixar óleo de dendê em contato com tubulações de cobre nem se empregar válvula de latão (liga de cobre) (BEK-NIELSEN 1979).

O bombeamento de óleo enquanto quente para tanques vazios ou quase vazios, deve ser evitado.

#### II.5 - A ACIDEZ DO ÓLEO DE DENDÊ

A importância da acidez para o óleo de dendê é tal que chega a ser critério de qualidade do óleo que pode, para fins de comercialização, ser classificado em:

- Grau Regular - contendo 2-5% de agl (Cl6/O)
- Grau Especial- contendo 2% de agl, internacionalmente denominado SPB, Special Prime Bleachability, e SQ, Special Quality (JACOBSBERG 1974).

A hidrólise enzimática, na polpa do fruto, pode ser considerada como a principal causa de alta acidez de alguns óleos de dendê. TOMBS & STUBBS (1982) afirmam que não há evidência inequívoca da existência de lipases endógenas na polpa de dendê, capazes de provocar valores altos de acidez. Concluíram, ao invés, que fungos e leveduras são a fonte da atividade lipolítica na polpa.



Acidificação microbiológica ocorre, eventualmente, na usina de processamento. Para que seja evitada é necessário que a clarificação do óleo seja efetuada imediatamente após extração.

Hidrólise química auto-catalisada por ácidos graxos também ocorre e seu grau vai depender do teor de a<sub>g</sub>l, do teor da umidade e da temperatura. Tanto quanto na hidrólise enzimática, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e glicerol são formados, em sucessão. A velocidade da cisão dos triacilgliceróis torna-se negligenciável se o teor de umidade for inferior a 0,1% (JACOBS BERG 1969).

## II.6 - CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO DE DENDÊ

### II.6.1 - Critérios de qualidades para comercialização

Óleo de dendê bruto para fins alimentícios tem sido comercializado com base nos teores de umidade, impurezas e ácidos graxos livres.

Para os refinadores interessa um produto que possa ser processado para padrões particulares de cor, sabor, consistência e estabilidade, ao menor custo.

Em termos gerais, JOHANSSON (1975) considera que a qualidade de um óleo bruto de dendê deva ser definida por certos valores (Quadro 4).

QUADRO 4 - Critérios de qualidade do óleo de dendê bruto  
segundo JOHANSSON (1975)

	Exigências presentes (1975)	Exigências futuras
Umidade	max. 0,5%	max. 0,5%
Impurezas insolúveis		
AgI	max. 3%	max. 2,5%
Índice de Anisidina	max. 6	max. 4
Índice de Peróxido	max. 5 meq/kg	max. 4meq/kg
Valor de Oxidação (V.O.)	max. 15	max. 10
Ferro	max. 5ppm	max. 3,5ppm
Cobre	max. 0,08ppm	max. 0,05ppm
Estabilidade (MOA)	min. 53h	min. 60h

V.O. = Índice de Anisidina + 2 I. Peróxido

MOA = Método do Oxigênio Ativo.

O autor recém mencionado inclui ainda valores para cor (Lovibond), Índice de Iodo, Absorção no Ultra-Violeta ( 235 e 270nm ), composição em ácidos graxos por CGL e Índice de Gordura Sólida (IGS).

No tocante à cor, o autor sugere que seja considerado o teor de carotenos como medida de qualidade e não a cor em si. Isto porque uma cor leve não significa alta qualidade. Ao contrário, pode significar que os carotenos foram "branqueados" por oxidação.

Em relação ao IGS, de acordo com o ponto de vista do fabricante de margarina, o autor sugere que o teor de sólidos pode, preferivelmente, ser alto na faixa de temperatura de 10-20<sup>o</sup> C mas deve ser baixo a 35-40<sup>o</sup>C.

CORNELIUS (1977) ressalta o valor de um teste de branqueamento como indicador para futura eficiência de processamento.

Trabalhos colaborativos têm sido empreendidos para definir metodologia para caracterização de óleo de dendê (CORNELIUS 1972; YEOH 1978; YEOH 1979).

#### II.6.2 - Composição do óleo de dendê

O óleo de dendê apresenta consistência semi-sólida à temperatura ambiente e cor vermelho-laranja.

A consistência é atribuída à composição em ácidos graxos e à composição dos triacilgliceróis, enquanto que a cor é atribuída a pigmentos carotenóides, presentes no material insaponificável.

### II.6.2.1- Composição em ácidos graxos

Pode-se dizer, a grosso modo, que o óleo de dendê é constituído de 50% de ácidos saturados e 50% de ácidos insaturados.

A cromatografia gás-líquido, com detector de ionização de chama, é a técnica de escolha para a quantificação rotineira de ácidos graxos, normalmente após sua conversão em ésteres metílicos. Colunas empacotadas, em geral de poliéster, como DEGS (Dietilenoglicol succinato) são frequentemente usadas, com boa eficiência. Colunas capilares, mais onerosas, exigindo equipamentos mais sofisticados vêm sendo empregadas apenas em laboratórios com maiores recursos.

CLEGG (1973) cita a seguinte composição percentual média para óleos de dendê: láurico (tr); mirístico :0,5-5,9 ; palmítico :32-51 ; palmitoléico (tr); esteárico :2-8 ; oléico :38-52 e linoléico :5-11 .

JACOBSBERG (1974) fornece uma composição média semelhante para óleo de frutos tipo tenera, da Malásia: caprílico:0,005; cáprico :0,005 ; láurico :0,12 ; mirístico :1,0 ; palmítico :45,7 ; palmitoléico :0,01; esteárico :5,9 ; oleico :34,8 ; linoléico :11,9 ; linolênico.:0,2 e araquídico :0,25 .

NG et al. (1976) examinaram a composição em ácidos graxos de óleos de frutos dura, tenera, pisifera, virescens e albescens. Encontraram variações insuficientes para estabelecer diferenças. Todavia, diferenças significativas foram encontradas, pelos mesmos autores, entre óleo de *E.guineensis*, *E. oleifera* e Híbrido das duas espécies. Os teores respectivos de ácido palmítico foram 50,0; 30,2 e 44,0%. Para ácido oléico foram 40,6; 53,5 e 45,5% e para ácido linoleico foram 6,1; 14,9 e 9,7%, para citar os mais importantes.

Para óleo de dendê do Pará, SERRUYA et al. (1980) reportam a composição seguinte: ácido mirístico : 0,85% ; palmítico : 46,68% ; esteárico : 5,60% ; oleico : 37,00% ; linoleico : 9,26% e linolênico (tr). Para óleo da Bahia TANGO et al. (1981) reportam 38,57% de ácido palmítico, 38,49% de oleico e 15,04% de linoleico.

#### II.6.2.2 - Composição triacilglicerólica

Nos triacilgliceróis os ácidos graxos estão esterificados com as hidroxilas dos carbonos 1, 2 e 3 da molécula do glicérol.

Ao longo dos anos, inúmeros investigadores têm acumulado informações quantitativas relacionadas à composição de acilgliceróis e, a partir delas, têm tentado distinguir determinados padrões da distribuição dos grupamentos acila.

Pensou-se, a princípio, que as gorduras naturais fossem misturas de apenas triacilgliceróis simples ou seja, por exemplo, que todo ácido láurico ocorresse como tri-lauril-glicérol e todo ácido oleico como tri-oleoil-glicérol. É a teoria "mono-ácido", hoje completamente abandonada.

A teoria da distribuição regular (even distribution) surgiu do trabalho de HILDITCH e colaboradores, (HILDITCH & WILLIAMS 1964), que acumularam dados suficientes para mostrar que os óleos e gorduras naturais eram formados, na maior parte, de triacilgliceróis mistos. A teoria da distribuição era assim definida:

- quando um ácido graxo A compreende cerca de 35% (mol) ou mais dos ácidos graxos totais (A + X) na gordura, ele ocorrerá pelo menos uma vez, (AX<sub>2</sub>) em, praticamente, todas as moléculas triacilglicerólicas da gordura;

- se o ácido formar de 35-65% (mol) do total, ele ocorrerá duas vezes ( $A_2X$ ) em muitas moléculas triacilglicerólicas, tanto mais frequentemente quanto maior for sua proporção no total;
- se o ácido formar 70% ou mais do total, os ácidos graxos restantes (X) pode no máximo, formar triacilgliceróis mistos do tipo ( $A_2X$ ), e o excesso de A somente aí poderá aparecer como um triacilglicerol simples, ( $A_3$ );
- um ácido cuja proporção for igual ou menor a 15% (mol) ocorrerá, no máximo, uma vez em qualquer molécula triacilglicerólica.

Embora a proposta acima não seja mais aceita, a teoria de HILDITCH forneceu a base para todas as investigações subsequentes. Análises detalhadas de estruturas triacilglicerólicas só se tornaram possíveis com a descoberta de lipólise específica e do desenvolvimento da cromatografia de camada delgada e cromatografia gás-líquido.

A teoria da distribuição casual (random distribution) presume que os ácidos graxos componentes estejam distribuídos ao acaso, estatisticamente, entre as três posições da molécula do glicerol. A quantidade, assim, de um dado triacilglicerol é calculada com base no teor dos ácidos constituintes. Impedindo a aceitação geral desta teoria encontram-se duas importantes observações: primeiro a de que o teor de triacilgliceróis completamente saturados não equivale ao teor predito pela teoria; segundo, como demonstrado por hidrólise enzimática, as proporções de ácido ligados na posição 2 do glicerol são diferentes das proporções totais na gordura. Além disso, foi reconhecido que, a respeito da natureza dos ácidos graxos constituintes, as posições 1- e 3- do glicerol são estereoquimicamente diferentes.

Estas observações levaram ao conceito da chamada distribuição casual restrita (VANDER WAL 1960), que não constitui propriamente uma teoria mas se traduz, antes, por tentativas de englobar as discrepâncias relativas à teoria da distribuição casual, não restrita.

A composição triacilglicerólica de um óleo ou gordura será calculada de acordo com uma distribuição, 1, 2, 3-casual quando se contar com a composição total dos ácidos graxos (KAUFMANN & WESSELS 1964); será calculada de acordo com uma distribuição 1, 3-casual-2-casual quando a metodologia usada resultar no estabelecimento da composição dos ácidos graxos na posição 1, 3 e na posição 2 e, finalmente, será calculada de acordo com uma distribuição 1-casual-2-casual-3-casual quando se puder dispor da composição dos ácidos graxos para cada posição da molécula triacilglicerólica (BROCKFERHOFF & YUKORWSKY 1966).

O estabelecimento da estrutura de triacilgliceróis e da contribuição de cada espécie molecular para a mistura total requer extensas manipulações algébricas, sobretudo devido à incapacidade atual de se separar e medir as espécies em uma única operação analítica.

Técnicas cromatográficas são, de longe, as mais empregadas na análise e determinação de estruturas de triacilgliceróis.

Cromatografia líquido-sólido usando colunas empacotadas com ácido silícico tem sido amplamente empregada para separações glicerídicas. Os componentes triacilglicerólicos podem ser separados dos diacilglicerólicos e dos monoacilglicerólicos através da eluição com misturas 95:5; 75:25 e 20:80 de Hexana: Éter etílico (SINSEL et al. 1975).

Cromatografia de argentação, sobretudo de camada fina em

que o adsorvente é silicagel impregnada com nitrato de prata, tem sido empregada para separar triacilgliceróis de acordo com o grau de insaturação (VRIES 1962, 1964 ; ROEHM & PRIVETT 1970). Contudo, uma molécula com quatro insaturações, por exemplo, pode estar constituída por diversas combinações de três diferentes ácidos graxos, mais ou menos insaturados. Assim a metodologia sofre sérias limitações que podem ser agravadas por uma resolução insatisfatória entre as bandas.

A cromatografia gás-líquido (CGL) realiza a separação dos triacilgliceróis de acordo com o número de carbonos (NC) e inúmeros trabalhos têm sido publicados nesta área (KUKSIS 1976). A semelhança do que ocorre com a técnica de argentação obtém-se grupos de componentes com igual NC que deverão ser de novo submetidos a um processo de separação. A combinação das duas técnicas, (LITCHFIELD et al. 1965 ; JURRIENS & KROESEN 1965), melhora a separação mas é tediosa e os cálculos são complicados.

Nos últimos anos vêm sendo demonstradas as vantagens de se usar colunas capilares para análise gás-cromatográfica de triacilgliceróis (GROB et al. 1980; D'ALONZO et al. 1981).

Mais recentemente, D'ALONZO et al. (1982) descreveram técnica na qual amostras de óleo são analisadas por cromatografia de gás com coluna capilar, após derivação dos ácidos graxos, mono-e diacilgliceróis com BSTFA [(N,O)-bis(trimetilsilil) trifluoracetamida].

A cromatografia líquida de alta eficiência, CLAE, é a técnica cromatográfica que vem revolucionando o campo de separação e análise de lipídios.

O primeiro trabalho sobre CLAE de triacilgliceróis foi publicado por PEI et al. (1975) que empregaram uma coluna de



VYDAC, fase reversa (35-44  $\mu$ ) e como eluente uma mistura metanol: água 9:1.

Devido a problemas de solubilidade, sistemas de fase reversa não-aquosa tornaram-se mais populares para a análise de triacilgliceróis.

Em tais sistemas a sequência de eluição é essencialmente determinada pelo número de carbonos, à semelhança da CGL: o tempo de retenção aumenta progressivamente com o número de carbonos, quando se trata apenas de triacilgliceróis saturados (PLATTNER et al. 1977). Todavia, a introdução de uma insaturação antecipa a eluição do triacilglicerol. Triacilgliceróis tendo uma dupla ligação comportam-se como se tivessem menos dois carbonos.

AITZETMULLER (1982) em sua excelente revisão define, em consequência, o chamado número de partição, NP, que governa, de uma maneira mais global, a ordem de eluição de triacilgliceróis em CLAE, fase reversa não aquosa:

$$NP = NC - 2 DL \text{ onde DL indica o número de duplas ligações presentes na molécula.}$$

PARRIS (1978a, 1978b) se refere à separação de triacilgliceróis numa coluna de Zorbax ODS, (partícula de 6 $\mu$ , dimensões de 250 x 4,6mm), usando como eluente gradientes de THF e/ou cloreto de metileno em acetonitrila, e detector infra-vermelho, com comprimento de onda fixado em 5,75 $\mu$ m.

Contudo, análises em fase reversa não aquosa são normalmente efetuadas isocraticamente, com detector de Índice de Refração. Diferentes colunas têm sido empregadas como  $\mu$ -Bondapac (PAYNE-WAHL et al. 1979), Spherosorb 5-ODS (PEI et al. 1975), Supelcosil LC-8 e LC-18 e Partisil ODS-2 (EL-HAMDY & PERKINS 1981) e, para

cada uma, os pesquisadores tecem vantagens e apontam limitações.

De acordo com PLATTNER et al. (1977) sistemas contendo acetonitrila fornecem dados de mais fácil interpretação do que misturas de metanol: acetona. PETERSSON et al. (1981), empregaram acetona: acetonitrila 50:50 e 40:60, como eluente.

Comparando diversas temperaturas, JENSEN (1981) observou maior eficiência na separação conduzida à temperatura de  $14,5^{\circ}\text{C}$  do que às temperaturas de  $17,5$ ,  $20,5$  ou  $25,5^{\circ}\text{C}$ .

DEFFENSE (1984) analisou óleo de dendê e frações, usando duas colunas em série: uma de Bondapak C18, diâmetro das partículas,  $5\mu$ , comprimento  $10\text{cm}$ ,  $8\text{mm}$  de diâmetro, e outra de Hi-bar com Licrosorb RP-18, diâmetro das partículas de  $5\mu$ , comprimento de  $25\text{cm}$ , e diâmetro de  $4\text{mm}$ . A análise, que durou 45 minutos, foi conduzida a  $30^{\circ}\text{C}$ , o solvente foi acetona: acetonitrila 62,5: 37,5 e a amostra foi dissolvida em  $\text{MeOH}:\text{CHCl}_3$ .

A análise por espectrometria de massa, EM, de triacilgliceróis foi iniciada por RYHAGE & STENHAGEN (1960) e por BARBER et al. (1964). O assunto foi objeto de uma revisão por parte de HITES (1975).

A abundância do íon molecular ( $\text{M}^+$ ) no espectro de triacilgliceróis de cadeia longa é usualmente baixa ( $\sim 0,002\text{X}$  pico base), diminui com a diminuição do tamanho da cadeia e, por conseguinte, a interpretação do espectro é complexa. Apesar disso, HITES (1970) analisou amostras de misturas de triacilgliceróis e conseguiu determinar o número de duplas ligações de íons moleculares com NC 48, 50, 52 e 54. MURATA & TAKAHASHI (1973) usaram um sistema combinado de CG-EM (cromatografia de gás-espectrometria de massa) e reportaram separações mais completas do que as obtidas por HITES (1973).

MERRITT et al. (1982) ao invés de usarem espectro de impacto eletrônico lançaram mão da técnica de ionização química por dessorção tendo amônia como gás reagente. Neste caso o pico  $M+18$  foi o mais abundante no espectro de triacilgliceróis individuais e foi proporcional à quantidade de íon molecular na mistura. Os autores empregaram CLAE para separar previamente grupos de triacilgliceróis a serem analisados por espectrometria de massa.

Os resultados alcançados irão depender, fundamentalmente, da escolha da metodologia e sua comparação nem sempre é coerente. Nenhuma técnica individual pode separar, adequadamente, a mistura complexa dos triacilgliceróis de óleos e gorduras naturais. Com restrições, uma combinação de modernas técnicas cromatográficas pode fornecer suficiente informação de modo a possibilitar a estimativa da composição triacilglicerólica.

Em seu estudo com óleos de *E. guineensis*, *E. oleifera* e Híbrido, FAULKNER et al. (1976) encontraram por CGL e cromatografia em coluna, com adsorvente impregnado de nitrato de prata, a seguinte composição dos triacilgliceróis, por grau de saturação:

QUADRO 5 - Composição triacilglicérica de óleo de dendê de acordo com FAULKNER et al. (1976).

Tipo de triacilglicerol	<i>E. guineensis</i>	Híbrido	<i>E. oleifera</i>
S <sub>3</sub>	11,2	3,2	1,1
S <sub>2</sub> M	44,7	21,5	13,1
S <sub>2</sub> D	12,9	4,2	4,4
SM <sub>2</sub>	14,8	33,0	20,6
SMD	9,2	16,4	25,1
SD <sub>2</sub>	2,9	1,2	0,7
SMT	0,1	0,2	0,3
M <sub>3</sub>	2,3	16,1	18,8
M <sub>2</sub> D	1,9	4,2	16,0

S- saturado; M- monoinsaturado; D- diinsaturado;  
T- triinsaturado.

Os dados fornecidos por LONCIN et al. (1974), para óleo de dendê africano (Zaire) apontam o 1,3-dipalmitoil-2-oleoilglicerol (POP) e o 1-palmitoil-2,3-dioleoil-glicerol (POO) como os dois principais componentes.

Na composição fornecida por DEROANNE et al. (1975) encontram-se os valores de 11,86% para PLiO, de 10,72% para PLiP, de 4,28% para OOO, de 23,93% para OOP, de 36,28% para POP e de 7,87% para PPP, em óleo da Malásia.

Semelhante a estes autores TAN et al. (1981) encontraram como principais componentes de óleo de dendê da Malásia também o POP (31,64%) e o POO (25,77%), seguidos de PLiO (9,08%), PLiP (7,87%) e de PPP (7,26%).

Não existem dados na literatura sobre composição triacilglicérolica de óleo de dendê brasileiro.

#### II.6.2.3 - Composição da matéria insaponificável

O material insaponificável do óleo de dendê varia num teor de 0,2 a 1,0% e compreende diversas classes de compostos como se pode ver no Quadro a seguir.

QUADRO 6 - Composição do material insaponificável de óleos de dendê segundo FAULKNER et al. (1976)..

Especificação	<i>E. guineensis</i>	<i>E. oleifera</i>	Híbrido (E.G.X E.O.)
Matéria insaponificável %	0,43	0,47	0,78
Composição %			
Carotenóides			
Hidrocarbonetos	11,0	12,3	15,0
Xantofilas	5,6	5,2	6,1
Tocoferóis	10,4	9,0	10,6
Álcoois triterpênicos	9,0	9,5	9,3
Metilesteróis	9,5	9,1	9,0
Esteróis	54,5	54,9	50,0

\* E.G. - *E. guineensis*

E.O. - *E. oleifera*

Carotenóides - Estes compostos apresentam cadeias hidrocarbônicas altamente conjugadas (fórmula geral  $C_{40}H_{56}$ ) e, portanto, com intensa absorção na região do visível, o que constitui a base de sua determinação. Para o óleo esta determinação consta em medir a absorção de uma solução em éter de petróleo, a 445nm, célula de 1cm, reportando-se os resultados em  $\beta$ -caroteno (COCKS & REDE 1966). Um extrato de carotenóides é obtido a partir da saponificação de uma amostra de óleo e extração dos componentes apolares. Para separação dos componentes esse extrato é, em geral, cromatografado em coluna empacotada com mistura de MgO : Hyflosupercel 1:1, e eluído com misturas de hexana e acetona (MUELLER-MULOT 1975).

O teor total de carotenos apresenta uma variação bastante ampla. LONCIN et al. (1970) observaram uma faixa de 0,03 a 0,15% para óleos do Zaire. ARGOUUD (1954) cita 0,03-0,2% para óleos africanos e 0,03-0,11% para óleos do Extremo Oriente. BACH & METAIS (1975) encontraram 0,04-0,07% para óleos do Extremo Oriente e 0,08-0,16% para óleos africanos. PECHNIK & RIBEIRO GUIMARÃES (1957) reportam valores entre 600-840ppm (0,06-0,084%) para óleo da Bahia.

Palmeiras naturais parecem oferecer óleos mais coloridos do que as cultivadas. A palmeira Deli, da Sumatra, fornece óleo com teor de carotenóides entre 320 e 475ppm, enquanto óleos comerciais da Malásia podem apresentar 300-500ppm (AMES et al. 1960).

Como já mencionado, o fruto *albescens* contém baixo teor de carotenos. CORLEY (1979) reporta um valor tão baixo quanto 60ppm para o conteúdo de carotenóides de tal fruto.

De acordo com LONCIN et al. (1970) a composição dos carotenóides, para óleos do Zaire, é:  $\alpha$ -caroteno (36,2%);  $\beta$ -caroteno

(54,4%);  $\gamma$ -caroteno(3,3%); licopeno (3,8%) e xantofilas(2,2%).

Aparentemente, óleos africanos apresentam menor teor de carotenos do que óleos da Malásia. Há evidências de que óleos de produção artesanal apresentam maior teor dos pigmentos em questão. É interessante repetir-se a afirmação de HARTLEY(1977) de que no resíduo fibroso após expressão do óleo fica um teor alto de carotenos, o que indica que seu arraste com o óleo não é exaustivo.

Sendo rico em carotenos, o óleo de dendê apresenta alto valor como veículo de próvitamina A (sobretudo como  $\beta$ -caroteno) e seu emprego tem prevenido, em muitas regiões subdesenvolvidas, o aparecimento de manifestações xeroftálmicas decorrentes de carência de vitamina A.

Para consumo direto, como no preparo de pratos regionais, é desejável um óleo de dendê com alto teor de carotenos. Para outros fins, no entanto, é necessário remover os carotenos, por branqueamento. Neste caso um teor mais baixo de carotenóides pode ser vantajoso.

Uma outra questão a ser abordada é o da degradação térmica que se processa com os carotenos.

De acordo com LONCIN(1975) quando do branqueamento à quente, os carotenos sofrem sucessivas reações intramoleculares de Diels-Alder, formando produtos cíclicos com menor insaturação que são incolores ou fracamente coloridos. Estes produtos não são eliminados, seja por tratamento com terra clarificante, seja pela desodorização.

DAUN & CHANG (1977) submetendo óleo de dendê a 240°C, por 3 horas, sob alto vácuo, detectaram na fração volátil as seguintes substâncias: tolueno, xileno, ionona e 2,6-dimetilnaftaleno.



DAVIS et al. (1979) estudando óleos de dendê branqueados a quente e desodorizados só puderam encontrar componentes já identificados no óleo de dendê bruto, como esqualeno, esteróis etc. Apesar de uma busca no óleo, ao nível de 2ppm, não foram capazes de detectar os hidrocarbonetos policíclicos  $C_{40}$ , do tipo sugerido por LONCIN (1975). Sugerem, por sua vez, que compostos como a ionona, ou ainda menos voláteis, seriam removidos de óleo branqueado a quente, por processamento posterior.

Embora tivessem detectado a presença de hidrocarbonetos policicloaromáticos, num teor inferior a 1ppm, não encontraram evidência para qualquer toxicidade, quer aguda quer crônica, exibida pelos produtos de degradação.

Aparentemente, a questão permanece em aberto, mas ainda assim JACOBSBERG apontava em 1974, como um dos principais assuntos para futura investigação, a eliminação de carotenos antes da refinação do óleo de dendê. Não por quaisquer efeitos deletérios que pudessem, porventura, ser causados pelos produtos de decomposição térmica, mas porque produtores poderiam usar o argumento como arma na conquista de mercados.

Tocoferóis - Os tocoferóis (e tocotrienóis) apresentam estrutura fenólica, o que lhes confere propriedades anti-oxidantes.

A IUPAC (1982) adotou, recentemente, ao lado do método colorimétrico de Emmerie-Engel, dois outros métodos empregando cromatografia de gás (em coluna empacotada e em coluna capilar, fase estacionária apolar) para determinação e separação de tocoferóis.

JACOBSBERG & JACQMAIN (1973) observaram que um óleo de alta qualidade (SPB) de plantações do Zaire apresenta cerca de 800 ppm de tocoferóis enquanto que um óleo de qualidade média

apresenta cerca de 500ppm. O mesmo tipo de relação foi encontrado para óleo procedente da Malásia (JACOBSBERG 1975).

Autor já mencionado, LONCIN (1970), encontrou, para uma faixa média de 500-800ppm, a seguinte composição dos tocoferóis:  $\alpha$ -tocoferol, 35%;  $\gamma$ - tocoferol, 35%;  $\delta$  - tocoferol, 10% e  $\epsilon + \eta$ , 10% (possivelmente tocotrienóis).

Óleos como o de soja e o de algodão são mais ricos em tocoferóis do que o óleo de dendê. SHERWIN (1975) reporta 560ppm para óleo de dendê, enquanto que para óleo de soja 940-1000 ppm e para óleo de algodão 870-950ppm de tocoferóis.

Isto não significa, necessariamente, que tais óleos ofereçam maior estabilidade pois a velocidade de destruição dos tocoferóis é diretamente influenciada pela natureza do substrato, ou seja, a cadeia de ácido graxo mais suscetível de sofrer uma ação oxidativa. Tal velocidade é também influenciada pela concentração e o óleo de dendê parece representar um compromisso vantajoso entre teor de tocoferóis e de ácidos graxos insaturados.

JACOBSBERG et al. (1978) consideram que não é a quantidade absoluta de tocoferóis que deva ser tomada como um parâmetro de qualidade de óleos brutos, mas sim a diferença entre o teor no óleo de dendê de frutos não danificados e o do óleo processado a partir do mesmo tipo de palmeiras.

Álcoois triterpênicos - Tanto quanto os 4-metil esteróis e os esteróis, os álcoois triterpênicos são separados por cromatografia em camada delgada ( ou em coluna) após obtenção do material insaponificável. A separação dos componentes individuais se faz, em geral, por cromatografia de gás, com coluna de SE-30, após acetilação ou silanização dos compostos. A identificação,

por meio de padrões é complementada, sobretudo, por espectrometria de massa. O uso de cromatografia líquida de alta eficiência não tem sido citado na literatura para tais compostos, possivelmente por problemas de quantificação.

ITOH et al. (1973a) identificaram na fração de álcoois triterpênicos do óleo de dendê o cicloartenol, 60% e o 24-metilenocicloartanol, 34%.

4-Metil esteróis - Os autores acima identificaram na fração de 4-metil esteróis de óleo de dendê os seguintes: obtusofoliol 17%; gramisterol 67% e citrostadienol 9%.

Esteróis - Foram identificados no insaponificável do óleo (ITOH et al. 1973b) os seguintes esteróis: colesterol 1%; brassicasterol (tr); campesterol 14%; estigmasterol 8%;  $\beta$ -sitosterol 74% ;  $\Delta^5$  - avenasterol 2% e  $\Delta^7$  - estigmastenol 1%.

Como resultado da desodorização parte dos esteróis é arrastada no efluente que resulta do processo.

## II.7 - PROCESSAMENTO DO ÓLEO DE DENDÊ

### II.7.1. - Refinação

Refinação é o processo de remover ácidos graxos livres, pigmentos e as chamadas impurezas de um óleo com um arraste mínimo de óleo neutro.

A refinação mista (química e física) tem sido, por muitos anos, o processo padrão para refinar óleos vegetais. Quando os volumes de óleo são pequenos a refinação alcalina é aconselhada, pois como a economia da refinação está baseada no volume, não se justificaria a instalação de sistemas de refinação a va-

por, tendo em vista retorno de investimento.

Refinação mista - Este tipo de processo compreende os princípios básicos da neutralização, do branqueamento e da desodorização.

Para óleo de dendê a neutralização é, preferivelmente, efetuada com uso de centrífugas tipo Sharpless, após degomagem do óleo com ácido fosfórico. A neutralização é então conduzida com 30% de excesso de soda a 20° Baumé (14%), limitando-se a 5 segundos o tempo de contato, na temperatura de 85-90°C (PRITCHARD 1975).

O óleo neutralizado, após lavagem aquosa, contém além de água residual, cerca de 50-100ppm de sabão e pequena quantidade de agl (< 1%). Os sabões podem ser removidos por tratamento com ácido e a água removida por secagem a vácuo.

O branqueamento consiste no tratamento do óleo com 1% de terra ativada, a 90°C, sob pressão de 20mm. A um óleo com cor de 12 unidades de vermelho, célula de 1", corresponde, em geral, um óleo desodorizado com cor máxima de 3 unidades de vermelho (PRITCHARD 1975).

Pensou-se, a princípio, que o teor de carotenos do óleo fosse o principal fator na eficiência de branqueamento, mas verificou-se que evitar a oxidação do óleo e dos carotenóides era mais importante do que o teor absoluto de carotenos.

Os principais recursos para evitar tais problemas já foram mencionados quando do processamento dos cachos.

O branqueamento por aquecimento, consiste em submeter o óleo a uma temperatura acima de 180°C e, pela destruição dos carotenos, pode conduzir a um óleo com cor residual de 1 a 3 unidades de vermelho, em célula 5 1/4" (PRITCHARD 1975).

Quando o óleo de dendê se destinar à indústria de margarina o branqueamento não precisa ser enérgico.

Na desodorização o óleo é aquecido a 235-240°C; por 1h, sob pressão absoluta de 5-6mm, com injeção de vapor. Com tal processamento ocorre a remoção de hidrocarbonetos, compostos carbonilados, destilação de ácidos graxos livres mas, infelizmente, no caso do óleo de dendê, 50% dos tocoferóis são eliminados, diminuindo assim a estabilidade oxidativa do óleo, quando comparado à exibida pelo óleo bruto.

O aumento da produção e da demanda de óleo de dendê tornam atrativa a refinação por vapor ou física.

Refinação por vapor - neste processo, a neutralização e a desodorização são realizadas numa só etapa. Todavia, o processo requer a eliminação prévia de fosfatídios, impurezas e traços de metais. Assim, é conveniente degomar previamente o óleo a ser refinado e, a seguir, branquear com terra e filtrar.

A refinação física se processa a uma temperatura de 230°C, sob vácuo < 1mm, e injeção de vapor (HARTMAN & ESTEVES 1982).

A eficiência do processo está na dependência da qualidade do óleo: baixo Índice de Peróxidos e facilidade de branqueamento.

Quando comparados à refinação física, os métodos de refinação com álcali resultam em perdas maiores. Além disso, o óleo de dendê com seu alto teor de carotenos requer um esforço maior para branquear até uma cor desejada.

O teor alto de ácidos graxos do óleo de dendê aumenta não só o custo de acidulação dos sabões como acarreta problemas de poluição.

ROWAN & RUTHS (1975) defendem o emprego da refinação física para o óleo de dendê, apontando vantagens de custo de operação, qualidade e facilidade de processamento aliados a menores problemas de poluição, quando comparado com técnicas de refinação com centrífugas.

Alguns autores, como MARTINENGHI (1958) consideram a possibilidade de desacidificação de óleos de alta acidez com glicérol, o que requer temperaturas altas.

Estanho metálico, usado por GRÜN (1920) para esterificação de ácidos graxos com glicérol, pode representar um catalisador adequado para tal desacidificação.

#### II.7.2. Hidrogenação

O óleo de dendê apresenta um ponto de fusão de 32 - 39°C (TIMMS 1984) que permite sua utilização em formulação de margarinas, sem hidrogenação prévia.

Processos de hidrogenação têm, todavia, interesse para óleo de dendê, com a vantagem de também destruir os pigmentos carotenóides (CORNELIUS 1977).

Hidrogenação seletiva permite, primeiramente, a saturação dos mencionados pigmentos e dos ácidos poliinsaturados, em preferência ao ácido oleico. É melhor que isto se efetue sob condições que minimizem formação de ácido trans-oleico, como por exemplo, pelo uso de temperaturas abaixo de 120°C e catalisadores altamente ativos, isentos de enxofre.

A combinação de hidrogenação com fracionamento resulta em frações de maior plasticidade do que do óleo original, que podem ser usadas em produtos de confeitaria.

Com objetivos similares óleos hidrogenados podem ser misturados, física ou quimicamente, com óleos interesterificados dando origem a diversos produtos de aplicação industrial.

### II.7.3. - Interesterificação

Pode-se conceituar interesterificação como a reação de óleos e gorduras na qual os ésteres de ácidos graxos reagem com outros ésteres de ácidos graxos para produzir novos ésteres, através de uma troca de grupamentos acila (HUSTEDT 1976).

A interesterificação de óleos e gorduras não catalisada requer temperaturas superiores a  $300^{\circ}\text{C}$ , longos tempos de reação e é normalmente acompanhada por decomposição e polimerização.

Diversos catalisadores são empregados para diminuir a temperatura da reação e agilizar o tempo para atingir o equilíbrio.

Os catalisadores mais usados são os alcóxidos de sódio, seguidos por sódio metálico e liga de sódio e potássio e os hidróxidos de sódio e potássio em combinação com glicerol.

Os alcóxidos de sódio (metóxido, etóxido etc.) são usados como pó seco ou na forma de uma dispersão em solventes tais como xileno (COENEN 1974). São de fácil manipulação, permitem que a reação se processe numa faixa razoavelmente baixa de temperatura ( $50-80^{\circ}\text{C}$ ) e podem ser usados em pequena concentração, desde que o óleo, seja bem refinado e bem seco. A concentração média é 0,2-0,4% (SREENIVASAN 1978).

Estes catalisadores são facilmente removidos da reação por lavagem aquosa.

Apresentam as desvantagens de que a qualidade do catalisador varia muito de lote a lote e de que após a adição do cata

lisador há um período de indução até que a reação comece. Além disso observa-se perda de óleo devido à formação de sabões e ésteres metílicos.

Metais alcalinos (Na, K) necessitam equipamentos custosos para manipulação. O sódio funde a  $98^{\circ}\text{C}$  e é ativo a  $120^{\circ}\text{C}$ . A liga de Na/K, líquida, é fácil de manipular mas é mais cara do que o sódio.

Estes catalisadores reagem com traços de água ou material hidroxilado presente no óleo, liberando hidrogênio. Se a gotícula do metal estiver envelopada no gás o catalisador vai ser inutilizado como tal.

Desativação do catalisador é acompanhada pela liberação de calor e formação de gás ( $\text{H}_2$ ) e, se não forem tomados cuidados, há perigo de explosão.

É necessário, assim, que o óleo ou gordura seja absolutamente seco, e que a concentração do catalisador esteja entre 0,05 e 1,0%. A reação é, praticamente, instantânea e completa-se, usualmente, em 5 minutos. A perda de óleo é baixa (SREENIVASAN 1978).

Os hidróxidos alcalinos (NaOH, KOH) em combinação com o glicerol, são os mais baratos. Usa-se no processo solução aquosa contendo o hidróxido e glicerol e a manipulação não oferece dificuldades. Podem ser usadas quantidades suficientes para neutralizar qualquer acidez residual.

A desvantagem está no fato da reação ter de se efetuar em dois estágios: o primeiro à temperatura de  $60^{\circ}\text{C}$ , sob vácuo, para neutralizar os ácidos graxos, remover rapidamente a água e dispersar o hidróxido. O segundo, à temperatura mais alta,  $140-160^{\circ}\text{C}$ , para que ocorra a interesterificação.



Glicerol é necessário para que a reação se processe e, normalmente, conduz à formação de pequenas quantidades de glicéridos parciais.

Com qualquer catalisador, a consequência da interesterificação é a mudança na distribuição dos ácidos graxos pelas três posições do glicerol.

Em óleos naturais, incluindo óleo de dendê, os ácidos graxos não estão distribuídos nas moléculas de glicerol de forma completamente casual. Assim, dentro de certos limites, as propriedades físicas de um óleo ou gordura podem ser modificadas pela interesterificação.

A interesterificação pode ser efetuada de duas maneiras:

Casual - A redistribuição dos ácidos graxos se faz ao acaso (random), razão pela qual a reação é conhecida como "randomização". Portanto, uma gordura "randomizada" é aquela em que os ácidos graxos estão distribuídos ao acaso e a composição triacilglicerólica resultante pode ser calculada por fórmulas.

Dirigida - A reação de interesterificação tende a atingir um ponto de equilíbrio, ao qual corresponde uma determinada composição dos triacilgliceróis. Se a temperatura de tal reação for reduzida até abaixo do ponto de fusão da mistura os glicéridos trissaturados começarão a cristalizar. Esta cristalização seletiva perturba o equilíbrio e a reação recomeçará a produzir mais triacilgliceróis trissaturados de modo a restabelecer o equilíbrio. Teoricamente, este processo continuará até que todos os ácidos graxos saturados sejam convertidos em triacilgliceróis saturados. Como a reação é orientada no sentido de produzir um tipo particular de triacilgliceróis ela é conhecida como interesterificação dirigida (ECKEY 1948).

Um óleo de dendê produz, por randomização, um óleo com ponto de fusão superior ao do material original bem como apresenta quantidades aumentadas de sólidos a temperaturas mais elevadas. Nota-se também mudança na textura e na tendência de cristalização.

Um óleo submetido à interesterificação dirigida também tem seu ponto de fusão aumentado, uma vez que esta característica depende, em certo grau, do teor de glicerídeos saturados.

Quando o objetivo for a randomização, o óleo é aquecido a  $80^{\circ}\text{C}$ , com agitação, por 1/2 hora e usando-se metóxido de sódio ou sódio metálico como catalisadores preferidos (HUSTEDT 1976). É essencial que o óleo esteja isento de substâncias capazes de destruir o catalisador. A quantidade de catalisador a ser empregada depende de vários fatores. Se o teor de água for 0,01%, o teor de agl inferior a 0,05% e o teor de peróxidos negligenciável a adição de apenas 0,1% de catalisador é suficiente. Assim, o óleo a ser tratado deverá estar, necessariamente, bem refinado e seco, sendo aconselhável que, antes da adição do catalisador, ele seja aquecido a  $150^{\circ}\text{C}$ , sob nitrogênio. A experiência indica que a cada nova adição de 0,1% de catalisador resulta uma perda de 1% de óleo neutro (HUSTEDT 1976).

A interesterificação dirigida seguida de fracionamento tem sido aplicada ao óleo de dendê, para produzir óleo de mesa.

A cristalização fracionada de óleo de dendê a  $20^{\circ}\text{C}$  resulta numa fração líquida com ponto de névoa de  $5^{\circ}\text{C}$ . O fracionamento após a interesterificação dirigida pode, segundo SREENIVASAN (1978) produzir uma fração líquida com ponto de névoa de  $2,7^{\circ}\text{C}$ , o que significa um óleo de mesa de melhor qualidade.

#### II.7.4. - Fracionamento

O fracionamento de óleos e gorduras é um processo puramente físico e nem os ácidos graxos nem os glicerídios sofrem qualquer modificação química.

O objetivo do fracionamento é, geralmente, uma modificação da textura, do comportamento na cristalização e na fusão, características que são definidas pela composição glicerídica.

O óleo de dendê é fracionado, por exemplo, para obtenção de óleo de mesa ou de frações sólidas para uso em composição de margarinas e de substitutos para a manteiga de cacau (BALTES 1975).

O processo de fracionamento consiste na cristalização da porção de glicerídios que solidifica na temperatura da operação, seguida pela sua separação da porção líquida restante. O termo oleína se refere à fração líquida e o termo estearina à porção de ponto de fusão mais alto (JACOBSBERG & OH 1976).

A cristalização de óleos processa-se, usualmente, em três estágios: supersaturação, nucleação e crescimento dos cristais e envolve, necessariamente, etapas de resfriamento. De acordo com as condições desse resfriamento, os cristais formados poderão se apresentar sob diversas formas polimórficas (BERGER 1977).

Polimorfismo é a capacidade de uma molécula exibir diferentes pontos de fusão, o que se atribui à configuração estereoquímica das moléculas glicerídicas no cristal ou, em outras palavras, aos diferentes modos de empacotamento das cadeias hidrocarbônicas. As formas polimórficas surgem da maneira e firmeza desse empacotamento. As três principais formas são, em ordem crescente de estabilidade e ponto de fusão, Alfa ( $\alpha$ ), Beta' ( $\beta'$ ) e Beta ( $\beta$ ).

Transições de um estado para outro são promovidas por aquecimento. Estas transições são rápidas para triacilglicerois simétricos e vagarosas para os assimétricos. A velocidade de transição diminui com o aumento da cadeia ( JACOBSBERG & OH 1976).

Segundo estes autores a tendência para polimorfismo é bastante pronunciada em cristais de óleo de dendê o que pode, em parte, ser atribuído à quantidade relativamente alta de triacilgliceróis monooleoil-dissaturados, simétricos. O sistema simétrico/assimétrico dipalmitoil-oleoil-glicerol POP/POO pode, por outro lado, produzir um composto com uma estrutura cristalina bem diferente da forma polimórfica dos componentes individuais. Exemplifica-se assim a formação de uma mistura eutética.

É interessante observar-se que os dois principais glicerídeos do óleo de dendê apresentam diferentes tendências de fase: o POP (24-28%) é  $\beta$  estável enquanto que o POO (18-20%) é  $\beta'$  estável (BERGER 1977).

Na cristalização os fatores que mais exercem influência são:

- 1 - Tipo de solvente, influenciando diretamente na estabilidade dos cristais. Na ausência de um solvente externo, tipo hexana, é útil considerar-se os glicerídeos líquidos como o próprio solvente (BERGER 1977);
- 2 - Impurezas, que podem inibir a cristalização, como gomas naturais, e podem causar problemas durante a filtração;
- 3 - Ácidos graxos livres que reagem com os triacilglicerois para formar misturas eutéticas, afetando a qualidade da oleína. De acordo com LONCIN (1958) o teor de agl, se até 8%, causa amolecimento na consistência da mistura. Acima desse teor, no entanto, a firmeza aumenta novamente.

O amolecimento observado pode resultar de uma interação dos agl com glicerídios saturados, fazendo com que eles permaneçam em solução;

4 - Monoglicerídios, que influem indiretamente na cristalização, desde que ocorrendo em teores maiores que os normalmente encontrados em óleos de dendê, ( $\sim 1\%$ ). A interação dos monoglicerídios com os agl pode inibir a cristalização, dependendo do nível de ambos (KOSLOWSKI 1975).

BERGER (1977) afirma que os monoglicerídios, com os agl, aumentam a solubilidade de água no óleo bruto, afetando a solubilidade de glicerídios, sobretudo em solventes polares;

5 - Diglicerídios, que apresentam efeito duplo. Podem formar misturas eutéticas com triglicerídios e reduzir a proporção de estearina (BERGER 1977) e podem, também, diminuir a velocidade de transformação da fase  $\alpha$  em fase  $\beta'$  (BERGER 1975).

OKIY (1978) sugere até mesmo que o teor de diglicerídios seja tomado como um padrão adicional de qualidade do óleo de dendê.

#### II.7.4.1. Tipos de fracionamento

JACOBSBERG & OH (1976) enumeram os seguintes tipos de fracionamento de óleo de dendê:

1 - Fracionamento seco ou sem solventes. Neste caso, o polimorfismo e a alta viscosidade do óleo a baixas temperaturas não permitem uma separação bem definida das frações;

2 - Fracionamento úmido ou com solvente. A cristalização por solvente produz formas estáveis de cristais e é o único tipo que permite a separação de uma fração intermediária, usa

da na formulação de gorduras para confeitaria;

3 - Fracionamento com detergente aquoso. Neste processo, detergente aquoso, como sulfonato de dodecil sódio, é adicionado para melhorar a separação posterior entre as frações sólida e líquida.

#### II.7.4.2. Avaliação da oleína e da estearina

As informações mais valiosas que se podem obter sobre as frações resultantes de um fracionamento são através da composição triacilglicerólica.

Tanto quanto se saiba, DEROANNE et al. (1975) foram os primeiros autores a determinar a composição triacilglicerólica de oleínas e estearinas de óleo de dendê. Os mesmos autores (1976) verificaram, por exemplo, que a velocidade de cristalização é uma função não somente da insaturação presente como também da posição dos ácidos graxos nas moléculas triacilglicerólicas, sendo que triacilgliceróis assimétricos cristalizam preferencialmente aos simétricos correspondentes.

TAN et al. (1980) determinaram a composição triacilglicerólica de oleína e estearina obtidas de óleo de dendê por fracionamento com solvente, empregando cromatografia de argentação e hidrólise pancreática.

Recentemente, DEFFENSE (1984), usando um tipo de fracionamento sem solvente, efetuou a separação dos componentes das frações obtidas utilizando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência, mas não forneceu a composição dos componentes separados.

### III. MATERIAL E MÉTODOS

#### III.1 - MATERIAL

Foram utilizados frutos tipos tenera (T) e dura (D) colhidos nos campos experimentais do CPATU e frutos tipo tenera, procedentes de Ilhêus, BA, remetidos congelados para o Rio de Janeiro,

Os óleos estudados de origem paraense foram obtidos na DENPASA e os de origem baiana foram adquiridos de revendedores no Rio de Janeiro, além de amostras provenientes da fábrica Pindorama, de Ilhêus.

Os solventes e reagentes empregados foram de grau p.a., com exceção dos solventes destinados a separações por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), com pureza específica para tal tipo de cromatografia.

## III.2 - MÉTODOS

### III.2.1. - Composição da polpa

A umidade foi determinada por secagem em estufa a 100°C, até peso constante.

A secagem de polpa para ensaios de extração foi conduzida em estufa com circulação de ar, na temperatura de 60°C, durante 24 horas.

Estes ensaios constaram de extração com éter de petróleo 40-60°C ou em soxhlet ou em aparelho tipo Butt. Como alternativa, utilizou-se ainda o método preconizado por BLIGH & DYER (1959) adaptando-se, convenientemente, de acordo com a umidade observada, a quantidade de amostra e as proporções dos solventes.

### III.2.2. - Hidrólise enzimática

O estudo da hidrólise enzimática que se processa no fruto de dendê consistiu na determinação da acidez (AOCS 1975, método a) do óleo extraído da polpa destacada do fruto, após tempos pré-determinados. As análises foram iniciadas imediatamente após a chegada ao laboratório de material recém colhido no campo.

Na primeira série de experiências (T) o tempo foi contado imediatamente após o preparo da amostra, isto é, a polpa era destacada do fruto tenera manualmente, com auxílio de faca e a seguir triturada em gral. A extração do óleo, segundo BLIGH & DYER (1959), era conduzida em duas etapas, usando-se em ambas os mesmos volumes de solventes. Para contagem do tempo zero a polpa era destacada do fruto e imediatamente extraída. O resí-



duo era triturado e re-extraído.

Para a segunda série de experiências (D), no tempo zero a polpa era mergulhada na mistura de solventes, a medida que ia sendo destacada do fruto dura. O resíduo foi então triturado e extraído apenas com clorofórmio. O tempo para as demais determinações foi contado a partir do início do preparo da amostra: corte e trituração. A segunda extração foi também conduzida apenas com clorofórmio o que agilizou a etapa de decantação.

No corte da polpa procurou-se evitar a parte basal do fruto, devido a possível ação hidrolítica quando do destacamento do fruto do cacho.

O óleo extraído, após evaporação do solvente em banho-maria, era pesado e sua acidez determinada, como mencionado. Testou-se, no entanto, a possibilidade de se determinar a acidez numa alíquota do próprio extrato clorofórmico. Para isso comparou-se os valores da acidez para óleo de dendê e para ácido oléico, quando determinada em etanol e em mistura clorofórmio: etanol 15:5.

Nos ensaios A e B, para verificação do efeito das enzimas da polpa sobre o óleo de dendê, foi empregada polpa triturada de fruto do tipo tenera, 24 horas após colheita.

Para o ensaio B o óleo empregado, de origem paraense, foi previamente neutralizado segundo metodologia descrita na página 60. Em ambos os ensaios 50g de óleo, aos quais se adicionou 10% de polpa, eram colocados em erlenmeyer de 250ml, com rolha esmerilhada, sob agitação magnética e a temperatura de 37°C. A cada intervalo de tempo eram retiradas alíquotas de 1g para dosagem da acidez.

### III.2.3. Caracterização do óleo

Para caracterizar os óleos de dendê foram determinados, além do Índice de Acidez, os Índices de Peróxidos (AOCS 1975, método b) e de Iodo (AOCS 1975, método c). O Ponto de Amolecimento e o teor de carotenos foram determinados segundo indicação de COCKS & REDE (1966). O teor de matéria insaponificável foi tentativamente determinado pelos métodos da AOCS (1975, método d), AMES (1971) e MAXWELL & SCHWARTZ (1979).

A extração dos pigmentos carotenóides, etapa que antecede a separação de seus componentes individuais, foi feita, basicamente, segundo metodologia descrita por BRUBACHER (1968). Partiu-se de 1g de amostra e empregou-se 50mg de BHT (di-terbutilhidroxitolueno) como antioxidante. A saponificação foi conduzida com 15mL de potassa metanólica 10%, durante 30 minutos, sob refluxo. A extração dos pigmentos, foi conduzida ou com éter de petróleo 60-80°C ou com éter etílico, isento de peróxidos. Em ambos os casos o resíduo final foi retomado no éter de petróleo, em balão volumétrico de 10mL. Uma alíquota de 1mL foi transferida para balão volumétrico de 50mL, completando-se o volume com o mesmo solvente. A absorvância desta solução foi medida a 444nm, em espectrofotômetro Beckmann mod. DB-G e os resultados expressos em termos de  $\beta$ -caroteno, tomando-se por base o peso de óleo original. Todos os recipientes envolvidos na extração estiveram protegidos com papel alumínio.

A composição em ácidos graxos foi determinada por cromatografia de gás dos ésteres metílicos, preparados segundo HARTMAN & LAGO (1973). Empregou-se cromatógrafo de gás CG 270, com detector de ionização de chama, mantido a 260°C e temperatura do vaporizador de 270°C. Usou-se coluna de aço inoxidável de 2,2m de comprimento e 1/8" de diâmetro interno, empacotada

com 17% de DEGS-PE, em chromossorb W, a 190°C. O gás de arraste foi nitrogênio, numa vazão de 40mL/min. Injetou-se 0,5µL de amostra, numa atenuação de  $1 \times 10^{-9}$ , velocidade do registrador igual a 10mm/min.

A identificação dos ácidos graxos foi feita por comparação dos tempos de retenção dos picos das amostras com os de padrões de ésteres metílicos, analisados nas mesmas condições.

A quantificação foi efetuada por normalização interna, obtendo-se a porcentagem de cada componente dividindo-se a área individual pela área total e multiplicando-se por 100. As áreas foram calculadas multiplicando-se as alturas dos picos pelas respectivas larguras, medidas na metade da altura.

Uma das amostras de óleo foi neutralizada com  $K_2CO_3$  de acordo com HARTMAN & LAGO (1968), obtendo-se óleo neutro. A composição dos ácidos graxos livres e a do óleo neutro foi também determinada por cromatografia de gás, nas condições descritas.

#### III.2.4. Preparo de reagentes

Gliceróxido de Sódio - O reagente foi preparado de acordo com CROSS & JACOBS (1926).

Metóxido de Sódio - O reagente foi preparado pela adição de ... 0,55g de sódio metálico a 5mL de metanol recém destilado. Ao término da reação o solvente foi evaporado e o reagente aquecido a 160°C, sob vácuo, para eliminação do metanol ocluído.

Propilenoglicolato de Sódio - Aqueceu-se 38,3g de propilenoglicol em becher, com 20g de NaOH triturados, até 137°C, sob agitação constante. Foi feito um controle da perda de água através de pesadas periódicas da mistura reagente. Obteve-se

48,7g do produto.

Liga de Sódio-Potássio, NaK - A liga foi preparada segundo BIR-MINGHAM (1935), usando-se uma proporção 75:25 de potássio: sódio. Para limpeza dos glóbulos do reagente usou-se solução 10% de álcool amílico em querosene, conforme sugerido por ROSENFELD (1981).

Triacilgliceróis sólidos - Vinte gramas de sêbo bovino foram dissolvidos em 100 mL de hexana, à quente. Deixou-se repousando por 24 horas, à temperatura ambiente. Filtrou-se e secou-se os cristais obtidos, em dessecador à vácuo.

### III.2.5. Neutralização

A neutralização do óleo de dendê foi efetuada no óleo bruto e no óleo degomado, em uma ou duas etapas.

Neutralização do óleo bruto em uma única etapa - A 70g de óleo foram adicionados, a 40°C, 10mL de solução 20% de NaOH (equivalendo a 30% de excesso). Aqueceu-se a 65°C, por 5 minutos. Centrifugou-se, em centrífuga Hetti (4.000rpm), transferiu-se o material sobrenadante para ampola de decantação e lavou-se com água a 80°C, três vezes, cuidando-se para que a primeira lavagem fosse sem agitação, para impedir a formação de emulsões. O óleo lavado foi seco em evaporador rotativo, a 100°C. Obteve-se 50,84g de óleo neutro.

Neutralização do óleo bruto em duas etapas - A 70g de óleo bruto foram adicionados, a 40°C, 6mL de solução 20% de NaOH (80% da quantidade teórica). Aqueceu-se a 65°C e manteve-se nessa temperatura por 5 minutos. Centrifugou-se. Ao óleo centrifugado adicionou-se 2mL da solução 20% de NaOH (30% de excesso, com base na acidez residual) e procedeu-se como descrito para a neu

tralização em uma única etapa. Obteve-se 52,27g de óleo neutro.

Degomagem - A 200g de óleo bruto foi adicionado 1mL de ácido fosfórico 85%, agitando-se por 20 minutos a 60-70°C. Adicionou-se 1g de aporofos, a mistura foi agitada por mais 15 minutos e a seguir centrifugada, por 10 minutos, a 4.000rpm. Rendimento: 95,0%.

Neutralização do óleo degomado - Foi efetuada em uma e em duas etapas, de maneira idêntica à neutralização do óleo bruto. Partindo-se de 70g, obteve-se, respectivamente, 51,60 e 53,45g de óleo neutro.

### III.2.6. Desacidificação do óleo de dendê pela esterificação com glicerol

Amostra de 200g de óleo de dendê bruto da Bahia (ag 12,7%, em C16/0) foi colocada em kitassato de 0,5L, com 3,2g de glicerol (4,5% acima da quantidade teórica de 3,06g) e com 11,0g de estanho metálico como catalisador. Sob agitação magnética e pressão absoluta de 40mm, a temperatura foi gradualmente elevada. Por volta de 100°C notou-se destilação da água residual e o óleo se tornou mais límpido. Por volta de 180°C os ácidos graxos tenderam a destilar e, aí, aplicou-se um bom sistema de condensação de vapores e uma agitação eficiente. A 210°C, antes mesmo da fusão do estanho, a reação começou a se processar e a cor do óleo sofreu modificação profunda. A reação foi mantida a 210-230°C por três horas. A seguir resfriou-se a mistura reagente até 50°C, sob vácuo. Retirou-se alíquota para dosagem de acidez, peróxidos e teor de carotenos. O óleo esterificado foi fracionado para estudos posteriores.

## III.2.7. Interesterificação dirigida do óleo de dendê

Experimentos conduzidos com gliceróxido, metóxido e propileno-glicolato de sódio, com sódio metálico e com NaK - Cinquenta gramas de óleo de dendê neutro foram tratados com 0,5-1,0% de catalisador, sob vácuo, agitação magnética e temperatura entre 35-40°C. Após duas horas de contacto a mistura foi deixada repousando por uma noite. A seguir adicionou-se HOAc 6% (20mL), segundo indicação de ROST (1960). À mistura acidificada adicionou-se gotas de detergente até emulsão completa. Centrifugou-se e determinou-se o Índice de Iodo na fração líquida. Para o caso da reação com NaK apenas inativou-se o catalisador com água, centrifugou-se e, após separar a fração líquida, cristalizou-se uma alíquota em éter de petróleo, na proporção amostra: solvente 1:3.

Os experimentos foram conduzidos com ou sem sementeira por cristais de triacilgliceróis sólidos.

No experimento com sódio metálico usou-se 1% de DMSO, dimetil sulfóxido, na base do óleo.

Experimento final, com NaK - Amostra de 60,1 gramas de óleo da Bahia neutralizado (agl 0,15%, em C16/0) foi colocada em kitasato de 200mL, à temperatura de 30°C, suficiente para lhe conferir uma fluidez que permitisse agitação magnética. Sob atmosfera de nitrogênio foi adicionado 0,5-0,75% de NaK. Deixou-se reagindo por 2h, sendo que após 45 minutos era visível o espessamento da mistura. Deixou-se a mistura repousar por uma noite, num total de 18h em atmosfera de nitrogênio. O catalisador foi destruído pela adição de 200mL de água, sob atmosfera de CO<sub>2</sub>. Transferiu-se a mistura para funil de separação com auxílio de 500mL de éter etílico. Lavou-se a solução etérea com 4 x 200mL

de água. Secou-se com sulfato de sódio anidro. Filtrou-se para becher. Evaporou-se o solvente em banho-maria, sob fluxo de nitrogênio. Foram recuperados 58,99g de óleo interesterificado, correspondente a 98,15% do valor teórico, com acidez de 1,04%. Este óleo foi fracionado para estudos posteriores.

### III.2.8. Fracionamento de óleo de dendê

Em 300, 300 e 450mL de éter de petróleo 35-60°C foram dissolvidos, respectivamente, 52,28g de óleo de dendê bruto, 53,81g de óleo esterificado com glicerol e 56,28g de óleo interesterificado com NaK. As soluções foram mantidas a -30°C, por 70 horas. Os cristais formados foram rapidamente filtrados, a vácuo. Tanto o frasco coletor quanto o funil de separação foram previamente resfriados. Os cristais foram lavados com 50mL do éter de petróleo também convenientemente resfriado. O solvente da fração líquida foi evaporado em rotavapor. Para a evaporação completa do solvente, ambas as frações, oleína e estearina, foram levemente aquecidas, sob atmosfera de nitrogênio.

### III.2.10. Caracterização do óleo e das frações oleína e estearina

Além dos Índices de Acidez e de Peróxidos determinou-se o teor de monoglicéridos (AOCS 1975, método e) e o Índice de Hidroxila (AOCS 1975, método f). A composição em ácidos graxos foi obtida conforme metodologia descrita na página 64. O Índice de Iodo foi calculado a partir da composição em ácidos graxos. O teor de ácidos trans, no caso do óleo esterificado com glicerol, foi determinado por cromatografia de gás dos este

res metálicos em cromatôgrafo CG 270, de acordo com metodologia de PERKINS et al. (1977), operando-se com nitrogênio na vazão de 20mL/min, mantendo-se a temperatura da coluna (OV-275) a 220°C, a do detector a 300°C e a do vaporizador a 240°C.

Isolamento da fração de triacilgliceróis - Cerca de 1g de óleo foi dissolvido em 4mL de clorofórmio e colocado no topo de uma coluna de vidro de 40 x 2cm, empacotada com 30g de sílicagel. A amostra foi eluída com 500mL de hexana: éter etílico 95:5, descartando-se os primeiros 150mL. O solvente foi evaporado em rotavapor, os triacilgliceróis foram transferidos para frasco de 5mL e estocados em geladeira, até análises subsequentes.

A pureza do material isolado foi confirmada de duas maneiras:

- 1 - por cromatografia em camada delgada, em placa recoberta com sílica gel G, 0,25mm de espessura da camada, usando-se como eluente uma mistura 30:70:1 de Et<sub>2</sub>O: Hexana: HOAc e padrões de ácidos graxos, mono, di- e triacilgliceróis. Usou-se 5µL de solução 15-20% de cada amostra, em clorofórmio. As manchas foram visualizadas por vaporização com ácido cromosulfúrico, seguida de queima a 180°C (STAHL 1969).
- 2 - por espectrofotometria no infravermelho, empregando-se soluções das amostras em CCl<sub>4</sub>, em microcélulas. O espectrofotômetro usado foi mod. 299B, da Perkin-Elmer.

Composição em ácidos graxos - Foi determinada para os óleos originais, suas frações e, de cada qual, para os triacilgliceróis correspondentes. Para a análise gás cromatográfica utilizou-se cromatôgrafo Varian mod. 3700, com detector de ionização de chama, a 300°C. Empregou-se coluna capilar, WCOT, de vidro borosilicato, medindo 10m de comprimento e 0,25mm de diâmetro interno,



com um filme de  $0,2\mu$  de espessura, de SP-2330 (68% de cianopropil silicone) equivalente a 2000 pratos efetivos/m, segundo o fabricante, Supelco Inc. A temperatura de operação para a coluna foi  $170^{\circ}\text{C}$  e para o bloco injetor  $230^{\circ}\text{C}$ . A pressão do hidrogênio, ar comprimido e argônio foi mantida a 40,50 e 40 psi, respectivamente. A vazão foi de 1mL/min, sensibilidade de  $10^{-12}$  x 16, velocidade do registrador de 0,5cm/min. Injetou-se 0,4 - 0,5 $\mu$ L de solução 5-7,5% de ésteres em cloreto de metileno, com o divisor (splitter) ajustado na razão 32:1.

A identificação dos picos foi feita por comparação com padrões conhecidos e as porcentagens relativas dos componentes obtida com integrador Varian CDS 111.

#### Composição dos triacilgliceróis -

- Cromatografia líquida de alta eficiência, em sistema de fase reversa, não aquosa. - Os triacilgliceróis foram analisados em cromatógrafo líquido Beckmann 322, acoplado a microprocessador Beckmann. 420, a registrador Kipp & Zonen, mod. BD-41, (operando a 10mV) e a detector de Índice de Refração Diferencial, da Waters Associates, mod. R-401, com atenuação 8. As análises foram conduzidas a  $25^{\circ}\text{C}$ , empregando-se um banho termostaticado, com circulação, Haake mod. FE-2, para manter constante a temperatura. As amostras foram dissolvidas em cloreto de metileno nas seguintes proporções (mg/mL):

Material	Óleo	Oleina	Estearina
Bruto	160	120	130
Esterificado	170	116	104
Interesterificado	170	130	145

As amostras foram introduzidas com seringa de 100 $\mu$ L, para a válvula injetora equipada com laço injetor de 50 $\mu$ L.

Para as análises empregou-se uma pré-coluna de 7,5cm de comprimento e três colunas de aço inoxidável Altex Ultrasphere-ODS (octadecil silano), com partículas de 5 $\mu$  de diâmetro, de 25cm de comprimento e 4,6mm de diâmetro interno. A velocidade do registrador foi de 2mm/min.

O sistema de solventes empregado foi uma mistura de CH<sub>3</sub>CN: THF: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> na proporção 60:20:20; numa razão de 1mL/min. Os solventes foram deaerados imediatamente antes das análises, sob vácuo para o caso da CH<sub>3</sub>CN e THF e sob fluxo controlado de nitrogênio para o CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Tanto o recipiente contendo THF, durante a deaeração, quanto o frasco já contendo a mistura de solventes estiveram sempre protegidos com papel alumínio.

Sob as condições descritas uma análise se completava em 70 minutos.

Alguns dos componentes foram identificados por comparação com padrões obtidos nas mesmas condições. Uma cuidadosa observação na ordem de eluição dos padrões, fornecidos pela Supelco Inc., foi usada no estabelecimento das estruturas dos triacilgliceróis: 000, 1,2,3-trioleoil-glicerol, 44,85min; P00, 1-palmitoil-2,3-dioleoil-sn-glicerol, 47,60min; POP, 1,3-dipalmitoil-2-oleoil-sn-glicerol, 51,45 min; PPP, 1,2,3-tripalmitoil-glicerol, 55,60mm e POS, 1-palmitoil-2-oleoil-3-estearoil-sn-glicerol, 62,60min.

Além disso e, principalmente, correlacionou-se os tempos de retenção dos picos nos cromatogramas com a ordem de eluição de todas as espécies que poderiam estar presentes na amostra, com base na distribuição casual dos ácidos graxos (ver a

seguir).

As áreas dos picos foram calculadas multiplicando-se a altura pela largura a 1/2 altura. Considerou-se como altura do pico a distância de seu máximo até sua linha base individual, traçada do início ao fim da eluição do componente. No cálculo da composição relativa não foram empregados quaisquer fatores de correção uma vez que não se contava com padrões de todos os componentes.

As condições de análise foram previamente testadas com uma mistura padrão contendo ~10mg/mL de cada componente (000, POP, PPP e POS) em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Para o sistema escolhido comparou-se a eficiência de separação entre os componentes quando se usou uma, duas e três colunas Ultrasphere-ODS.

- Espectrometria de massa - Foram obtidos espectros de massa das diferentes amostras de triacilgliceróis em espectrômetro de massa Finnigan 4000, com técnica de ionização química, usando-se metano como gás reagente.

Para identificação dos triacilgliceróis examinou-se os espectros em relação aos íons moleculares e a fragmentos característicos, como  $(\text{M}-\text{RCOOCH}_2)^+$  que resulta exclusivamente da perda de um radical aciloximetileno da posição primária do glicerol.

#### Cálculo da distribuição casual dos triacilgliceróis

Para calcular as porcentagens molares dos triacilgliceróis, segundo uma distribuição estatística, foi feito um programa para operar em microcomputador tipo HP-85A da Hewlett Packard, utilizando linguagem BASIC específica.

Partindo-se das frações molares; (%/PM), dos ácidos graxos

( $X_i$ ,  $i = 1 \dots 13$ ), calculou-se as % molares ( $P_i$ ) dos ácidos graxos:

$$P_i = \frac{X_i}{\sum X_i} \times 100$$

(Para um ácido graxo ausente,  $X_i = 0$ ).

Abriu-se, então, um laço triplo em  $i, j, k$  e calculou-se todas as combinações possíveis de treze ácidos graxos, combinados três a três:

$$C_i, C_j, C_k \quad i, j, k = 1 \dots 13$$

Calculou-se todos os produtos:

$$M = \frac{P_i \times P_j \times P_k}{10\,000} \quad i, j, k = 1 \dots 13$$

As % molares dos triacilgliceróis foram calculadas a partir das expressões:

$$\text{Se } P_i = P_j = P_k \quad \text{_____} \quad \% M = M$$

$$\text{Se } P_i = P_j$$

$$P_i = P_k \quad \text{_____} \quad \% M = 3M$$

$$P_j = P_k$$

$$\text{Se } P_i \neq P_j \neq P_k \quad \text{_____} \quad \% M = 6M$$

Calculou-se a seguir a soma total das % molares ( $\cong 100\%$ ) e imprimiu-se somente aquelas que foram maiores do que 0,01%.

O laço triplo  $i, j, k$  foi encerrado após a impressão completa dos resultados.

## IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### IV.1 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÓLEO

Os frutos examinados do Parã apresentaram um peso médio de 12,7g e um teor médio de umidade na polpa de 35,9%.

A polpa correspondeu a 65,0% do fruto com um teor médio de umidade de 35,9%.

Utilizando-se como base este valor procedeu-se à extração do óleo da polpa de acordo com o procedimento de BLIGH & DYER (1959).

O volume da mistura de solventes  $\text{CHCl}_3$ : MeOH:  $\text{H}_2\text{O}$  foi 20:40:14 antes da diluição e 40:40:34 depois da diluição, para amostra de 5g de polpa fresca.

Os resultados que estão na Tabela 1, evidenciaram a necessidade de se triturar a polpa antes da extração, caso contrário o grau de extração é reduzido.

TABELA 1 - Extração de óleo de dendê de polpa de frutos do Pará, contendo 35,9% de umidade.

Tratamento da Polpa	Tipo de Extração	Teor de Óleo % Base Seca	Índice de Acidez
1- a. Cortada com faca	soxhlet(12h)	30,2	
			145,3
b. Triturada em gral após extr. soxhlet	B & D	<u>43,7</u>	
Total		73,9	
2- a. Cortada com faca	B & D	28,3	
			82,4
b. Triturada após extração	B & D	<u>43,0</u>	
Total		71,3	
3- Cortada e triturada 1 <sup>a</sup> extr.	B & D	53,3	
			80,2
2 <sup>a</sup> extração	B & D	<u>19,9</u>	
Total		73,2	

B & D = Bligh & Dyer.

O tempo dispendido na extração com soxhlet, apesar da amostra estar em contato com o solvente, foi provavelmente o responsável pelo mais elevado Índice de Acidez quando se compara com o óleo extraído segundo Bligh & Dyer.

Em ensaios posteriores, utilizando-se polpa de frutos da Bahia, substituiu-se a extração em aparelho soxhlet, por ter se revelado insatisfatória, pela extração em aparelho Butt. Os resultados estão na Tabela 2.

TABELA 2 - Extração do óleo de polpa de frutos da Bahia e sua análise

Tipo de Extração	Teor de Óleo* Base Seca(%)	Índice de Acidez	Composição em Ácidos Graxos **					
			M	P	S	O	Li	Ln
<u>Polpa fresca, cortada e triturada (20,4% de umidade)</u>								
Butt (6h)	74,8 ± 5,2	40,1	0,84	38,69	6,82	39,73	13,54	0,37
B & D	67,5 ± 7,2	44,5	1,45	38,81	7,33	41,24	10,24	0,94
<u>Polpa seca, moída (2,9% de umidade)</u>								
Butt (6h)	77,0 ± 2,5	10,0	0,46	37,36	7,03	41,53	13,26	0,35

\* Média de seis determinações

\*\* Média de dois cromatogramas

M-mirístico; P-palmítico; S-esteárico; O-olêico; Li-linolêico; Ln-linolênico



A secagem da polpa permite que se trabalhe com material homogêneo, o que não acontece quando se manipula a polpa fresca. Sendo assim é de esperar-se, como foi observado, um maior grau de extração. A secagem resultou em inativação parcial das enzimas hidrolisantes.

Embora represente metodologia adotada pela American Oil Chemists' Society, o uso de extrator tipo Butt não tem sido mencionado na literatura para o caso do fruto do dendê. No entanto, parece ser a melhor opção apesar do tempo gasto para secagem da polpa.

#### IV.2 - HIDRÓLISE ENZIMÁTICA

Como não se contava com um esterilizador para frutos individuais, a extração do óleo da polpa para o acompanhamento da hidrólise enzimática teria que ser, necessariamente, a partir da polpa fresca. O método tipo B & D, embora não tivesse sido o mais eficiente, apresentou uma rapidez satisfatória e foi, assim, o escolhido.

A idéia de se determinar a acidez no próprio extrato clorofórmico foi abandonada, em função dos resultados obtidos:

TABELA 3 - Valores de Índice de Acidez com o solvente 1 ( 20mL de etanol neutralizado ) e com o solvente 2 (CHCl<sub>3</sub>: EtOH 15:5)

Amostra	Solvente	Índice de Acidez
Óleo de dendê	1	7,3
Óleo de dendê	2	5,8
Ácido oléico	1	199,2
Ácido oléico	2	148,7

Como se pode observar o erro encontrado na dosagem da amostra tanto de óleo de dendê quanto de ácido oléico foi superior a 20%. Aparentemente o clorofórmio atua devido ao seu poder de dissolução dos ácidos graxos e protege-os da ação do alcali.

Na Tabela 4 estão os valores de Índice de Acidez de óleo extraído de polpa danificada, para diversos intervalos de tempo, sendo que para cada tempo, representam média de três repetições.

TABELA 4 - Ação de enzimas hidrolisantes no óleo da polpa de dendê, propositalmente danificada.\*

Tempo até Extração (min)	Índice de Acidez	
	Ensaio T	Ensaio D
zero	15,0	6,7
5	55,3	30,2
10	66,3	57,5
15	104,5	63,0
30	111,4	99,3
60	120,9	105,8
120	128,0	116,2
180	138,8	118,4
240 (4h)	132,5	124,5
1080 (18h)	160,7	-
2520 (42h)	177,2	-

\*Média de três repetições

A acidez inicial, em ambos os casos, foi devida a não estabilização do fruto antes do destacamento da polpa. Tendo em vista a utilização de frutos isolados tentou-se eliminar discrepâncias nos resultados através da trituração, uma vez que a acidificação varia com o grau de injúria. Amostra homogênea, como seria desejável, só poderia ser obtida a partir, pelo menos, do tempo de 30 minutos e desde que se contasse com três dispositivos de extração, para que as repetições pudessem ser conduzidas simultaneamente.

Os valores observados da acidez para o ensaio D foram comparativamente menores, o que pode ser atribuído ao melhor registro do tempo entre o preparo da amostra e a extração do óleo (ver página 57).

Em ambos os ensaios, o aumento acentuado da acidez ocorreu na primeira hora, como se pode ver na Fig. 1 e tal observação é semelhante à obtida por BEK-NIELSEN (1977) que, contudo, não revelou detalhes da metodologia empregada em seu estudo.

A redução da atividade enzimática a partir da primeira hora pode ser atribuída não só à diminuição do substrato endógeno (óleo neutro) como também ao aumento da acidez do meio.

De qualquer forma, este aumento que na primeira hora ultrapassou 50%, em que pese o fato de se tratar de frutos que sofreram injúria excessiva, evidencia a importância dos cuidados a serem tomados com os cachos de frutos frescos. A colheita de frutos muito maduros, mais suscetíveis a danos físicos, deve ser evitada e a manipulação dos cachos, até sua entrada nos tanques esterilizadores, deve ser minimizada.

A ação de 10% de polpa triturada sobre o óleo de dende bruto ou neutralizado também foi mais pronunciada na primeira

hora, a partir da qual foi sensivelmente reduzida.

Embora a acidez inicial nos dois ensaios (A e B) fosse marcadamente diferente, observou-se uma tendência em direção a um valor limite (Fig:2). O aumento comparativo da hidrólise foi maior para o óleo neutralizado do que para o óleo bruto, como mostram os dados da Tabela 5.

LOURY & BECKER (1945) e LOURY & MAX (1946) relataram um grau de hidrólise elevado para óleo de dendê quando tratado com 30 e 40% de sementes descascadas e moídas de mamona. Desconsiderando-se as condições otimizadas de pH, ou a maior concentração de material lipolítico empregado, os experimentos parecem indicar, comparado ao deste trabalho, um poder lipolítico das enzimas de sementes de mamona maior do que o das enzimas da polpa de dendê.

Ainda assim, a hidrólise do óleo de dendê com o uso de enzimas da polpa para produção de ácidos graxos, para uso na indústria oleoquímica, parece ser uma possibilidade tecnológica.

TABELA 5 - Ação lipolítica das enzimas da polpa de dendê sobre óleo de dendê bruto e neutralizado.

Tempo de Contato (min.)	Índice de Acidez	
	Óleo Bruto(A)	Óleo Neutralizado(B)
-	7,5	0,3
15	-	4,2
30	9,8	5,7
60	11,0	7,1
90	10,9	8,0
120	11,5	8,3
150	11,8	8,5
210	12,2	-
330	12,8	-
990	-	10,9

## IV.3 - CARACTERÍSTICAS DE ÓLEO DE DENDÊ

Constam da Tabela 6 dados relativos a óleos de dendê brasileiro.

Observou-se uma acidez geralmente alta, sendo que os óleos procedentes da Bahia situaram-se acima do máximo estabelecido pela CNNPA (1977) o que, para óleo bruto, é igual a 5% em ácido oléico. Os óleos do Pará são, no aspecto da acidez, de melhor qualidade, mas ainda assim são poderiam ser classificados internacionalmente como de Grau Regular (2-5%, em ácido palmítico).

Como se sabe, contribuem decisivamente para a alta acidez encontrada em óleos de dendê a colheita e manipulação inadequadas dos cachos de frutos frescos e, em menor grau, o processamento e as condições de armazenamento e transporte do óleo. A amostra I, da Bahia, apresentou o teor mais alto de acidez, explicável pela presença de água e de impurezas sólidas, denunciando uma secagem e clarificação imperfeitas.

A atual legislação brasileira não estabelece faixa de Índice de Peróxidos para o óleo de dendê. Os valores encontrados para os óleos estudados foram baixos, mostrando, até certo ponto, uma relação com a acidez. Apenas duas amostras (F e I) apresentaram teores acima de 6 meq/kg. Embora JOHANSSON (1975) adote como máximo 5meq/kg os limites sugeridos por JACOBSBERG (1974) para óleo bruto de Grau Regular são de 5-10meq/kg o que de qualquer forma equivale a uma redução considerável do teor de tocoferóis.

Para o Índice do Iodo encontrou-se a faixa de 50 a 59, sem diferenças marcantes, entre as amostras. A faixa estabele-

cida pela legislação brasileira é de 44 a 58, que pode ser considerada ampla.

Os dois autores acima mencionados não incluem valores do Índice de Iodo na determinação da qualidade do óleo de dendê. Na verdade, valores para o Índice de Iodo, bem próximos dos experimentais podem ser facilmente calculados a partir da composição em ácidos graxos, uma determinação já incluída na rotina de um laboratório de óleos e gorduras.

O teor de carotenos das amostras procedentes do Pará foi bem mais elevado do que o das amostras procedentes da Bahia. Tais variações podem estar ligadas tanto ao tipo de processamento quanto a variações das condições climáticas ou de cultivo das palmeiras.

Como foi anteriormente comentado, uma cor mais leve pode significar um branqueamento oxidativo. Aparentemente, no entanto, o valor do Índice de Peróxidos das amostras da Bahia não justificaria a baixa taxa encontrada para os pigmentos carotenóides.

O teor de matéria insaponificável não foi incluído neste trabalho devido a dificuldade de se obter resultados reprodutíveis, nesta determinação. Assim, a análise de uma amostra teste usando-se três metodologias (ver Material e Métodos) forneceu resultados tão discrepantes, que o assunto merece futura investigação.

Por outro lado, a extração dos pigmentos carotenóides, usando-se a metodologia descrita por BRUBACHER (1968), adequadamente modificada, possibilitou uma recuperação dos pigmentos carotenóides acima de 96%, o que viabiliza tecnicamente uma subsequente separação dos componentes individuais dos carotenóides.



TABELA 6 - Características físicas e químicas de óleos de dendê brasileiro.

	PARA				BAHIA				E(neutro)	E (agl)	I**
	A	B	C	D*	E	F	G	H			
Ácidos graxos livres% (C16/0)	4,9	3,4	3,0	32,2	8,8	8,4	5,4	8,8	0,1	-	12,7
Índice de peróxidos (meq/kg)	0,3	0	0	0	1,9	9,4	1,0	3,8	1,7	-	6,2
Ponto de amolecimento °C	36,1	34,5	35,5	28,0	30,0	32,0	31,0	30,5	33,5	-	36,0
Índice de iodo (Wijs, 30min.)	54,3	54,6	50,2	52,8	58,5	56,2	53,4	53,0	57,0	-	57,4
Teor de carotenos, ppm	916	1127	1040	1140	620	550	560	612	673	-	602
Composição em ácidos graxos											
Ácido láurico, C12/0	tr	tr	tr	tr	tr	0,10	-	0,34	0,16	-	0,03
Ácido mirístico, C14/0	0,66	1,03	0,99	0,94	0,57	0,50	0,89	0,97	0,86	tr	0,76
Ácido palmítico, C16/0	39,03	41,56	42,70	41,95	40,64	54,03	44,27	42,14	41,66	43,55	41,80
Ácido palmitoléico, 16/1	-	-	-	-	-	-	tr	-	-	-	0,04
Ácido esteárico, C18/0	5,82	4,94	5,25	4,96	5,72	4,62	5,41	5,20	5,72	5,89	5,00
Ácido oléico, C18/1	42,51	40,34	39,47	39,86	40,05	31,67	38,03	40,93	38,68	39,85	38,50
Ácido linoléico, C18/2	11,98	12,13	11,60	12,28	13,02	8,56	11,40	10,41	12,66	10,70	13,50
Ácido linolênico, C18/3	-	-	-	-	-	0,22	-	-	-	-	0,21
Ácido araquídico, C20/0	-	-	-	-	-	0,27	-	-	-	-	0,08

\* Extraído em laboratório, a partir de frutos danificados.

\*\* Composição em ácidos graxos obtida por CGL, coluna capilar, SP -2330

Quando a extração foi conduzida com éter de petróleo, como preconizado por BRUBACHER (1968) o melhor resultado equivaleu a 91% de recuperação dos carotenóides, preferindo-se, então, conduzir a extração com éter etílico.

Um cromatograma típico dos ésteres metílicos dos ácidos graxos das amostras estudadas está na Fig. 3. A Tabela 7 mostra a composição em ácidos graxos de óleos de dendê de várias procedências para comparação. A composição da amostra F não foi incluída na média por se tratar de valores considerados anormais.

Observam-se algumas diferenças que não permitem, todavia, afirmar que correspondam a diferenças climáticas, ao tipo de fruto de dendê ou à metodologia empregada. A maior uniformidade do material cultivado na Malásia possibilitou a adoção de faixas mais estreitas para a composição em ácidos graxos. Para o Brasil, não se pode considerar como adulterados aqueles óleos cujos valores não se enquadraram nas faixas prescritas pela CNNPA (1977).

Com o aumento do cultivo e maior cuidado na produção é de esperar-se que, em futuro próximo, dados mais uniformes sobre a composição de óleo de dendê brasileiro estejam disponíveis.

As pequenas diferenças encontradas na composição do óleo bruto (E), do óleo neutro e dos ácidos graxos livres, não chegam a indicar hidrólise seletiva. A soma dos ácidos graxos saturados destas amostras foi muito próxima: 46,9, 48,4 e 49,4, respectivamente (Tabela 6).

TABELA 7 - Composição em ácidos graxos de óleos de dendê - médias e faixas.

Origem	nº	Ácidos %								
		C12/0	C14/0	C16/0	C16/1	C18/0	C18/1	C18/2	C18/3	C20/0
Bahia <sup>1</sup>	(1)	-	0,66	38,57	0,77	5,72	38,49	15,04	0,23	0,52
Bahia <sup>2</sup>	(6)	0,12	0,68	42,43	-	5,48	39,51	11,95	tr	tr
Pará <sup>3</sup>	(1)	-	0,85	46,68	-	5,60	37,00	9,26	tr	-
Pará <sup>2</sup>	(4)	tr	0,90	41,31	-	5,24	40,54	12,00	-	-
Zaire <sup>4</sup>	(6)	0,12	1,02	45,5	0,10	5,90	34,60	11,81	0,29	-
CNNPA(1977)	-	-	0,4-0,8	36-44	-	2,0-8,0	38-46	9,0-17	-	-
FAO (1976)	-	0,0-1,2	0,5-5,9	32-59	-	1,5-8,0	27-52	5,0-14	0,0-1,5	0,0-1,0
Padrões da Malásia	-	0,0-0,4	0,6-1,7	41,1-47,0	-	3,7-5,6	38,2-43,5	6,6-11,9	0,0-0,5	0,0-0,8

1. TANGO et al. (1981);

2. O presente trabalho;

3. SERRUYA et al. (1980);

4. LONCIN et al. (1969).

O teor de ácidos com 16 carbonos, quando comparado ao teor de ácidos com cadeia de 18 carbonos, não justifica o fato de expressar-se o teor de ácidos graxos livres em termos de ácido palmítico, como vem sendo feito. Melhor seria expressá-lo em termos de um peso médio dos ácidos graxos, cerca de 270 (o que equivale a um teor em glicerol de 10,8% e a um peso médio dos triacilgliceróis de 850).

Os valores para o ponto de amolecimento ficaram situados entre 28,0 e 36,1<sup>o</sup>C, exibindo uma certa correlação com o teor de ácidos graxos livres. Tendo-se adotado uma metodologia uniforme, na determinação do ponto de amolecimento, foram minimizados os fatores que afetam este valor, tais como o diâmetro e comprimento do tubo capilar, altura da coluna de gordura no tubo e modo, tempo e temperatura de condicionamento (BERGER 1982).

Assumindo-se que a composição triacilglicerólica não varie, significativamente, (exceto a da amostra F) restam dois fatores a examinar: o teor de agl e o de glicerídios parciais, (normalmente igual ao dobro, aproximadamente, do valor de agl) que também podem causar modificações na consistência da gordura, influenciando na temperatura de fusão.

Os maiores valores encontrados foram para amostras de menor acidez, o que fica bem evidente quando se compara o ponto de amolecimento da amostra E antes e depois da neutralização (30,0<sup>o</sup>C e 33,5<sup>o</sup>C, respectivamente).

## IV.4 - NEUTRALIZAÇÃO

A neutralização do óleo de dendê foi testada empregando-se óleo bruto e óleo degomado, em uma e duas etapas, e os resultados estão a seguir, na Tabela 8, onde a acidez está expressa em C16/0.

TABELA 8 - Neutralização de óleo de dendê com NaOH.

Tipo de Óleo	agl %	Procedimento	Óleo Neutro %	agl % Residual	Fator de Neutralização*
Óleo bruto	12,4	Etapa única	72,6	0,16	2,2
Óleo degomado	12,8	Etapa única	73,3	0,10	2,1
Óleo bruto	12,4	Duas etapas	74,7	0,16	2,0
Óleo degomado	12,8	Duas etapas	76,4	0,10	1,8

\* Relação entre perda total e % agl.

Devido, provavelmente, a uma pequena quantidade de gomas não se notou grande diferença entre rendimento do óleo bruto e do óleo degomado. A pequena variação de uma para duas etapas pode ser atribuída a menor quantidade do álcali usada no segundo caso.

A alta acidez de óleos de dendê brasileiro, sobretudo da Bahia, deverá ocasionar perdas consideráveis ao se empregar tra

tamento com álcali para sua neutralização. TANGO et al.(1981) , pelo processo descontínuo, observaram 31,3% de perda na neutralização equivalendo a um fator de neutralização igual a 3,2, considerado demasiado alto pelos autores.

A incorporação dos ácidos graxos no óleo sob a forma de triacilgliceróis, resultantes da esterificação destes ácidos com glicerol, é uma possibilidade para a desacidificação de óleo ácido, desde que se conte com catalisador adequado.

Conveniências do uso de estanho metálico para catalisar a esterificação de ácidos graxos com glicerol, para a produção de monoglicerídios, já haviam sido apontados por GRUN (1920). O estanho pode ser eliminado do meio reagente por simples filtração e pode ser re-usado, indefinidamente.

Foram conduzidas diversas experiências visando a desacidificação de óleo de dendê com glicerol, em presença de estanho como catalisador.

Resultados considerados satisfatórios foram obtidos quando se empregou uma quantidade de glicerol ligeiramente acima da teórica, como se pode ver na Tabela 9.

O óleo desacidificado, (amostra 5), apresentando uma acidez de 0,7% foi usado em estudos subsequentes. Enquanto o Índice de Hidroxila do óleo original foi 10,38, o do óleo desacidificado foi 21,24, indicando que parte dos ácidos graxos livres foram incorporados sob a forma de mono- ou de diacilgliceróis. Também o Índice de Peróxidos sofreu um acréscimo de 6,2 para 12,7 meq/kg, explicável pela alta temperatura envolvida no processo.

Não ocorreu a formação de isômeros trans uma vez que, nas condições de análise, os ácidos oléico e linoléico permaneceram como dois picos individuais, o que se pode observar na Fig. 4.

Características do óleo de dende de alta acidez

Tipo de óleo	Peso	agl C16/0 %	Glicerol, g		Tempo de Reação(h)	agl residual C16/0 %
			Usado	Teórico		
1. Bruto	50,0	9,38	1,0	0,5	3	1,08
2. Degomado	94,8	9,38	4,1	1,0	3	1,06
3. Degomado	105,7	8,78	2,0	1,0	3	1,61
4. Degomado	208,6	8,78	2,5	2,2	3	1,10
5. Bruto*	200,0	12,7	3,2	3,06	3	0,70

\* Óleo I, da Bahia.

Submeter o óleo a uma temperatura de 220°C equivale ao processo de branquear, por aquecimento. Como resultado, o óleo esterificado sofreu um branqueamento de tal ordem que não se observou qualquer absorção a 444nm, enquanto que a absorvância de uma solução 0,3% do óleo original, em éter de petróleo, foi igual a 0,4515.

Antes que se possa recomendar a desacidificação de um óleo, da forma aqui conduzida, alguns pontos merecem consideração.

O primeiro, embora pouco provável, é o da permanência de resíduos de estanho no material esterificado, o que deveria ser investigado.

O segundo é a maior formação de mono e diacilgliceróis, o que pode ser indesejável.

O terceiro, é a questão do aparecimento de produtos nocivos à saúde que podem ser formados pelo branqueamento térmico do óleo de dendê (LONCIN, 1975; DAUN & CHANG, 1974; DAVIS et al. 1977).

Um outro aspecto que pode ser abordado é o da energia envolvida na reação que é alta.

Contudo, o procedimento poderia substituir o branqueamento à quente e, se seguido pela refinação física, resultaria num rendimento de óleo comestível bem maior do que o obtido por processos convencionais. Sob as condições de refinação física, que emprega alto vácuo e vapor direto, o conteúdo de mono- e de diacilgliceróis seria minimizado.

O aumento do ponto de amolecimento de 36 para 39°C, pode ter sido causado pela simples neutralização parcial do óleo. Convém mencionar, no entanto, que SREENIVASAN (1978), observou um



acrêscimo de cerca de 7 unidades no ponto de fusão de um óleo de dendê quando este foi "randomizado" com metóxido de sódio. Nas condições empregadas para a desacidificação do óleo de dendê é de esperar-se que ele tenha sofrido uma "randomização".

#### IV.5- INTERESTERIFICAÇÃO DIRIGIDA

Os experimentos preliminares de interesterificação dirigida foram infrutíferos. Apesar de se ter observado espessamento das misturas óleo: catalisador, não foi possível obter-se uma fração líquida com Índice de Iodo significativamente superior ao do óleo original. Foi este o caso do produto da reação com metóxido de sódio, primeiro catalisador empregado em interesterificação dirigida (ECKEY 1948), embora como suspensão em xileno. O mesmo aconteceu com sódio metálico, apesar da tentativa com adição de dimetilsulfóxido, que já funcionara satisfatoriamente para óleos de girassol e de cártamo (SREENIVASAN 1978).

O uso de propilenoglicolato de sódio, que poderia servir de alternativa de fácil manuseio, também não conduziu a resultados positivos. O mesmo aconteceu quando se empregou gliceróxido de sódio.

O artifício da técnica de semeadura, para facilitar a cristalização dos triacilgliceróis sólidos, não teve o efeito desejado.

Quando, no entanto, por indicação de SREENIVASAN (1978), foi utilizada uma liga de sódio e potássio, NaK, já os primeiros resultados foram encorajadores ainda que, na ocasião, os experimentos fossem conduzidos sob vácuo parcial. Nestas condições

foi possível obter-se, após separação das fases por centrifugação, uma fração líquida com Índice de Iodo de 79,1 enquanto que o do óleo original foi de 58,5. Esta fração, cristalizada em éter de petróleo, conduziu a um material com Índice de Iodo 87,9, superior ao da trioleína (86,2).

Para a obtenção do óleo interesterificado, usado nos estudos de fracionamento e composição triacilglicerólica, empregou-se atmosfera inerte ( $N_2$ ) e a extração do material interesterificado, após adição de água, foi feita com éter etílico. A matéria-prima foi a amostra I da Bahia, após neutralização, com acidez de 0,15%.

O óleo interesterificado apresentou ponto de amolecimento de  $49,5^{\circ}C$  enquanto que o do óleo original foi igual a  $36,0^{\circ}C$ , indicando que, como esperado, ocorrera substancial modificação na composição dos triacilgliceróis.

ECKEY (1948) tratando óleo de dendê a  $37,7^{\circ}C$ , durante 24 horas, com metóxido de sódio em xileno, obteve óleo interesterificado com ponto de fusão de  $54,7^{\circ}C$ , enquanto que o ponto de fusão do óleo original foi de  $41,8^{\circ}C$ .

#### IV.6 - FRACIONAMENTO

Algumas características das frações líquida (oleína) e sólida (estearina), obtidas pelo fracionamento úmido, com éter de petróleo, de óleo de dendê bruto, óleo esterificado com glicerol e óleo interesterificado com NaK estão contidas na Tabela 10.

TABELA 10 - Características de óleos de dendê e de suas frações.

Óleo de dendê (I. da Bahia)	% de oleína e estearina	agl % C16/0	Ponto de amolecimento °C	I.Iodo* cal.C.	Teor de monoglicerídios %	I. Per. meq/kg
<u>Bruto</u>	-	12,7	36,0	58,0	1,03	6,2
Oleína	33,32	14,9	-5,0	81,3	1,52	5,7
Estearina	66,68	12,1	40,0	47,6	1,06	4,3
<u>Esterificado</u>	-	0,7	39,0	58,4	2,74	12,7
Oleína	39,88	0,8	-4,0	81,7	1,64	12,5
Estearina	60,12	0,5	41,0	42,0	3,20	13,9
<u>Interesterificado</u>	-	1,0	50,0	57,6	1,30	7,0
Oleína	43,25	0,9	<-8,0	96,8	1,28	6,0
Estearina	56,74	0,6	55,0	29,4	1,52	7,7

\* Calculado com base na composição em ácidos graxos.

Foram observadas diferenças mais acentuadas para as frações obtidas da amostra interesterificada, tanto no rendimento quanto nas características. BALTES (1975) reporta um ponto de fusão de  $47^{\circ}\text{C}$  para um óleo "randomizado" e de  $52^{\circ}\text{C}$  para um óleo interesterificado enquanto que o ponto de fusão do óleo de dendê original era de  $41^{\circ}\text{C}$ . Acrescenta ainda que o óleo interesterificado forneceu 45% de estearina, de ponto de fusão  $54-58^{\circ}\text{C}$  e que o óleo "randomizado" forneceu rendimentos iguais das duas frações.

BERGER (1977), ressalta a divergência nas características de oleínas e estearinas obtidas sob diferentes condições de fracionamento e reporta valores de 40 a 80% de rendimento em oleína para diversos tipos de fracionamento.

A composição em ácidos graxos dos óleos de dendê bruto, esterificado com glicerol, interesterificado com NaK e de suas frações está na Tabela 11. Na mesma Tabela foi ainda incluída a composição do óleo neutralizado com NaOH.

Como se pode observar, existiram diferenças acentuadas entre a composição dos ácidos graxos da oleína e estearina, sobretudo no caso do óleo interesterificado.

Com base nos resultados obtidos, a liga de sódio e potássio superou a eficiência de outros catalisadores na interesterificação dirigida de óleo de dendê.

A inativação da liga é conduzida sem riscos com água, sob atmosfera de  $\text{CO}_2$ .

A oleína obtida do óleo interesterificado, depois de refinada, apresenta as melhores características para ser usada como óleo de mesa. A estearina, por outro lado, representa excelente matéria-prima para vários produtos industriais como "shortenings",

TABELA 11 - Composição em ácidos graxos de óleos de dendê e de suas frações.

Óleo \ Ácidos	L	M	P	P <sub>o</sub>	S	O	Li	Ln	A	N.I.
Neutralizado	0,04	0,76	41,00	0,03	5,07	39,00	13,77	0,17	0,11	0,02
<u>Bruto</u>	0,06	0,74	41,10	0,04	5,04	38,36	14,15	0,18	0,10	0,07
Oleína	0,07	0,66	22,55	0,07	3,25	52,44	20,40	0,31	0,09	0,11
Estearina	0,03	0,75	49,32	0,05	6,12	32,03	11,30	0,16	0,19	0,04
<u>Esterificado</u>	0,04	0,76	40,68	0,03	5,04	38,96	14,12	0,15	0,14	0,04
Oleína	0,06	0,65	22,93	0,06	2,83	52,13	20,91	0,24	0,07	0,07
Estearina	0,03	0,83	52,93	0,05	6,62	29,49	9,00	0,34	0,48	0,19
<u>Interesterificado</u>	0,04	0,78	44,00	0,03	5,32	36,47	13,02	0,15	0,10	0,03
Oleína	0,06	0,52	9,88	0,54	1,42	63,15	23,89	0,35	0,03	0,12
Estearina	0,04	0,97	65,40	0,06	8,43	18,52	5,31	0,22	0,46	0,07

L-láurico; M-mirístico; P-palmítico; P<sub>o</sub>-palmitolêico; S-esteárico; O-olêico;  
Li-linolêico; L<sub>n</sub>-linolênico; A-araquídico; N.I.-não identificado.

margarinas e como substituto da cêra.

#### IV.7 - COMPOSIÇÃO TRIACILGLICERÓLICA DE ÓLEOS DE DENDÊ ANTES E APÓS FRACIONAMENTO

Os triacilgliceróis foram isolados de cada material graxo por cromatografia em coluna e não acusaram a presença de compostos hidroxilados (glicerídios parciais e ácidos graxos), de acordo com acompanhamento por cromatografia em camada fina e espectrometria na região do Infravermelho.

Gás-cromatogramas típicos dos ésteres metílicos referentes às diversas amostras de triacilgliceróis estão representados nas Fig. 5, 6 e 7.

A composição em ácidos graxos das mesmas amostras está na Tabela 12.

Não foram observadas diferenças consideráveis entre a composição em ácidos graxos dos triacilgliceróis puros e a do material que lhes deu origem (Tabela 11). Isto parece mostrar, mais uma vez, que a hidrólise enzimática não é seletiva.

Levando-se em conta a composição em ácidos graxos de cada fração e a porcentagem com que resultaram do fracionamento (Tabela 12) calculou-se a composição de cada óleo fracionado. A Tabela 13 mostra os resultados obtidos, indicação de uma metodologia adequada.

TABELA 12 - Composição em ácidos graxos, ponto de amolecimento e Índice de iodo dos triacilgliceróis de óleos de dendê e frações sólida e líquida

Óleos \ Ácidos	L	M	P	P <sub>0</sub>	S	O	Li	Ln	A	Pto amol. °C	I. Iodo*
<u>Bruto</u>	0,03	0,76	41,80	0,04	5,00	38,50	13,50	0,21	0,08	35,0	57,0
Oleína	0,04	0,65	25,52	0,06	3,75	50,25	19,20	0,25	0,10	-4,0	77,2
Estearina	0,04	0,82	48,89	0,04	5,76	33,14	10,96	0,13	0,18	40,5	47,8
<u>Esterif. Glicer.</u>	0,04	0,76	41,18	0,03	5,00	38,54	14,09	0,15	0,12	43,0	57,9
Oleína	0,06	0,64	23,24	0,06	2,92	53,31	19,33	0,24	0,08	-1,5	80,0
Estearina	0,04	0,82	53,15	0,05	6,71	29,22	9,12	0,27	0,43	43,0	41,7
<u>Interesterificado</u>											
<u>com NaK</u>	0,04	0,77	41,20	0,04	5,10	38,61	13,84	0,16	0,12	51,0	54,3
Oleína	0,06	0,51	9,80	0,54	1,41	63,58	23,24	0,32	0,04	<-8,0	96,2
Estearina	0,04	0,97	65,40	0,06	8,43	18,52	5,31	0,22	0,46	56,0	25,7

L-láurico; M-mirístico; P-palmítico; P<sub>0</sub>-palmitoléico; S-estearico; O-oléico;

Li-linoleico; Ln-linolênico; A-araquídico.

\* Calculado com base na composição em ácidos graxos.

TABELA 13 - Comparação entre a composição em ácidos graxos, observada e calculada dos óleos de dendê e dos triacilgliceróis

Óleo \ Composição	L	M	P	P <sub>0</sub>	S	O	Li	Ln	A	N.I.
Bruto										
Obs.	0,06	0,74	41,10	0,04	5,04	38,36	14,15	0,18	0,10	0,07
Calc.	0,04	0,72	40,40	0,05	5,16	39,83	14,33	0,20	0,15	0,06
Esterificado										
Obs.	0,04	0,76	40,68	0,03	5,04	38,96	14,12	0,15	0,14	0,04
Calc.	0,04	0,76	40,96	0,05	5,10	38,52	13,74	0,30	0,31	0,14
Triacilgliceróis dos óleos										
Bruto										
Obs.	0,03	0,76	41,80	0,04	5,00	38,50	13,50	0,21	0,08	0,03
Calc.	0,04	0,76	41,10	0,04	5,09	38,84	13,70	0,19	0,17	0,04
Esterificado										
Obs.	0,04	0,76	41,18	0,03	5,00	38,54	14,09	0,15	0,12	0,05
Calc.	0,05	0,75	41,52	0,05	5,20	38,82	13,19	0,25	0,29	0,16
Interesterificado										
Obs.	0,04	0,77	41,20	0,04	5,10	38,61	13,84	0,16	0,12	0,06
Calc.	0,04	0,77	41,36	0,26	5,39	38,02	13,06	0,26	0,27	0,09

N.I. Não identificado.



Obtida a composição em ácidos graxos restava obter-se a composição triacilglicerólica propriamente dita.

A disponibilidade de condições para cromatografia líquida de alta eficiência levou à adoção da técnica, optando-se, além do mais, por sistema de fase reversa não aquosa.

Para evitar problemas de cristalização indesejável na válvula injetora, causada por má dissolução dos glicerídeos, estabeleceu-se como sistema de solvente a mistura  $\text{CH}_3\text{CN} : \text{THF} : \text{CH}_2\text{Cl}_2$  60: 20: 20. Embora a solubilidade das amostras nesta mistura fosse pobre, era possível dissolvê-las quer em cloreto de metileno quer em tetrahydrofurano, o que não afetaria a composição do sistema de solvente. Preferiu-se o cloreto de metileno por questão de segurança na estocagem da amostra pois, ao contrário do tetrahydrofurano, não está sujeito a fácil peroxidação.

Através de testes com a mistura padrão decidiu-se empregar não apenas uma coluna de octadecilsilano, porém três, em série.

A Fig. 8 mostra comparação de cromatogramas obtidos com a mistura padrão, ao se operar com diferente número de colunas.

No tocante à quantificação, a composição conhecida da mistura padrão utilizada foi comparada com a composição observada no cromatograma.

O cálculo das áreas dos picos, necessárias para o cálculo subsequente da composição percentual, foi realizado de três modos:

- 1 - Área do pico igual ao produto da altura pela distância de retenção;

- 2 - Área do pico igual ao produto da sua altura pela largura a 1/2 altura, após traçada uma linha base;
- 3 - Área do pico igual ao produto da sua altura pela largura a 1/2 altura, considerando-se como altura a distância do máximo do pico até sua linha base individual, traçado no início ao fim da eluição do componente.

Este último foi o modo escolhido, tendo em vista a concordância entre a composição conhecida e a observada da mistura padrão (Tabela 14).

Não foram usados quaisquer fatores de correção no cálculo da composição das amostras de óleos examinadas uma vez que não se contava com amplo número de padrões. Admite-se que a precisão obtida para a mistura de padrões se deva, em grande parte, ao pequeno número de componentes e, por conseguinte, ao pequeno número de interações entre eles.

As Fig. 9, 10 e 11 mostram cromatogramas líquidos dos três diferentes grupos de óleos de dendê e suas frações.

As Tabelas 15, 16 e 17 contêm a composição triacilglicérolica de óleos de dendê e de suas frações. Contêm ainda a composição dos triacilgliceróis dos óleos originais obtida por cálculo, a partir da quantidade percentual e composição de oleínas e estearinas correspondentes. Na Tabela 18 estes valores estão reagrupados para melhor visualização.

Para o óleo de dendê bruto os principais componentes foram, em ordem, POP, OOP, POLi, PLiP e POS, o que concorda com dados fornecidos por outros autores para óleos de diversas procedências, embora apareçam variações percentuais (Quadro 7). No mesmo Quadro os triacilgliceróis foram apresentados como grupos de diferentes insaturações, em conformidade com a forma mais utilizada na literatura.

TABELA 14 - Composição conhecida e observada de uma mistura padrão de triacilgliceróis.

Triacilglicerol*	NC	NP	Composição %	
			Conhecida	Observada
000	54	48	25,79	25,44
sn-POP	50	48	21,14	21,74
PPP	48	48	26,03	26,05
sn-POS	52	50	26,03	26,30

\* Componentes da mistura aparecem na ordem de eluição.

TABELA 15 - Composição triacilglicerólica (CLAE) do óleo de dendê bruto e de suas frações ( peso%).

Identidade Triacilglicerol	NP	NC	Oleína	Estearina	Óleo Bruto	
					Obs.	Calc.
OLiLi	44	54	2,36	0,66	1,41	1,23
PLiLi	44	52	6,81	2,74	4,10	4,10
MOLi	44	50	0,90	0,41	0,41	0,57
N. I.			tr	-	tr	-
MLiP	44	48	0,44	0,54	0,64	0,51
OOLi	46	54	4,98	1,67	3,21	2,77
N. I.			tr	0,13	0,23	0,08
PLiO	46	52	23,01	7,02	13,51	12,35
PLiP	46	50	3,50	13,87	9,46	10,41
MOP	46	48	0,30	1,46	0,31	1,07
OOO	48	54	9,55	2,39	4,01	4,78
N. I.			-	0,22	0,47	0,15
OOP	48	52	34,52	13,15	21,95	20,27
N. I.			-	0,38	0,47	0,25
POP	48	50	4,73	34,35	25,43	24,48
PPP	48	48	-	4,43	2,97	2,95
SOO	50	54	7,04	1,10	2,15	3,08
POS	50	52	1,25	12,44	7,39	8,71
PPS	50	50	-	1,32	0,51	0,88
SOS	52	54	-	1,24	0,95	0,83

TABELA 16 - Composição triacilglicérolica (CLAE) do óleo de dendê esterificado com glicerol e de suas frações (peso %)

Identidade Triacilglicérol	NP	NC	Oleína	Estearina	Óleo Esterificado	
					Obs.	Calc.
N. I.			0,24	-	0,16	0,10
N. I.			0,32	-	tr	0,13
OLiLi	44	54	3,35	0,67	1,74	1,74
PLiLi	44	52	4,04	0,83	2,81	2,11
MOLi	44	50	0,43	tr	0,46	0,17
MPLi	44	48	tr	0,40	0,34	0,24
OOLi	46	54	9,51	1,33	5,36	4,59
PLiO	46	52	25,10	6,07	15,88	13,66
PLiP	46	50	0,76	13,50	7,54	8,42
MOP	46	48	tr	0,76	0,57	0,46
OOO	48	54	9,82	1,33	6,59	4,72
N. I.			0,81	tr	0,46	0,32
OOP	48	52	36,22	9,58	18,24	20,20
POP	48	50	3,54	36,73	21,28	22,08
PPP	48	48	-	10,31	5,49	6,20
SOO	50	54	5,85	tr	1,20	2,33
POS	50	52	tr	10,42	7,78	6,26
PPS	50	50	-	4,30	2,80	2,58
SOS	52	54	-	1,75	0,96	1,05

TABELA 17 - Composição triacilglicerônica (CLAE) do óleo de dendê interesterificado com NaK e de suas frações (peso %).

Identidade Triacilglicerol	NP	NC	Oleína	Estearina	Óleo Obs.	Interesterificado Calc.
N.I.			0,16	-	tr	0,09
N.I.			0,74	-	0,30	-
N.I.			0,29	-	0,36	0,12
N.I.			tr	-	0,06	-
N.I.			tr	-	tr	-
OLiLi	44	54	11,80	1,88	4,99	6,17
PLiLi	44	52	0,65	0,19	0,63	0,39
MOLi	44	50	0,22	tr	0,15	0,10
N.I.			tr	tr	tr	tr
N.I.			tr	tr	tr	tr
OOLi	46	54	31,85	5,24	15,20	16,74
PLiO	46	52	7,62	2,12	2,08	4,50
N.I.			tr	3,40	0,06	1,92
PLiP	46	50	0,59	0,19	1,68	0,36
N.I.			0,06	3,93	0,30	2,25
OOO	48	54	31,22	0,42	15,18	13,74
OOP	48	52	10,41	3,99	8,77	6,77
POP	48	50	1,86	13,20	9,03	8,29
PPP	48	48	tr	40,53	26,57	23,00
SOO	50	54	2,51	-	-	1,08
POS	50	52	tr	3,74	2,51	2,12
PPS	50	50	-	17,01	10,20	9,65
N.I.			-	3,40	1,94	1,93

TABELA 18 - Composição dos triacilgliceróis dos óleos de dendê

Triacilgli ceróis * <sup>-</sup>	PM**	NP	NC	Óleos de dendê bruto			Óleo esterific. c/glicerol			Óleo interest. com NaK		
				original	oleina	estearina	original	oleina	estearina	original	oleina	estearina
N.I.1				-	-	-	-	-	-	tr	0,16	-
N.I.2				-	-	-	-	-	-	0,30	0,74	-
N.I.3				-	-	-	-	-	-	0,36	0,29	-
N.I.4				-	-	-	0,16	0,24	-	0,06	tr	-
N.I.5				-	-	-	tr	0,32	-	tr	tr	-
OLiLi	880	44	54	1,41	2,36	0,66	1,74	3,35	0,67	4,99	11,80	1,88
PLiLi	854	44	52	4,10	6,81	2,74	2,81	4,04	0,83	0,63	0,65	0,19
MOLi	828	44	50	0,41	0,90	0,41	0,46	0,43	tr	0,15	0,22	tr
N.I.6				tr	tr	-	-	-	-	tr	tr	tr
MLiP	802	44	48	0,64	0,44	0,54	0,34	tr	tr	0,40	tr	tr
OOLi	882	46	54	3,21	4,98	1,67	5,36	9,51	1,33	15,20	31,85	5,24
N.I.7				0,23	tr	0,13	-	-	-	-	-	-
PLiO	856	46	52	13,51	23,01	7,02	15,88	25,10	6,07	2,08	7,62	2,12
PLiP	830	46	50	9,46	3,50	13,87	7,54	0,76	13,50	1,68	0,59	0,19
MOP	804	46	48	0,31	0,30	1,46	0,57	tr	0,76	0,30	0,06	3,93
OOO	884	48	54	4,01	9,55	2,39	6,59	9,82	1,33	15,18	31,22	0,42
N.I.8				0,47	-	0,22	0,46	0,81	tr	-	-	-
OOP	858	48	52	21,95	34,52	13,15	18,24	36,22	9,58	8,77	10,41	3,99
N.I.9				0,47	-	0,38	-	-	-	-	-	-
POP	832	48	50	25,43	4,73	34,35	21,28	3,54	36,73	9,03	1,86	13,20
PPP	806	48	48	2,97	-	4,43	5,49	-	10,31	26,57	-	40,53
SOO	886	50	54	2,15	7,04	1,10	1,20	5,85	tr	-	2,51	-
POS	860	50	52	7,39	1,25	12,44	7,78	tr	10,42	2,51	tr	3,74
PPS	834	50	50	0,51	-	1,32	2,80	-	4,30	10,20	-	17,01
SOS	888	52	54	0,95	-	1,24	0,96	-	1,75	-	-	-
N.I.10				-	-	-	-	-	-	1,94	-	3,40

\* N.I.4 - Pode corresponder ao LiOLn, identificado por E.M. (PM 878)

N.I.5 - Pode corresponder ao LiPLn, identificado por E.M. (PM 852)

\*\* PM - Peso molecular

QUADRO 7 - Composição triacilglicérica de óleos de dendê de diversas procedências (mol %)

Triacilglicerol \ Origem	Brasil(Bahia)	Malásia/ <sup>1</sup>	Malásia/ <sup>2</sup>	África/ <sup>3</sup>
OLiLi	1,38	-	0,76	-
PLiLi	4,14	-	1,61	2,6
MLiO	0,42	0,80	-	0,5
MLiP	0,68	tr	-	tr
OOLi	3,13	-	4,46	3,2
PLiO	13,60	9,01	12,36	8,8
PLiP	9,82	7,87	10,38	8,2
MOP	0,33	2,06	-	1,2
PMP (PLiS)	-	-	-	2,8
OOO	3,91	3,66	4,19	3,4
POO	22,05	25,77	23,16	19,9
POP	26,35	31,64	36,04	27,7
PPP	3,17	7,26	8,66	4,3
SOO	2,09	1,22	-	2,8
POS	7,41	4,15	-	7,5
PPS	0,52	1,20	-	1,5
SOS	0,92	-	-	0,5
Trissaturados GS <sub>3</sub>	3,69	8,46	8,66	4,3
Dissaturadomoin saturados GS <sub>2</sub> I	45,51	45,72	46,43	48,4
Diinsaturadomonossaturados GS <sub>2</sub> I	42,30	36,8	36,39	34,6
Triinsaturados GI <sub>3</sub>	8,42	3,66	8,48	6,6

1.TAN et al. (1981); 2.DEROANNE et al. (1975); 3.LONCIN et al. (1970).



Os principais componentes do óleo de dendê que foi esterificado com glicerol, em condições possíveis de promover "randomização", seguem a mesma ordem da do óleo bruto, embora com variações quantitativamente sensíveis. Por outro lado, o óleo interesterificado com NaK apresentou PPP e OOLi/OOO, como componentes principais, seguidos de PPS e de P00/POP, o que divergiu diametralmente da composição dos outros dois óleos (ver Tabela 18).

Ao observar-se a composição triacilglicerólica das oleínas e estearinas verifica-se que, à semelhança da composição em ácidos graxos, as maiores diferenças residem na oleína e na estearina do óleo interesterificado.

No óleo bruto e no óleo esterificado os principais componentes responsáveis pela maior fluidez da fração líquida são o P00 e POLi enquanto que na oleína do óleo interesterificado a liquidez da fração é devida a maior presença de OOO, OOLi e, em menor proporção, OLiLi e P00. Na estearina do óleo interesterificado a maior consistência vem dada pela presença de PPP, PPS e POP enquanto que na estearina do óleo bruto e do esterificado são fundamentalmente triacilgliceróis dissaturadomonoin saturados (POP, PPLi e PSO) que lhes conferem maior consistência.

Na Tabela 19 a composição dos triacilgliceróis é apresentada por grupos diferentemente insaturados. Pode-se observar que enquanto no óleo original e no óleo esterificado, a maior parte (85%) dos triacilgliceróis ocorre na forma de compostos dissaturados ou diinsaturados, no óleo interesterificado os principais componentes são triacilgliceróis trissaturados ou triinsaturados (72%).

Para um óleo de dendê de proveniência não especificada, submetido à randomização e à interesterificação, BALTES (1975) fornece a composição mostrada no Quadro 8.

TABELA 19 - Composição triacilglicerônica de óleos de dendê e frações, por grupos de diferentes insaturações.

Triacilglicerol	Óleo Bruto			Óleo Esterificado			Óleo Interesterificado		
	óleo	oleína	estearina	óleo	oleína	estearina	óleo	oleína	estearina
GS <sub>3</sub>	3,69	0	4,68	8,71	0	15,40	39,12	0	63,15
GS <sub>2</sub> I	45,51	10,60	65,09	39,36	4,52	64,76	12,41	2,67	22,62
GSI <sub>2</sub>	42,30	72,80	24,26	38,59	72,96	16,51	11,72	22,06	6,56
GI <sub>3</sub>	8,42	16,55	5,89	13,29	22,51	3,23	34,69	75,23	7,62

G- glicerol; S- saturado; I- insaturado.

QUADRO 8 - Composição triacilglicerônica de óleo de dendê, de acordo com BALTES (1975).

Triacilglicerol	Óleo Original	Óleo "randomizado"	Óleo Interesterificado
GS <sub>3</sub>	7	13	32
GS <sub>2</sub> I	49	38	13
GSI <sub>2</sub>	38	37	31
GI <sub>3</sub>	6	12	24

Os dados fornecidos para o óleo interesterificado não são plenamente concordantes com os resultados desta tese mas CHOBANOV & TOPALOVA (1979) já apontaram variações no rearranjo de óleo submetido a interesterificação dirigida em função da temperatura e do tempo de reação, num estudo feito com banha de porco.

Além da metodologia é de supor-se que a composição em ácidos graxos influa, fundamentalmente, no comportamento da amostra ao sofrer interesterificação dirigida.

A composição triacilglicerólica detalhada das oleínas e estearinas só pode ser comparada com a literatura no caso de frações obtidas do óleo bruto, uma vez que não se encontraram dados referentes às frações do óleo esterificado com glicerol e do óleo interesterificado com NaK.

Os dados obtidos por TAN et al. (1981) para óleo de dendê da Malásia fracionado em hexana estão no Quadro 9. Os autores não especificam a proporção de oleína e de estearina obtida mas pode-se considerar que o fracionamento tenha resultado em, pelo menos, 30% de fração sólida. Neste caso, parece estranho que os teores de PLiO, de OOP e de OOO sejam menores na oleína do que no óleo original. Na estearina, como esperado, tais componentes aparecem em menor proporção. Porém, o teor de PPP, coerentemente menor na oleína, foi demasiado alto na estearina, transcendendo seu teor no óleo original.

As discrepâncias encontradas num trabalho com supervisão de autores tão bem conhecidos demonstram as dificuldades inerentes ao tipo de estudo em questão.

QUADRO 9 - Composição triacilglicerônica de óleo de dendê e frações, de acordo com TAN et al. (1981).

Triacilglicerol	Óleo de dendê	Calc.	Oleína	Estearina
MLiO	0,80	(0,26)*	0,63	0,62
MLiP	tr	( - )	tr	0,18
PLiO	9,08	(9,26)	7,37	2,72
PLiP	7,87	(8,51)	7,77	5,71
MOP	2,06	(1,74)	3,17	1,90
MPP	0,17	(0,74)	0,12	2,06
MOM	-	( - )	tr	0,25
OOO(SLiO)	3,66	(4,77)	3,12	1,04
OOP	25,77	(22,24)	22,72	5,68
POP	31,64	(30,6)	39,00	21,86
PPP	7,26	(7,46)	2,19	46,89
POS(SLiS)	1,22	(1,95)	1,36	0,38
POS	4,15	(4,99)	6,06	1,61
PPS (MSS)	1,20	(1,87)	1,94	6,79
PSS	-	(0,16)	0,17	tr

\*Entre parêntesis aparece a composição calculada com base em dados de hidrólise pancreática e segundo distribuição 1,3-casual- 2-casual.

Os dados de composição triacilglicerólica fornecidos por DEROANNE et al. (1975) para oleína e estearina obtidas de óleo de dendê por fracionamento a seco, mostrados no Quadro 10, exibem também algumas discrepâncias. Neste caso, pode-se pensar numa porcentagem de 80 para a oleína e 20 para a estearina. Ainda assim, o fracionamento foi pouco eficiente haja vista, por exemplo, o alto teor de OOP na estearina, ou o teor de POP, que foi mais alto na oleína do que na estearina ou do que no óleo original.

DEFENSE (1984), como mencionado na Revisão Bibliográfica, empregou CLAE para separar os triacilgliceróis de óleo de dendê submetido a fracionamento a seco. Segundo observação do autor, a fração líquida apresentou maior teor de P00, P0Li e P1Li, enquanto a fração sólida (resultante do fracionamento da oleína) apresentou maior teor de POP, PPLi e POS, quando comparados à composição do óleo original, o que concorda com os resultados desta tese. O autor, no entanto, não forneceu valores numéricos, sem os quais não se tornou possível uma comparação mais profunda.

As Tabelas 20, 21 e 22 mostram os dados da composição triacilglicerólica (mol %) dos óleos de dendê bruto, esterificado e interesterificado como observada por CLAE e como calculada estatisticamente, de acordo com a distribuição 1, 2, 3- casual.

Pelos valores aqui reportados, a composição observada para o óleo de dendê brasileiro, de origem baiana, se distancia da distribuição estatística 1, 2, 3- casual. Não se percebe, no entanto, uma constância nessa diferença.

O óleo que mais se aproxima da distribuição 1, 2, 3- casual é o óleo esterificado enquanto que no óleo original a diferença observada é maior. É interessante notar-se que os valores

QUADRO 10 - Composição triacilglicerônica de óleo de dendê e frações, de acordo com DEROANNE et al. (1975).

Triacilglicerol	Óleo de dendê	Oleína	Estearina
LiLiLi	0,00	0,07	0,04
OLiLi	0,76	0,97	0,59
PLiLi	1,61	1,70	1,72
OOLi	4,46	4,06	2,98
PLiO	11,60	13,18	10,27
PLiP	10,38	10,36	10,15
OOO	4,19	5,15	2,99
OOP	23,16	27,90	17,97
POP	36,04	36,72	34,11
PPP	8,66	0,00	18,00

TABELA 20 - Composição triacilglicérica (mol %) observada e calculada estatisticamente, dos óleos de dendê.

Triacilgli cerol	Bruto		Esterificado		Interesterificado	
	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
OLiLi	1,38	1,97	1,69	2,11	4,91	2,04
PLiLi	4,14	2,45	2,82	2,55	0,63	2,49
MOLi	0,42	0,39	0,47	0,36	0,15	0,37
MLiP	0,68	0,33	0,36	0,34	0,43	0,34
OOLi	3,13	5,57	5,21	5,85	14,92	5,77
PLiO	13,60	12,75	15,91	13,13	2,10	12,95
PLiP	9,82	8,04	7,79	8,14	1,75	8,05
MOP	0,33	0,90	0,60	0,89	0,32	0,90
OOO	3,91	6,38	6,39	6,47	14,86	6,51
OOP	22,05	19,62	18,23	19,48	8,84	19,57
POP	26,35	21,60	21,93	21,03	9,39	21,11
PPP	3,17	8,68	5,84	3,33	28,53	8,35
SOO	2,09	2,05	1,16	2,08	-	2,12
POS	7,41	4,64	7,75	4,58	2,52	4,69
PPS	0,52	2,77	2,87	2,70	10,59	2,76
SOS	0,92	0,32	0,93	0,35	-	0,36
PSS	-	0,34	-	0,36	-	0,37



TABELA 21 - Composição triacilglicerólica (mol %) observada e calculada estatisticamente de oleínas dos óleos de dendê.

Triacilgli cerol	Oleínas de Óleos					
	Bruto		Esterificado		Interesterificado	
	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
OLiLi	2,32	5,20	3,33	5,62	11,89	10,19
PLiLi	6,90	2,91	4,14	2,70	0,67	1,73
MOLi	0,94	0,43	0,45	0,46	0,23	0,55
MPLi	0,47	0,24	tr	0,22	tr	0,09
OOLi	4,88	13,53	9,46	15,40	32,02	27,67
PLiO	23,26	15,13	25,66	14,79	7,89	9,40
PLiP	3,64	4,23	0,80	3,55	0,63	0,80
MOP	0,32	0,63	tr	0,60	0,06	0,25
OOO	9,35	11,72	9,72	14,05	31,32	25,05
OOP	34,82	19,66	36,94	20,25	10,76	12,76
POP	4,92	11,00	3,72	9,72	1,98	2,17
PPP	-	2,05	-	1,56	tr	0,12
SOO	6,88	2,60	5,77	2,29	2,51	1,65
POS	1,25	2,91	tr	2,20	tr	0,56
PPS	-	0,82	-	0,53	-	0,05
SOS	-	0,19	-	0,12	-	0,04
PSS	-	0,11	-	0,06	-	-

TABELA 22 - Composição triacilglicerônica (mol %) observada e calculada estatisticamente de estearinas dos óleos de dendê.

Triacilgli cerol	Estearinas de Óleos					
	Bruto		Esterificado		Interesterificado	
	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
OLiLi	0,64	1,04	0,67	0,63	1,90	0,13
PLiLi	2,73	1,69	0,83	1,27	0,20	0,52
MOLi	0,42	0,19	tr	0,14	tr	0,06
MPLi	0,57	0,31	tr	0,28	tr	0,23
OOLi	1,61	3,13	1,29	2,01	5,30	0,46
PLiO	6,99	10,16	6,09	8,05	2,21	3,57
PLiP	14,25	8,26	13,94	8,07	0,20	6,94
MOP	1,54	0,93	0,81	0,89	4,37	0,80
OOP	2,30	3,13	1,29	2,13	0,42	0,53
OOP	13,07	15,26	9,59	12,81	4,15	6,18
POP	35,21	24,79	37,92	25,66	14,17	24,05
PPP	4,68	13,43	10,98	17,14	44,93	31,18
S00	1,05	1,62	tr	1,46	-	0,72
POS	12,33	5,27	10,40	5,84	3,88	5,59
PPS	1,34	4,28	4,42	5,85	18,22	10,87
SOS	1,19	0,28	1,69	0,33	-	0,32
PSS	-	0,45	-	0,67	-	1,26

mais discrepantes no óleo esterificado dizem respeito ao PPP, S00, POS e SOS enquanto que no óleo original eles se referem ao PPP, POS e SOS.

No caso do óleo interesterificado com NaK não existe nenhuma correlação entre a composição observada e a calculada estatisticamente. Também não se pode usar cálculos estatísticos para prever a composição de oleínas e estearinas, qualquer que seja a matéria-prima empregada para o fracionamento.

A respeito da metodologia empregada na determinação dos triacilgliceróis convém ressaltar que a cromatografia líquida de alta eficiência vem sendo capaz de resolver problemas até há pouco tempo considerados insolúveis, como a separação de pares críticos, ou seja, triacilgliceróis possuindo idêntico NP e diferentes NCs.

Se as análises aqui efetuadas por cromatografia líquida tivessem, ao invés, sido realizadas por cromatografia de gás ter-se-ia obtido resultados como os da Tabela 23.

É uma composição de maior simplicidade que, em certos casos, pode ser extremamente útil, por exemplo na avaliação de equivalentes de manteiga de cacáu em chocolate (YOUNG, 1984). Como foi anteriormente mencionado, o óleo de dendê, após fracionamento adequado, vem encontrando largo emprego na formulação dos produtos citados.

Por outro lado, ainda em relação à metodologia adotada, as informações provenientes das análises por espectrometria de massa, nas condições empregadas, foram limitadas. A Fig. 12 mostra um espectrograma típico, na faixa de varredura mais ampla.

Pelo exame dos espectrogramas foi possível confirmar-se

TABELA 23 - Composição dos triacilgliceróis dos óleos de dendê, de acordo com o Número de Carbonos, NC

NC	Óleo Original		Óleo Esterificado		Óleo Interesterificado				
	Óleo oleína	estearina	Óleo oleína	estearina	Óleo oleína	estearina			
54	11,73	23,93	7,06	15,85	28,53	5,08	35,37	74,87	7,54
52	46,95	65,59	35,35	44,71	65,36	26,90	13,99	18,68	16,84
50	35,81	9,13	49,95	32,08	4,73	54,53	21,06	2,67	30,40
48	3,92	0,74	6,43	6,40	tr	11,47	26,87	2,57	44,46
TOTAL	98,41	99,39	98,79	99,04	98,62	97,98	97,29	98,79	99,24

as estruturas estabelecidas por CLAE. Foram ainda detectados um triacilgliceroi de peso molecular 878 (NP 42 e NC 54) e um outro de peso molecular 852 (NP 42 e NC 52) que podem corresponder aos compostos N.I.4 e N.I.5 (Tabela 18) e aos quais pode se atribuir, respectivamente, as estruturas LiLiLi (ou LiOLn) e LiPLn.

## V. CONCLUSÕES

1. Enzimas da polpa do fruto de dendê poderiam ser usadas, sob condições adequadas, para produção de ácidos graxos a partir de óleo de dendê.
2. Não foram observadas diferenças acentuadas na composição em ácidos graxos e na composição triacilglicerólica de óleo de dendê brasileiro, africano e malasiano.
3. A esterificação de óleo de dendê bruto com glicerol, na presença de estanho metálico, reduz as perdas de refinação do óleo.
4. Uma liga líquida de sódio-potássio é o catalisador mais eficiente para a interesterificação dirigida do óleo de dendê conduzindo, após fracionamento, à obtenção de óleo de mesa com boas características.
5. A cromatografia líquida de alta eficiência reafirma-se como a técnica mais satisfatória para a determinação da estrutura triacilglicerólica de lipídios.
6. A composição triacilglicerólica do óleo de dendê bruto e do óleo esterificado com glicerol seguiu, até certo ponto, uma distribuição 1, 2, 3-casual enquanto a do óleo interesterificado divergiu, totalmente, desta distribuição.

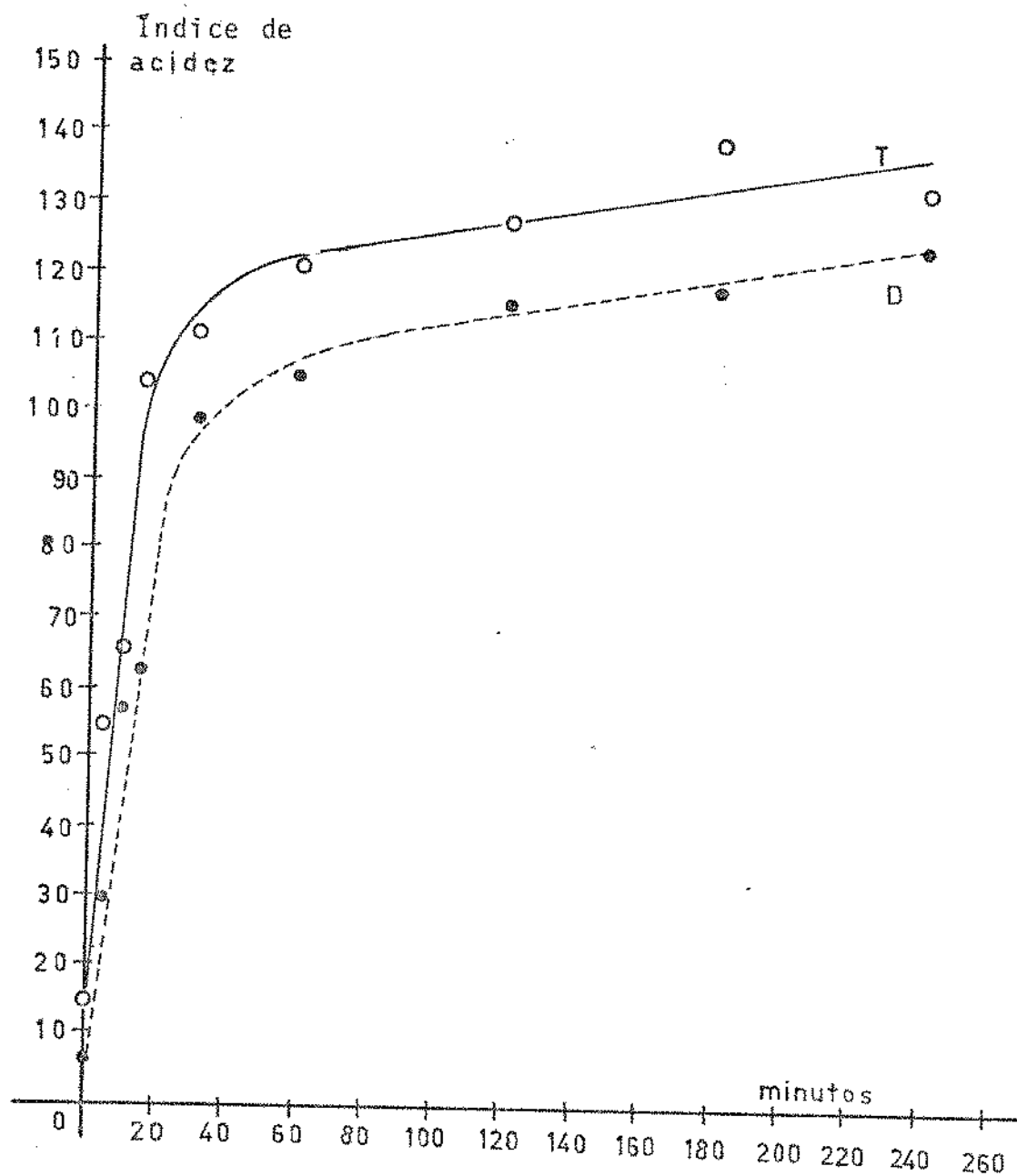


FIG. 1 - Ação de enzimas hidrolisantes no óleo da polpa de dendê, propositalmente danificada.

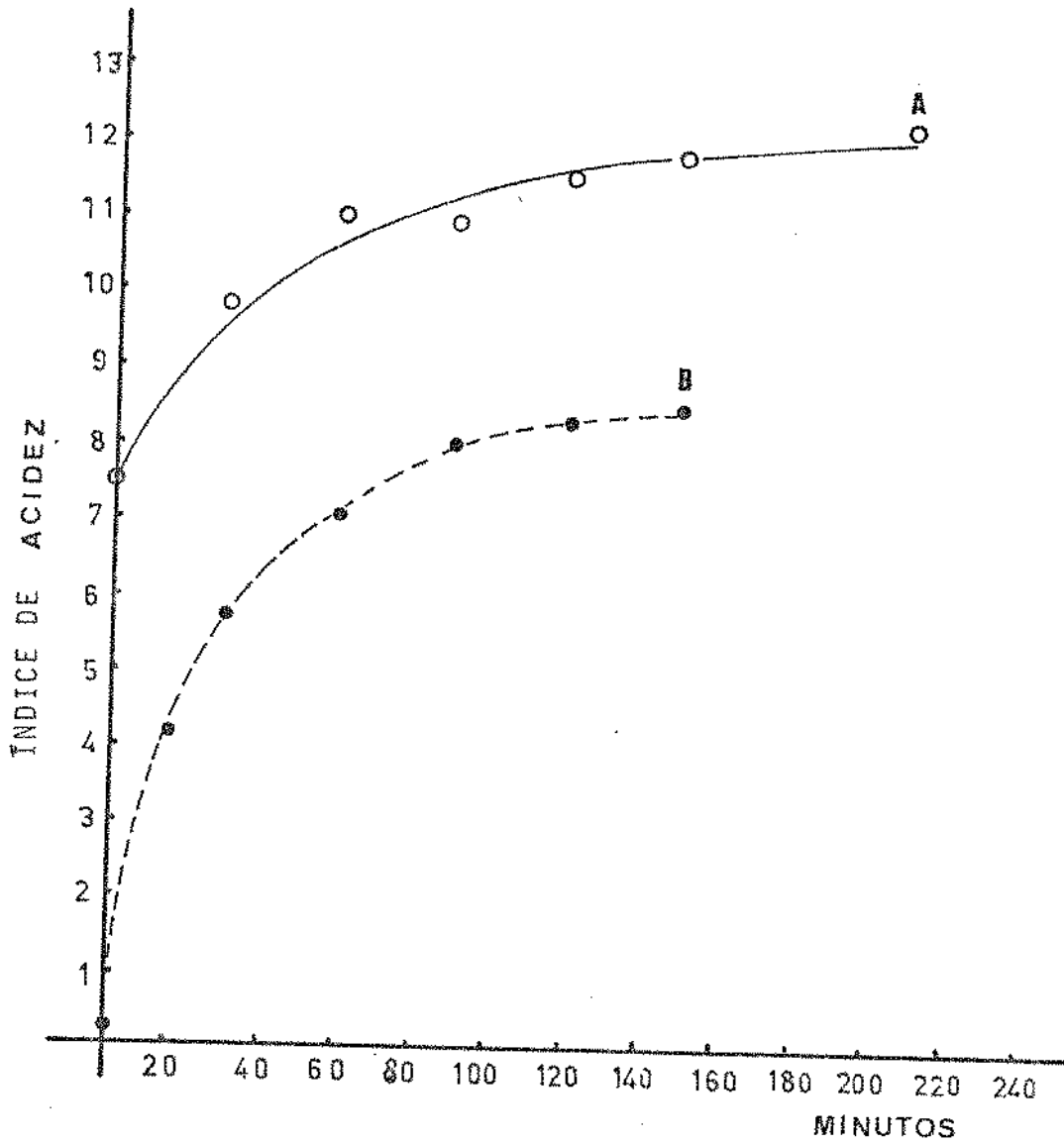


FIG. 2 - Ação lipolítica das enzimas da polpa de dente sobre óleo de dente bruto e neutralizado.



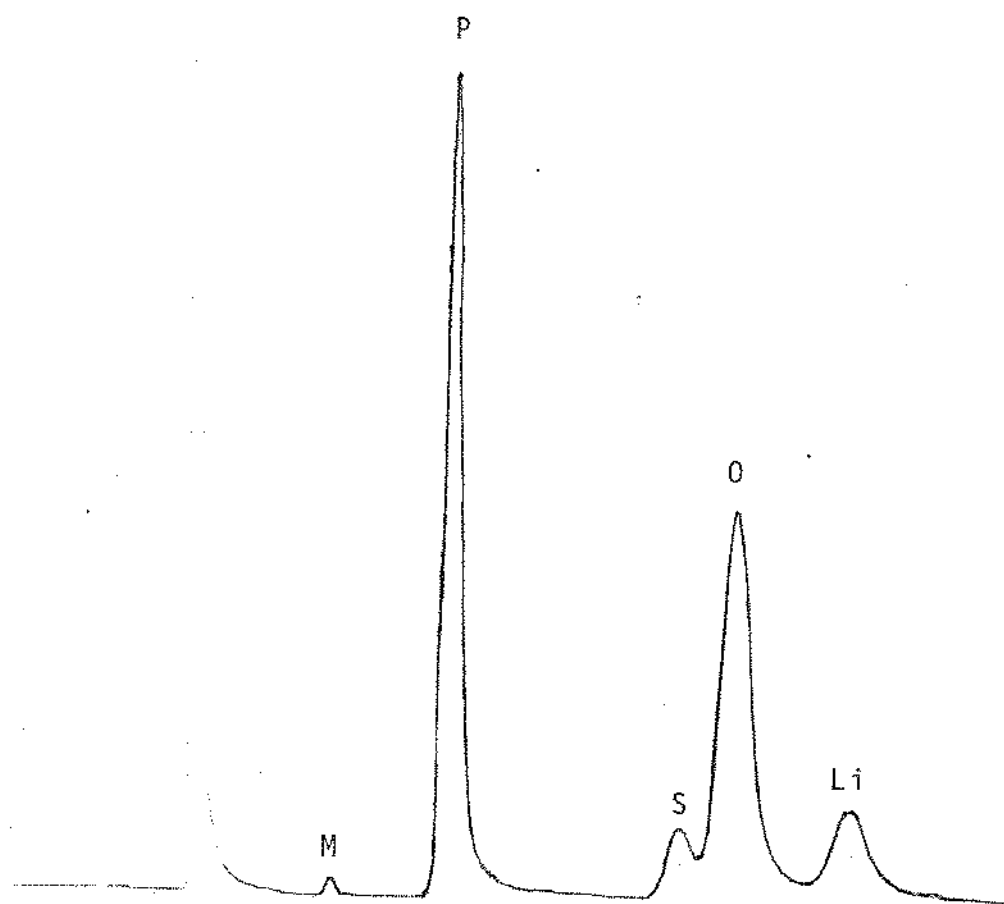


FIG. 3 - Cromatograma (CGL) típico dos ácidos graxos de óleos de dendê.

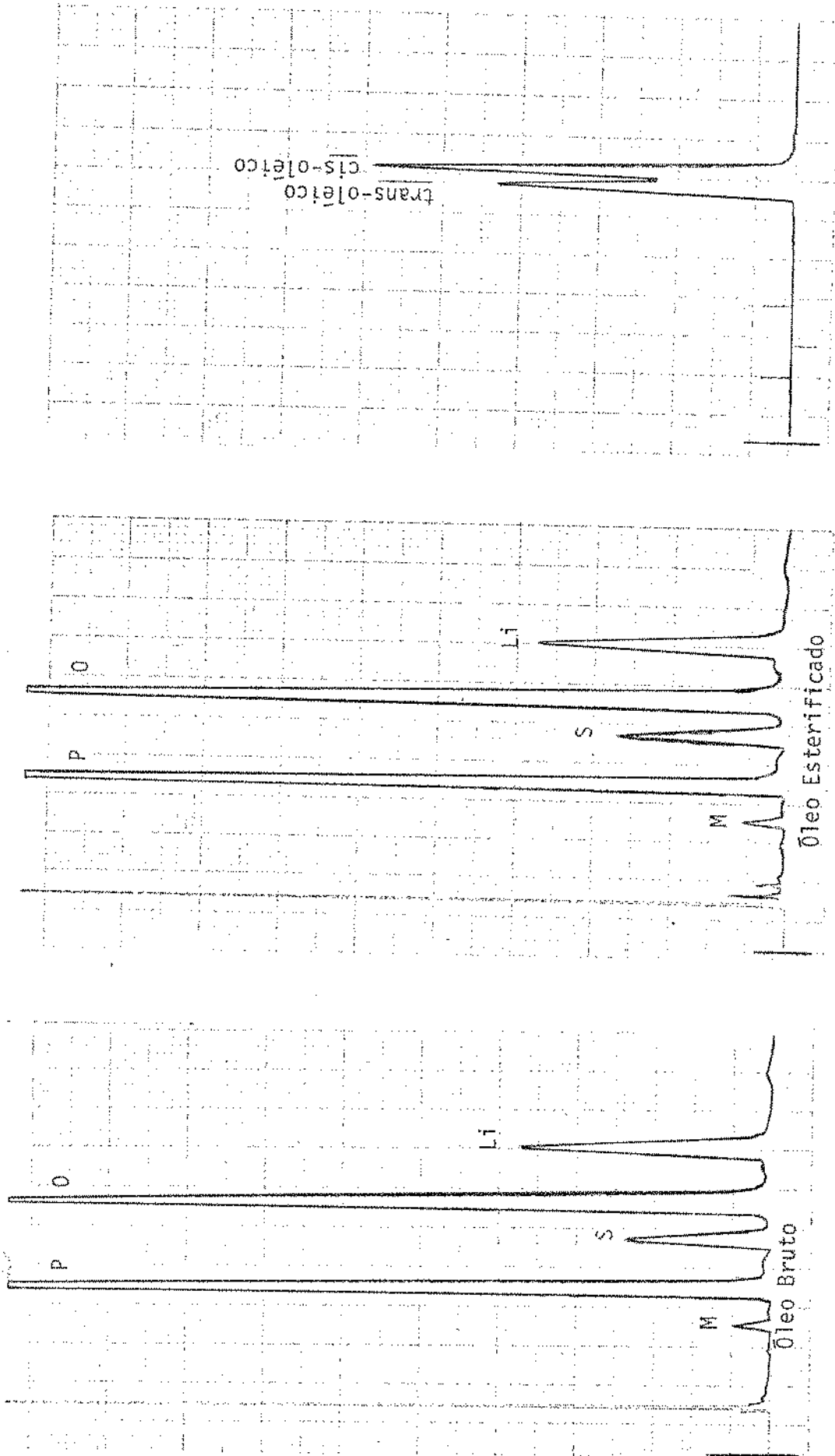


FIG. 4 - Cromatograma comparativo para verificação de possível ocorrência de ácidos trans-insaturados

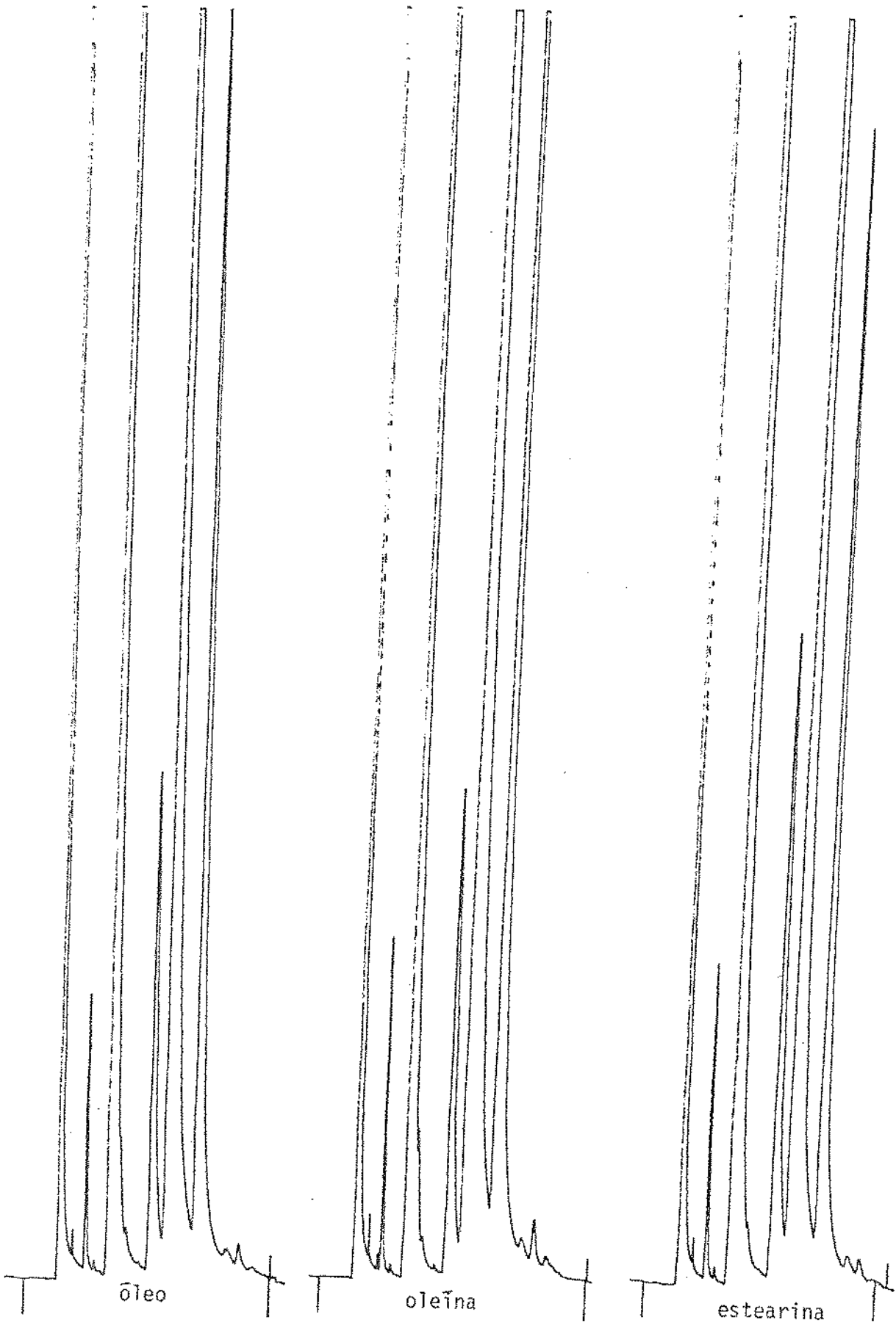


FIG. 5 - Cromatograma (CGL) dos ésteres metílicos dos triacilgliceróis de óleo de dendê original e de suas frações

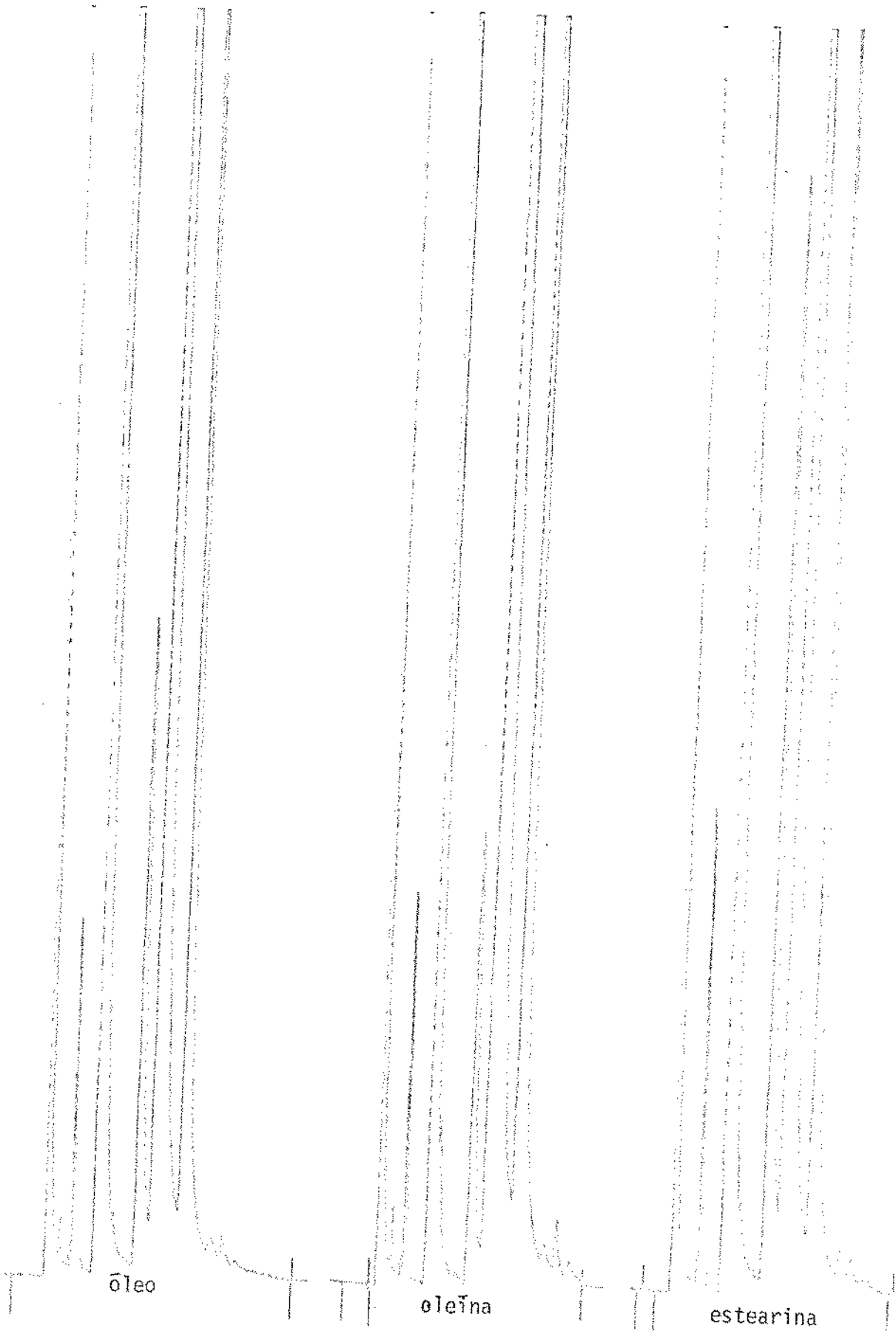


FIG. 6 - Cromatograma (CGL) dos ésteres metílicos dos triacilgliceróis de óleo de dendê esterificado com glicerol e suas frações.

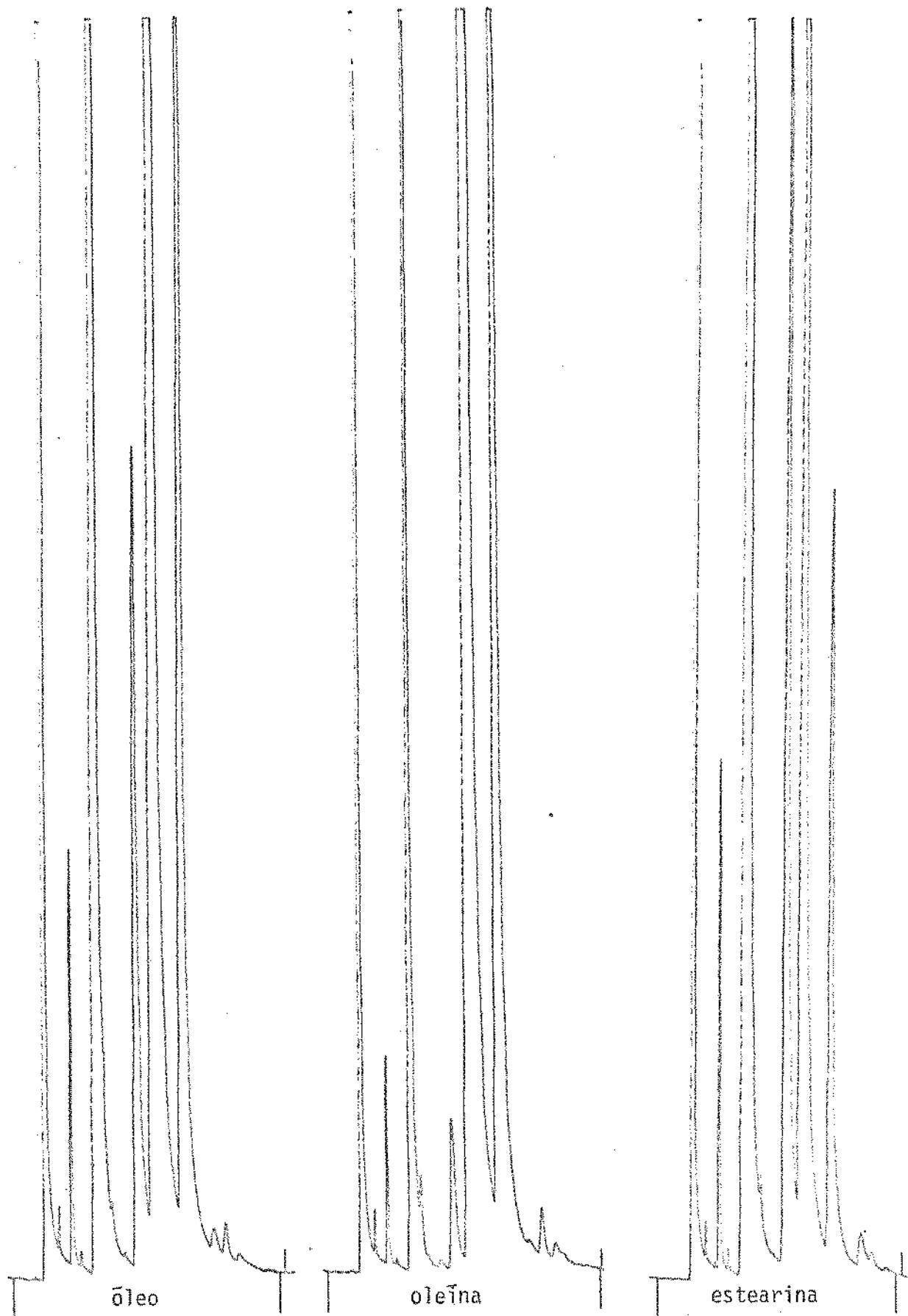


FIG. 7 -Cromatograma(CGL) dos ésteres metílicos dos triacilgliceróis de óleo de dendê interesterificado com NaK e suas frações.



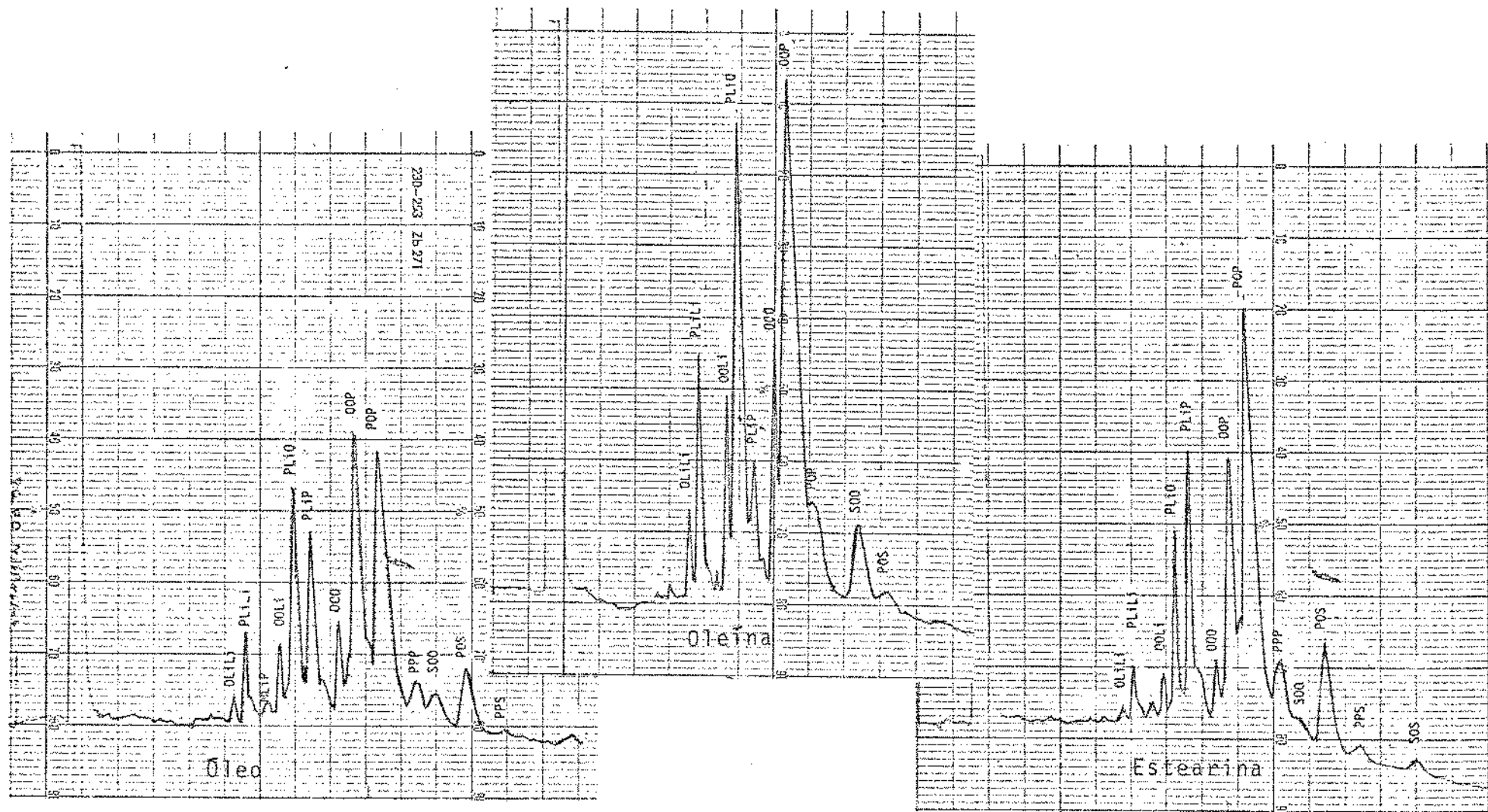


FIG.9 - Cromatogramas (CLAE) dos triacilgliceróis de óleo de dendê original e de suas frações.





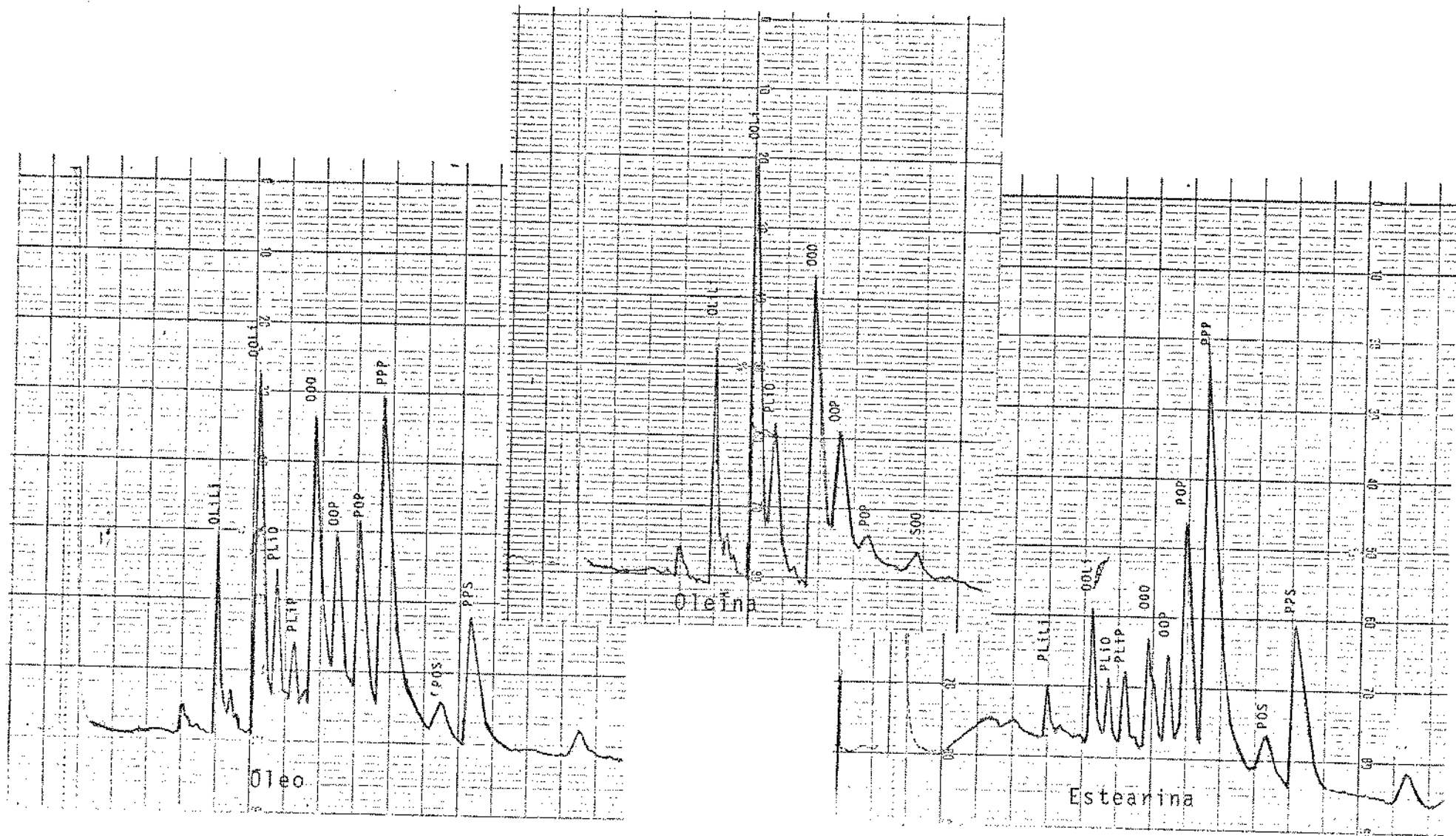


FIG. 11 - Cromatogramas (CLAE) dos triacilgliceróis de óleo de dendê interesterificado com NaK e de suas frações.

MASS SPECTRUM  
07/05/93 11:47:00 + 5:57  
SAMPLE: LAGO TO PO IN K LIQ C.I.METHANE  
#123 TO #158 SUMMED

DATA: RL9 #139  
CALI: CALHWA #464

BASE M/E: 604  
RIC: 4033650.

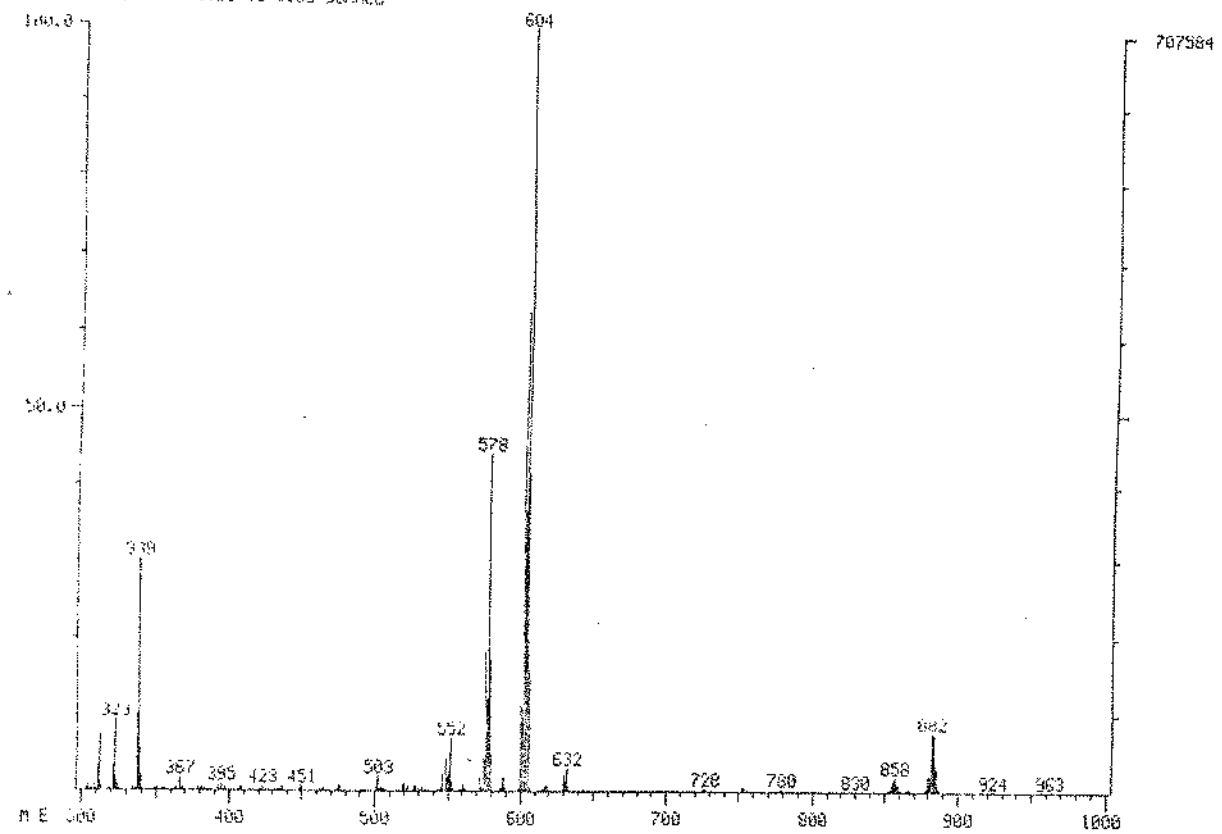


FIG. 12 - Espectrograma de massa típico dos triacilgliceróis.

## VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AITZETMULLER, K. Recent progress in the high performance liquid chromatography of lipids. Prog. Lipid Res., Elmsford, 21 : 171-193, 1982.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Official and tentative methods, Champaign, Ill., 1975. a) Método Cd 3a-63; b) Método Cd 8-53; c) Método Ca 1-25; d) Método 6a-4a; e) Método Cd 11-57, f) Método Cd 13-60.

AMES, G.R.; RAYMOND, W.D. & WARD, F.B. The bleachability of Nigerian palm oil. J. Sci. Food Agric., Londres, 11 (4) : 194-202, 1960.

AMES, S.R. Determination of vitamin E in foods and feeds - a collaborative study. J. Am. Off. Assoc. Chem., Washington, 54 (1): 1-12, 1971.

ARGOUD, S. L'insaponifiable de l'huile de palme. Oleagineux, Paris, 9 (10): 717-723, 1954.

- BACH, A. & METAIS, P. Valeur nutritionnelle de l'huile de palme et de l'huile de palmiste. Rev. Fr. Corps Gras, Paris, 22 (7): 367-371, 1975.
- BALTES, J. L'huile de palme: technologie et utilisations. II. Rev. Fr. Corps Gras, Paris, 22 (6): 305-311, 1975.
- BARBER, M.; MERREN, T.O. & KELLY, W. The mass spectrometry of large molecules. I. The triglycerides of straight chain fatty acids. Tetrahedron Letters, Elmsford, (18): 1063-1067, 1964.
- BEK-NIELSEN, B. Quality preservation and testing of Malaysian palm oil from fresh fruit bunches to the oil refinery. Oleagineux, Paris, 32 (10): 437-441, 1977.
- BEK-NIELSEN, B. Production of palm oil in relation to quality. The Planter, Kuala Lumpur, 55 (642): 452-466, 1979.
- BERGER, K.G. Uses of palm oil in the food industry. Chem. & Ind., Londres, (11): 910-913, 1975.
- BERGER, K.G. Some theoretical and practical aspects of fractionation of palm oil. Oil Palm News, Londres, (22) : 10-18, 1977.
- BERGER, K.G.; SIEW, W.L. & OH, F.C.H. Factors affecting slip point of palm oil products. J. Am. Oil Chem. Soc., Champaign, 59 (5): 244-249, 1982.

- BIRMINGHAM, Jr., J.F. Making clean liquid sodium-potassium alloy. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., Washington, 7 : 53, 1935.
- BLAAK, G. & ESCOBAR, R. A cheap, cold, counter-current oil extraction method for large scale oil palm mesocarp analysis using regular grade petrol. Oil Palm News, Londres, (22) : 8-9, 1977.
- BLIGH, E.G. & DYER, W.J. A rapid method of total lipid extraction and purification. Can. J. Biochem. Physiol., Ottawa, 37 : 911-917, 1959.
- BROCKERHOFF, H. & YUKORWSKY, M. Stereospecific analyses of vegetable fats. J. Lip. Res., Bethesda, 7 (1): 62-64, 1966.
- BRUBACHER, G. The determination of vitamins and carotenoids in fats. In: BOEKENOOGEN, H.A. Analysis and characterization of oils, fats and fat products. V.2, Intersc. Publ., Londres, 1968, p. 681.
- CARDOSO, A.M. Contribuição ao estudo do dendê no Brasil: sua industrialização na Bahia. Rev. Bras. Quim., São Paulo, 33 (196): 232-238, 1952.
- CHAPPAS, L.C.; TINKER, P.B.H. & ZIBOH, C.O. The determination of oil content of oil palm fruit. J. Western African Inst. Oil Palm Res., Benin, 2 (7): 230-236, 1957.
- CHOBANOV, D.G. & YOPALOVA, M.R. Alterations in glyceride composition during directed interestification of lard. J. Am. Oil Chem. Soc., 56 (5): 581-4, 1979.

- CLEGG, A.G. Composition and related nutrition and organoleptic aspects of palm oil. J. Am. Oil Chem. Soc., Champaign, 50(8): 321-23, 1973.
- COCKS, L.V. & VAN REDE, C. Laboratory Handbook for Oil and Fat Analysis. Londres, Acad. Press, 1966, 404p.
- COENEN, J.W.E. Fractionnement et interestérification des corps gras dans la perspective du marché mondial des matières premières et des produits finis. II- Interesterification. Rev. Fr. Corps Gras, Paris, 21 (7): 403-413, 1974.
- COMISSÃO NACIONAL DE NORMAS E PADRÕES PARA ALIMENTOS. Resolução N. 22/77. Ministério da Saúde, VI-142-VI-149, 1977.
- CORLEY, R.H.V. Palm oil composition and oil palm breeding. The Planter, Kuala Lumpur, 55 (642): 467-478, 1979.
- CORNELIUS, J.A. The assessment of palm oil quality. Oil Palm News, Londres, 13 : 1-4, 1972.
- CORNELIUS, J.A. Palm oil and palm kernel oil. Prog. Chem. Fats Other Lipids, Elmsford, 15: 5-27, 1977.
- CORNELIUS, J.A. International standards for palm oil. J. Am. Oil Chem. Soc., Champaign, 54 (12): 943A-948A, 1977.
- CROSS, C.F. & JACOBS, J.M. A new method for the preparation of alkali glyceroxides. J. Soc. Chem. Ind., Londres, 45: 320T-321T, 1926.

- D'ALONZO, R.P.; KOZAREK, W.J. & WHARTON, H.W. Analysis of processed soy oil by gas chromatography. J. Am. Oil Chem. Soc., Champaign, 58 (3): 215-219, 1981.
- D'ALONZO, R.P.; KOZAREK, W.J. & WADE, R.L. Glyceride composition of processed fats and oils as determined by glass capillary gas chromatography. J. Am. Oil Chem. Soc., Champaign, 59 (7): 292-295, 1982.
- DAUN, H. & CHANG, S.S. Fate of carotenoids during palm oil processing. Trabalho apresentado no 68 th Annual Meeting da AOCS, N.York, Maio, 8-12, 1977. 28 p.
- DAVIS, J.B.; ROBINSON, J.M; SILVA, N.K. & BARRANCO, A. Studies on an alleged toxic hazard of heat-bleached palm oil. J. Food Technol., 14 (3): 253-263, 1979.
- DEFFENSE, A. Application de la chromatographie liquide haute performance à l'analyse des triglycerides des graisses végétales et animales et de leurs fractions obtenues par cristallisation fractionnée. Rev. Fr. Corps Gras, Paris, 31 (3): 123-129, 1984.
- DEROANNE, C.; WATHELET, J.P. & SEVERIN, M. Étude de la structure des triglycérides de l'huile de palme fractionnée. I. mise au point d'une méthode d'analyse des triglycérides des fractions solide et liquide de l'huile de palme. Rev. Fr. Corps Gras, Paris, 22 (11-12): 599-604, 1975.

DEROANNE, C.; WATHELET, J.P. & SEVERIN, M. Étude de la structure des triglycérides de l'huile de palme fractionnée. II. Évolution de la cristallisation des triglycérides lors du refroidissement de l'huile de palme en vue de son fractionnement par le procédé Tirtiaux. Rev. Fr. Corps Gras, Paris, 23 (1): 27-32, 1976.

DESASSIS, A. La détermination de la teneur en huile de la pulpe de fruit d'Elaeis guineensis. Oleagineux, Paris, 10 (9) : 823-827, 1955.

DUNMIRE, R.P. Palm oil-its utilization in the steel industry. Iron Steel Eng., Pittsburgh, 20: 55-64, 1943. Cf. CA 37 : 1686<sup>1</sup>.

ECKEY, E.W. Directed interesterification in glycerides. Ind.Eng. Chem., Washington, 40 (7): 1183-1190, 1948.

EL-HAMDY, A.H. & PERKINS, E.G. High performance reversed-phase chromatography of natural triglyceride mixtures. J. Am. Oil Chem. Soc., Champaign, 58 (1): 49-53, 1981.

FAULKNER, H.; BONFAND, A. & NAUDET, M. Structures glycéridiques et insaponifiables comparées de diverses huiles de palme. Marseille, 1976. Proceedings of the 13th World Congress of the ISF-International Society for Fat Research, 19-24.

FICKENDEY, E. & BLOMENDAAL, H.M. "Ölpalme", Hamburgo, Walter Baugert, 1929, 97p. Cf. Raymond (1961).



FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS.

Recommended international standard for palm and palm kernel oils. Rome, FAO, Codex Alimentarius Commission, Alinorm 76/19: 21-25, 1976.

FRIEDEL, M.C. Sur des matières grasses trouvées dans les tombes égyptiennes d'Abydos. C.R.Acad.Sci., Paris, 124 : 648-653, 1897.

GERARD, P.; RENAULT, P. & CHAILLARD, H. Critères et normes de maturité pour la récolte des régimes de palmier à huile. Oleagineux, Paris, 23 (5): 299-301, 1968.

GROB, K., Jr.; NUEKOM, H.P. & BATTAGLIA, R. Triglyceride analysis with glass capillary gas chromatography. J. Am. Oil Chem. Soc., Champaign, 57 (9): 282-286, 1980.

GRUN, A. German Patent 402, 121 (Set. 1920).

HARTLEY, C.W.S. The oil palm. Longman, 2.ed., Londres, (Tropical Agriculture Series), 1977, 806p.

HARTMAN, L. & ESTEVES, W. Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais. Série Tecnologia Industrial, v.13. Campinas, Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia, 1982, 170p., il.

HARTMAN, L. & LAGO, REGINA C.A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. Lab. Practice, Londres, 22: 475-76, 1973.

- HARTMAN, L. & LAGO, REGINA C.A. A modification of the Wesson method for the determination of refining loss in oils & fats. Lab. Practice, Londres, 17: 209-211, 1968.
- HILDITCH, T.P. & WILLIAMS, P.N. The Chemical Constitution of Natural Fats, 4 ed., Londres, Chapman & Hall, 1964, 745p.
- HITES, R.A. Quantitative analysis of triglyceride mixtures by mass spectrometry. Anal. Chem., Washington, 42 (14): 1736 - 1740, 1970.
- HITES, R.A. Mass spectrometry of triglycerides. Methods Enzymol., 35, Parte B, 348-59, 1975.
- HUSTEDT, H.H. Interesterification of edible oils. J. Am. Oil Chem. Soc., Champaign, 53 (6): 390-392, 1976.
- INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives. Oxford, 6. ed., Pergamon Press Ltd., 1982.
- ITOH, T.; TAMURA, F. & MATSUMOTO, T. Sterol composition of 19 vegetable oils. J. Am. Oil Chem. Soc., Champaign, 50 (8) : 122-125, 1973.
- ITOH, T.; TAMURA, T. & MATSUMOTO, T. Methylsterol composition of 19 vegetable oils. J. Am. Oil Chem. Soc., Champaign, 50 (8): 300-303, 1973.

- JACOBSBERG, B. The influence of milling and storage conditions on the bleachability and keepability of palm oil. In: ISP Symposium on Palm oil Quality and Marketing, Kuala Lumpur, 106-130, 1969.
- JACOBSBERG, B. Palm oil characteristics and quality. Kuala Lumpur, 1974. Proceedings of 1st MARDI Workshop on Oil Palm Technology, 48-68.
- JACOBSBERG, B. Characteristics of Malaysian palm oil. Oleagineux, Paris, 30 (6): 271-276, 1975.
- JACOBSBERG, B.; DELDIME, P. & GAPOR, A. Tocopherols and tocotrienols in palm oil: considerations on their role as anti-oxidants and practical determination. Oleagineux, Paris, 33 (5): 239-247, 1978.
- JACOBSBERG, B. & HO, O.C. Studies in palm oil crystallization. J. Am. Oil Chem. Soc., Champaign, 53 (10): 609-617, 1976.
- JACOBSBERG, B. & JACQMAIN, D. Palm oil quality appreciation and forecast of stability of crude palm oil during transport and storage. Oleagineux, Paris, 28 (1): 25-32, 1973.
- JENSEN, G.W. Improved separation of triglycerides at low temperatures by reversed-phase liquid chromatography. Chrom., Elmsford, 13 (228): 407-411, 1981.

- JOHANSSON, G. Quality of palm oil. Chem. & Ind., Londres, 1(11) : 902-909, 1975.
- JONES, L.H. Novel palm oils from cloned palms. J. Am. Oil Chem. Soc., Champaign, 61 (11): 1718-19, 1984.
- JURRIENS, G. & KROESEN, A.C.J. Determination of glyceride composition of several solid and liquid fats. J. Am. Oil Chem. Soc., Champaign, 42 (1): 9-14, 1965.
- KAUFMANN, H.P. & WESSELS, H. Die Struktur der Triglyceride : Theorien und Bestimmungsmethoden. Fette - Seifen - Anstrichm., Berlin, 66: 13-21, 1964.
- KOPIER, C. Dendê pode ter produção maior. Jornal do Brasil, Rio de Janeiro, 4 dez. 1984. 2 cad. p. 22.
- KUKSIS, A. In: Lipid Chromatographic Analysis, G.V. Marinetti Ed., Marcel Dekker, New York, NY, 1976.
- LITCHFIELD, C.; HARLOW, R.D. & REISER, R. Quantitative gas-liquid chromatography of triglycerides. J. Am. Oil Chem. Soc., Champaign, 42 (10): 849-857, 1965.
- LONCIN, M. Influence des glycérides partiels sur la plasticité des matières grasses. Cas particulier de l'huile de palme. Oleagineux, Paris, 13 (1): 33-37, 1958.

LONCIN, M. Palmöl. Fette-Seifen-Anstrichm., Berlin, 76 (3) : 104-112, 1974.

LONCIN, M. Séparation des pigments caroténoïdes de l'huile de palme. Oleagineux, Paris, 30 (2): 77-80, 1975.

LONCIN, M.; JACOBSBERG, B. & EVRARD, G. Palm oil, a major tropical product. In: Zaire Palm, Tropical Products Sales, Brussels, Unilever House. 1970.

LOURY, M. & BECKER, Y. Development de l'acidité de l'huile de palme. Bull. Mat. Grasses Inst. Colon. Marseille, Marseille, 29: 5-13, 1945. In: C.A. 39: 3446<sup>8</sup>.

LOURY, M. & MAX, J. Préparation en laboratoire des acides gras de l'huile de palme par l'hydrolyse enzymatique. Oleagineux, Paris, 1 (1): 24-27, 1946.

MAIA, A. DE S. Características do dendezeiro subespontâneo da Bahia. Cruz das Almas, Instituto de Pesquisa e Experimentação do Leste, 1972. (Comunicado Técnico do IPEAL, 57(8)).

MACFARLANE, N.; SWETMAN, T. & CORNELIUS, J.A. Analysis of meso carp and kernel oils from the American oil palm and F<sub>1</sub> hybrids with the West African oil palm. J.Sci.Food Agric., Londres, 26 (9): 1293-1298, 1975.

MARTINENGGHI, G.B. Estudo para o aproveitamento de óleo de arroz ácido do comércio. Rio de Janeiro, M.A./Instituto de Óleos, 1958, (Boletim do I.O. 17: 17-102).

- MAXWELL, R.J. & SCHWARTZ, D.P. A rapid procedure for measuring the unsaponifiable matter from animal, marine, and plant oils. J. Am. Oil Chem. Soc., Champaign, 56 (6): 634-636, 1979.
- MERRITT JR., C.; VADJI, M.; KAYSER, S.G.; HALLIDAY, J. W. & BAZINET, M.L. Validation of computational methods for triglyceride composition of fats and oils by liquid chromatography and mass spectrometry. J. Am. Oil Chem. Soc., Champaign, 59 (10): 422-432, 1982.
- MUELLER-MULOT, W. Analyse des carotènes dans les huiles de palme brutes. Rev. Fr. Corps Gras, Paris, 22 (3): 131-136, 1975.
- MURATA, T. & TAKAHASHI, S.. Analysis of triglyceride mixtures by gas chromatography-mass spectrometry. Anal. Chem., Washington, 45 (11): 1816-1823, 1973.
- NASCIMENTO, J.C.; SILVA, E.B.DA; OOI, S.C.; MAIA, A. DE SOUZA, & MULLER, V.A. First Brazilian National Oil Palm Research Programme. Trabalho apresentado in: "The oil palm in agriculture in the eighties", Kuala Lumpur, 9p. 1981.
- NG, B.H.; CORLEY, R.H.V. & CLEGG, A.J. Variation in the fatty composition of palm oil. Oleagineux, Paris, 31(1):1-8, 1976.
- OIL WORLD. ISTA MIELKE GmbH. Hamburgo. setembro, 30. 1983.
- OKIY, D.A. Interaction of triglycerides and diglycerides of palm oil. Oleagineux, Paris, 33 (12): 625-628, 1978.

- OOI, S.C.; NASCIMENTO, J.C. & DA SILVA, E.B. The oil palm industry in Brazil - Current status and future potential. In : "The oil palm in agriculture in the eighties", Kuala Lumpur, 24p., 1981.
- PARANJOTHY, K. & RAO, V. An introduction to the oil palm. PORIM Bull. Palm Oil Res. Inst. Malaysia (11). 9-18, 1984.
- PARRIS, N.A. Non-aqueous reversed-phase chromatography of glycerides using infrared detection. J. Chrom., Amsterdam, 149: 615-624, 1978.
- PARRIS, N.A. Non - aqueous reversed-phase liquid chromatography. A neglected approach to the analysis of low polarity samples. J. Chrom.., Amsterdam, 157: 161-170, 1978.
- PAYNE-WAHL, K.; PLATTNER, R.D. & SPENCER, C.F. Separation of tetra-, penta- and hexaacyl triglycerides by HPLC. Lipids, Champaign, 14 (7):601-605, 1979.
- PECHNIK, E. & RIBEIRO GUIMARÃES, L. Alguns representantes do reino vegetal portadores de elevado potencial provitamínico A. Arq. Bras. Nutr., Rio de Janeiro, 13, : 9-19, 1957.
- PEI, P.T-S.; HENLY, R. & RAMACHANDRAN, S. New applications of high pressure reversed-phase liquid chromatography in lipids. Lipids, Champaign, 10 (3): 152-156, 1975.

- PERKINS, E.G.; MCCARTHY, T.P. & O'BRIEN, M.A. & KUMMEROW, F. A.  
The application of packed column gas chromatographic analysis  
to the determination of trans unsaturation. J. Am. Oil Chem.  
Soc., Champaign, 54 (7): 279-81, 1977.
- PETERSSON, B.; PODLAHA, O. & TOREGARD, B. HPLC separation of na  
tural oil triglycerides into fractions with the same carbon  
number and numbers of double bonds. J. Am. Oil Chem. Soc.,  
Champaign, 58 (11): 1005-1009, 1981.
- PLATTNER, R.D.; SPENCER, G. F. & KLEIMAN, R. Triglyceride sepa  
ration by reverse phase high performance liquid chromatoгра  
phy. J. Am. Oil Chem. Soc., Champaign, 54 (11): 511-515,  
1977.
- PRITCHARD, J. L. R. Refining of palm oil. Chem. & Ind., Londres,  
1 (11): 899-902, 1975.
- RAYMOND, W.D. The palm oil industry. Trop. Sci., Londres, 3 (2):  
69-89, 1961.
- ROEHM, J.N. & PRIVETT, O.S. Changes in the structure of soybean  
triglycerides during maturation. Lipids, Champaign, 5 (3) :  
353-358, 1970.
- ROSENFELD, M. Notizen über Natrium. Ber., Berlin, 24: 1658-1660,  
1891.



- ROST, H.E. Untersuchungen über die gerichtete Umesterung von Palmöl. Fette-Seifen-Anstrichm., Berlin, 62 (11): 1078-1082, 1960.
- ROWAN, C.M. & RUTHS, D.W. Palm oil steam refining techniques, operating responses and economics. Oleagineux, Paris, 30 (10): 423-428, 1975.
- RYHAGE, R. & STENHAGEN, E. Mass spectrometry in lipid research, J. Lipid Res., Bethesda, 1 (3): 361-390, 1960.
- SAVIN, G. Atividades da Missão de Cooperação Técnica I.O./I.R. H.O., 1961-1969. Relatório, 12p. Arquivo do Departamento de Tecnologia de Óleos Vegetais do CTAA.
- SERRUYA, H; BENTES, M.H.S.; SIMÕES, J.C.; LOBATO, J.E.; MULLER, A.H. & ROCHA FILHO, G.N. Análise dos óleos dos frutos de 3 palmáceas da região amazônica. An. Assoc. Bras. Quim., Rio de Janeiro, 31 (1,2): 93-96, 1980.
- SHERWIN, E.R. Anti-oxidants for vegetable oils. J. Am. Oil Chem. Soc., Champaign, 53 (6): 430-436, 1975,
- SINSEL, J.A.; LARUE, B.M. & MCGRAW, L.D. High-pressure liquid chromatographic analysis of glyceride - based lubricants. Anal. Chem. Washington, 47 : 1987-1992, 1975.

- SREENIVASAN, B. Interesterification of fats. J. Am. Oil Chem. Soc., Champaign, 55 (11): 796-805, 1978.
- STAHL, E. Thin-layer chromatography. A laboratory handbook. Academic Press, New York, 1969.
- TAN, B.K.; HAMILTON, R.J. & BERGER, K.G. Glyceride analysis of palm oil after solvent fractionation. J. Am. Oil Chem. Soc., Champaign, 58 (1): 1-5, 1981.
- TANGO, J.S.; LACAZ, P.A.A.; DOS SANTOS, L.C.; TURATTI, J.M.; SILVA, M.T.; DE FIGUEIREDO, I.B.; MANTOVANI, D.M.B. & DE CAMPOS, S.D.S. Características físicas e químicas do óleo de dendê. Campinas, Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1981. (Boletim do ITAL, 18(4): 509-542).
- TIMMS, R. Physical properties of oils and mixtures of oils. Conferência proferida na World Conference on processing of palm, palm kernel and coconut oils. Kuala Lumpur, 11-16 de novembro, 1984.
- TOMBS, M.P. & STUBBS, J.M. The absence of endogenous lipase from oil palm mesocarp. J. Sci. Food Agric., Londres, 33 (9): 892-897, 1982.
- UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. Foreign Agricultural Service, March, 1984. In: J. Am. Oil Chem. Soc., Champaign, 61 (5): 847-855, 1984.

- VANDER WAL, R.J. Calculation of the distribution of the saturated and unsaturated acyl groups in fats, from pancreatic lipase hydrolysis data. J. Am. Oil Chem. Soc., Champaign, 37 (1): 18-20, 1960.
- VANDERWEYEN, R.; ROSSIGNOL, J. & MICLOTTE, H. Considérations sur les teneurs en eau et en huile de la pulpe des fruits d' Elaeis. C.R. Semaine Agricole de Yangambi, Comm. N. 54, 730-750, 1947.
- VOSSEN, H.A.M. van den. Towards more efficient selection for yield in the oil palm (*E. guineensis*, Jacq.). Ph. D. Thesis, 1974. Cf: WONKYL-APPIAH, 1982.
- VRIES, B. de. Quantitative separations of lipid materials by column chromatography on silica impregnated with silver nitrate. Chem. & Ind., Londres, (6): 1049-1050, 1962.
- VRIES, B. de. Separation of triglycerides by column chromatography on silica impregnated with silver nitrate. J. Am. Oil Chem. Soc., Champaign, 41 (6): 403-406, 1964.
- YEOH, G.H. Progress towards better palm oil test methods. I. A collaborative study of existing test methods by various laboratories. The Planter, Kuala Lumpur, 53 (610): 48-56, 1977.
- YEOH, G.H. A collaborative study of uniform test methods for palm oil. The Planter, Kuala Lumpur, 54: 461-474, 1978.

YONG, M.L. Recent developments in the Malaysian palm oil industry. The Planter, Kuala Lumpur, 53 (610): 26-33, 1977.

YOUNG, C.C. The interpretation of GLC triglyceride data for the determination of cocoa butter equivalents in chocolate: a new approach. J. Am. Oil Chem. Soc., Champaign, 61 (3): 576-581, 1984.

WONKYL-APPIAH, J.B. Comparison of the results of mesocarp oil determination by the direct and indirect methods in the oil palm (*E. guineensis*, Jacq.). Oleagineux, Paris, 37 (12): 589-591, 1982.

WUIDART, W. & GASCON, J.P. Étude de la composition de l'huile d'*Elaeis guineensis* Jacq. Possibilités d'amélioration. Oleagineux, Paris, 30 (10): 401-408, 1975.

## RESUMO

Tendo em vista que a cultura do dendê no Brasil, com o incentivo que vem sendo dado pela EMBRAPA e empresas privadas, oferece perspectivas econômicas promissoras, procurou-se, neste trabalho, estudar alguns aspectos científicos e tecnológicos relativos ao óleo de dendê brasileiro, como contribuição ao futuro desenvolvimento industrial do produto no País.

O trabalho limitou-se ao estudo do óleo da polpa do fruto do dendê, uma vez que este óleo representa cerca de 90% do óleo total fornecido pelo fruto.

Entre os aspectos abordados incluiu-se:

- a determinação do teor de óleo na polpa do fruto;
- o estudo da hidrólise que se processa no óleo por ação enzimática;
- a determinação de características de óleo de dendê, tais como Índices de Acidez, Peróxidos, Iodo, teor de carotenos, ponto de amolecimento e composição em ácidos graxos;
- desacidificação parcial do óleo pela esterificação com glicerol, em presença de estanho metálico como catalisador;
- a interesterificação dirigida do óleo neutralizado, em pre-

sença de diversos catalisadores tais como alcóxidos de sódio, sódio metálico e liga de sódio-potássio, NaK, - o fracionamento, em éter de petróleo, de óleo de dendê bruto, esterificado com glicerol e interesterificado com NaK, para obtenção de oleína e de estearina.

Foi estabelecido, para todos estes produtos, a composição em ácidos graxos, por cromatografia de gás, e a composição triacilglicerólica por cromatografia líquida de alta eficiência e por espectrometria de massa. Os dados assim obtidos foram comparados com dados da literatura e discutidos face à teoria da distribuição estatística 1, 2, 3-casual.

Verificou-se que a polpa danificada do fruto de dendê pode produzir, em uma hora, um óleo com um teor de ácidos graxos livres superior a 50%.

Três amostras de óleo do Pará apresentaram teor de ácidos graxos livres de 3,0-4,9%; Índice de Peróxidos de 0-0,3meq/kg; Índice de Iodo de 50,2-54,6; teor de carotenos de 916 -1127 ppm e ponto de amolecimento de 34,5-36,1°C. As cinco amostras de origem baiana apresentaram teor de agl de 5,4-12,7%; Índice de Peróxidos de 1,0-9,4 meq/kg; Índice de Iodo de 53,0-58,5 ; teor de carotenos de 550-673ppm e ponto de amolecimento de 30,5-36,0°C.

A composição porcentual dos ácidos graxos das amostras paraenses e baianas foi: ácido mirístico 0,57-1,03; ácido palmítico, 39,03-44,27; ácido esteárico, 4,94-5,82; ácido oléico, 38,03-42,51; ácido linoléico, 10,41-13,50.

A desacidificação conduzida pela esterificação com glicerol, em presença de estanho, à temperatura de 220-230°C, reduziu a acidez inicial de 12,7% para 0,7% com simultânea "randomização" parcial, além de branqueamento do óleo.

A liga de sódio-potássio, NaK, revelou-se o catalisador mais eficiente para promover a interesterificação dirigida do óleo de dendê neutralizado.

Nas amostras estudadas foram identificados cerca de 16 triacilgliceróis sendo que, POP, OOP, POLi e PLiP foram os principais componentes no óleo bruto e no óleo esterificado enquanto que no óleo interesterificado PPP, OOLi, OOO e PPS ocorreram em maior proporção.

Não foram observadas diferenças significativas entre a composição dos ácidos graxos de óleos brasileiros e óleos de procedência africana e malásiana. O mesmo se pode dizer quanto à composição triacilglicerólica.

A análise por espectrometria de massa, não forneceu, por limitações experimentais, dados relevantes que pudessem contribuir para complementar a quantificação das amostras feita por CLAE.

A composição triacilglicerólica do óleo esterificado seguiu, até certo ponto, uma distribuição 1, 2, 3-casual. O óleo bruto apresentou uma composição ainda mais distante desta distribuição. O óleo interesterificado não apresentou correlação com a distribuição estatística.

O fracionamento, com solvente, do óleo bruto e do óleo esterificado, produziu oleínas e estearinas com composição coerentemente distinta da dos óleos originais. O óleo interesterificado com NaK forneceu oleína e estearina com características e composição ainda mais definidas. A estearina apresentou-se como um material duro e quebradiço, com ponto de amolecimento de  $55^{\circ}\text{C}$  e Índice de Iodo 25,7 enquanto a oleína, com ponto de amolecimento  $<-8^{\circ}\text{C}$  e Índice de Iodo 96,2 exibiu características

muito satisfatórias para uso como óleo de mesa.



## SUMMARY

The cultivation of the oil palm in Brazil seems to offer, owing to the incentives on the part of EMBRAPA and the private industry, promising economic perspectives. The purpose of the present work was to study certain scientific and technological aspects related to the Brazilian palm oil, as a contribution to its future industrial development.

The investigation was limited to the study of the oil derived from the pulp of the palm fruit, as this oil represents approximately 90% of the total oil in the fruit.

The objectives of the research included:

The determination of the oil content of the fruit pulp;

Study of hydrolysis occurring in the oil due to enzymatic action;

Determination of the characteristics of the palm oil, such as Acid, Peroxides and Iodine values, carotene content, softening point and fatty acid composition;

Partial deacidification of the oil by esterification with glycerol, catalysed by metallic tin;

Directed interesterification of the neutralised oil in the presence of various catalysts such as sodium alkoxides, metallic sodium and sodium-potassium alloy-NaK;

Fractionation in light petroleum solution of crude, esterified and interesterified (NaK) palm oils to obtain olein and stearin.

There was established for all these products the fatty acid composition by gas-liquid chromatography and triacylglycerol composition by HPLC and Mass Spectrometry. The data thus obtained were compared with those found in the literature and discussed according to the 1, 2, 3 -random distribution theory.

It was verified that the pulp of a damaged oil palm fruit can produce after one hour an oil with more than 50% of free fatty acids.

Three samples of the oil from Parā had free fatty acid contents of 3,0-4,9%; Peroxide values of 0-0,3 meq/kg; Iodine values of 50,2-54,6; carotene contents of 916-1127 ppm and softening points of 34,5-36,1<sup>o</sup>C. Five samples from Bahia had f.f.a. contents of 5,4-12,7%; Peroxide values of 1,0-9,4meq/kg; Iodine values of 53,0-58,5; carotene contents of 550-673ppm and softening points of 30,5-36,0<sup>o</sup>C.

The percentual fatty acid composition of the samples from Parā and Bahia was: myristic acid 0,57-1,03; palmitic acid 39,03-44,27; stearic acid 4,94-5,82; oleic acid 38,03-42,51 and linoleic acid 10,41-13,50.

The deacidification carried out by esterification with glycerol at 220-230<sup>o</sup>C, catalysed by metallic tin, reduced the initial acidity of 12,7% to 0,7% with simultaneous randomization and bleaching of the oil.

The sodium-potassium alloy proved to be the most efficient catalyst in promoting directed interesterification of neutralised palm oil.

In the samples under investigation were identified about 16 triacylglycerols, POP, OOP, POLi and PLiP being the main components of the crude and esterified oils, whereas the chief constituents of the interesterified oil were PPP, OOLi, OOO and PPS.

No significant differences in the fatty acid composition was observed between Brazilian, African and Malaysian palm oils. The same applies to the triacylglycerol composition of these oils.

The mass spectrometric analysis did not furnish, owing to experimental limitations, any relevant data that could supplement the quantification effected by HPLC.

The triacylglycerol composition of the esterified oil followed to some extent the 1, 2, 3-random distribution pattern. The crude oil followed this pattern to a lesser extent. The composition of the interesterified oil showed no correlation with the random distribution pattern.

The solvent fractionation of the crude and esterified oils produced oleins and stearins with a composition distinctly different from that of the starting products. The oil interesterified with NaK catalyst yielded olein and stearin with an even more specific composition. The stearin was a hard and brittle product with a softening point of  $55^{\circ}\text{C}$  and an Iodine value of 25,7, whereas the olein with a softening point lower than  $-8^{\circ}\text{C}$  and an Iodine value of 96,2 had the characteristics of a highly satisfactory salad oil.